

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

"HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO DE SARDINHA  
(Sardinella brasiliensis), PARA A  
OBTENÇÃO DE PRODUTOS COMESTÍVEIS.

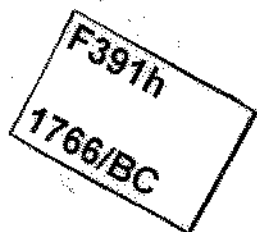
ORIENTADOR:

Prof.Dr.Frederick Carl Strong III

Jorge Cuauhtémoc Fernández Rincón  
Engenheiro Químico Industrial

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos (Área de Pescado).

- 1978 -



AOS MEUS PAIS

AOS MEUS IRMÃOS

À MEMÓRIA DO COLEGA E AMIGO

LÁZARO RIVERO CHACÓN

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

## ÍNDICE

	página
ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMO	x
SUMMARY	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Processamento de Sardinha e Obtenção do Óleo.	5
2.1.1. Produtos Enlatados.	5
2.1.2. Concentrado Proteico.	5
2.1.3. Fabricação de Farinha e Óleo de Pescado.	6
2.1.4. Processamento do Óleo Cru (Refinação).	7
2.2. Características do Óleo de Pescado.	8
2.2.1. Triglicerídeos e Ácidos Graxos.	8
2.2.2. Tipos de Ácidos Graxos encontrados nos Óleos Marinhos.	10
2.2.3. Outros Lipídeos no Óleo de Pescado.	12
2.2.4. Reações Gerais de Deterioração do Óleo de Pescado.	13
2.3. Utilização do Óleo de Pescado.	16
2.3.1. Uso do Óleo de Pescado em Produtos Industriais.	16

	página
2.3.2. Uso do Óleo de Pescado em Produtos Comestíveis.	19
2.4. Hidrogenação.	20
2.4.1. Hidrogenação de Óleos Vegetais.	24
2.4.2. Hidrogenação do Óleo de Pescado.	25
3. MATERIAL E MÉTODOS.	27
3.1. Matéria Prima.	27
3.2. Refinação do Óleo de Pescado.	27
3.3. Análises Gerais.	29
3.3.1. Determinações Químicas e Físicas na Matéria Prima e Durante a Re- finação.	29
3.3.2. Determinação da Composição de Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa.	29
3.3.3. Determinação de Isômeros "trans".	32
3.3.4. Determinação de Ligações Dienóicas Conjugadas.	33
3.4. Catalizadores.	33
3.4.1. Catalizador de Cromito de Cobre Cr-CrO.	33
3.4.2. Catalizador de Cu-Ba-CrO.	33
3.4.3. Catalizador de CuO.	34
3.4.4. Catalizador de Níquel.	35
3.5. Hidrogenação.	35
3.5.1. Descrição da Autoclave.	35
3.5.2. Hidrogenação com Catalizadores de Cobre.	35

	página
3.5.3. Hidrogenação com Catalizador de Níquel.	36
3.5.4. Metodologia Prática de Hidrogenação.	36
3.6. Processamento Após Hidrogenação.	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	38
4.1. Matéria Prima.	38
4.2. Refinação.	38
4.3. Hidrogenação com Catalizadores de Cobre.	39
4.4. Hidrogenação com Catalizador de Níquel.	40
5. CONCLUSÕES.	61
6. BIBLIOGRAFIA.	63

## ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA 1. Determinações Químicas e Físicas na Matéria Prima Durante a Refinação do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ).	45
TABELA 2. Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), na Matéria Prima e nos Diferentes Estágios de Refinação por Cromatografia Gasosa.	46
TABELA 3. Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), Hidrogenado com Catalizadores de Cobre à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 150°C e Pressão de 3 kg/cm <sup>2</sup> , Durante 5 Horas.	47
TABELA 4. Mudanças na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm <sup>2</sup> .	48
TABELA 5. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm <sup>2</sup> .	49

TABELA 6. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 0,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

## ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1. Mudança na Composição de Ácidos Graxos Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha, ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), com Catalizador de Cu-CrO em 1,0% de Concentração.	51
FIGURA 2. Diminuição do Índice de Iodo do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), Durante a Hidrogenação com Catalizadores de Cobre.	51
FIGURA 3. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm <sup>2</sup> .	52
FIGURA 4. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha ( <u>Sardinella brasiliensis</u> ), com Catlizador de Níquel à Concentração de 1,5% à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm <sup>2</sup> .	52



- FIGURA 5. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 53
- FIGURA 6. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 53
- FIGURA 7. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 0,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 54
- FIGURA 8. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel à Concentração de 0,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 54
- FIGURA 9. Variação no Teor de Ácidos Graxos Saturados do Óleo de Sardinha (Sardinella 55

brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

- FIGURA 10. Variação no Teor de Ácidos Graxos Insaturados Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 56
- FIGURA 11. Variação no Teor de Ácidos Graxos Poli-insaturados Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 57
- FIGURA 12. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>. 58
- FIGURA 13. Variação no Teor de Isômeros "trans" - 59

Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

FIGURA 14. Variação no Teor de Ácido Dienóico Conjugado, Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis), com Catalizador de Níquel às Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

60

## RESUMO

Óleo de sardinha (Sardinella brasiliensis) obtido de uma captura do fim do verão no litoral do Estado de São Paulo, foi refinado e hidrogenado com catalizadores de cobre preparados no laboratório (Cu-CrO, Cu-Ba-CrO e CuO-em-silica gel), e com catalizador de níquel comercial.

Foram realizadas hidrogenações completas com 1,0% de catalizadores de cobre a 150°C e com 0,5, 1,0 e 1,5% de catalizador de níquel a 180°C à pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup> em ambos os casos. A agitação se fez em forma vertical por acionamento magnético e pela introdução do próprio hidrogênio pela parte inferior da autoclave.

As características químicas e físicas foram determinadas no óleo cru e nas diversas etapas do processamento de refinação. Durante a hidrogenação, as mudanças na composição em ácidos graxos foi acompanhada por cromatografia gasosa e pelas determinações do teor de isômeros "trans" e de ligações dienóicas conjugadas.

Os resultados obtidos na hidrogenação com catalizadores de cobre mostraram uma seletividade notável sobre o ácido C20:5, em-

bora a eficiência de hidrogenação tenha sido baixa. A máxima redução no valor do índice de iodo foi de 23,4 unidades em 5 horas com o catalizador de Cu-Ba-CrO.

Os resultados obtidos na hidrogenação com catalizador de níquel foram satisfatórios desde que a diminuição no valor do índice de iodo foi maior de 100 unidades em 3 horas de reação.

A influência da concentração do catalizador de níquel se aprecia em que a maior concentração provoca a produção de ácidos graxos saturados (1,2 e 3 duplas ligações), em maior quantidade, considerando estes como produtos intermediários da reação.

O teor de isômeros "trans" nos primeiros 120 minutos da hidrogenação, sofre um aumento em função direta da concentração do catalizador, atingindo um valor máximo nesse ponto, para posteriormente diminuir, conforme os ácidos graxos insaturados se transformam em saturados.

O efeito da hidrogenação sobre a estabilidade do óleo de sardinha é confirmado pela diminuição no teor de ácido dienóico conjugado, desde que a diminuição foi de 60% após 120 minutos da reação.

As condições de operação na hidrogenação com catalizador de níquel estabelecidas neste trabalho são recomendadas. A concentração do catalizador deverá ser determinada em função do grau de poli-insaturação do óleo de pescado que queira se processar e do tipo do produto final desejado.

## SUMMARY

Sardine oil (Sardinella brasiliensis) from late summer fishing off the São Paulo coast, was refined and hydrogenated with laboratory prepared copper catalysts, (Cu-CrO, Cu-Ba-CrO and CuO-on-silica gel) and commercial nickel catalyst.

Hydrogenations were carried out with 1.0% copper catalysts at 150°C and with 0.5, 1.0 and 1.5% nickel catalyst at 180°C. Vessel pressure was 3kg/cm<sup>2</sup> for both. Agitation was provided by vertical magnetic stirring and by hydrogen bubbling into the oil.

Physical and chemical characteristics were determined in the crude sardine oil and through the refining process. During hydrogenation, changes in fatty acid composition were followed by gas-liquid chromatography and "trans" isomers and conjugated diene linkages were determined.

The results obtained indicated that hydrogenation with copper catalysts has remarkable selectivity for the polyunsaturated C20:5 fatty acid but activity was insufficient. The maximum

reduction of the iodine value was 23.1 units after 5 hours with Cu-Ba-CrO catalyst.

Results obtained with nickel catalyst hydrogenation were satisfactory since iodine value drop was more than 100 units in 3 hours of reaction.

The effect of the nickel catalyst concentration of 1.5% produced a major production of unsaturated fatty acids (with 1, 2 and 3 diene linkages), from the polyunsaturated ones, in this case considering them as intermediate products of the reaction.

The "trans" isomers content in the first 120 minutes of the reaction is proportional to the catalyst concentration, having a maximum value of this time. After that, "trans" isomers content shows a reduction in order of the transformation of unsaturated to saturated fatty acids formation.

Hydrogenation effect on the sardine oil stability is evident since conjugated diene linkages content reduces to 60% after 120 minutes of the reaction.

Reaction conditions established in this work with nickel catalyst



are recommended. However, catalyst concentration has to be selected to be appropriate for the degree of polyunsaturation of the fish oil and for the type of final product desired.

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que a humanidade vem enfrentando, é o de se proporcionar uma alimentação adequada para uma população tão numerosa e em tão rápido aumento. Evidentemente, a situação não é uniforme nas diferentes regiões do mundo; por um lado, os países desenvolvidos, onde vive apenas uma terça parte da população, têm alimentos suficientes, enquanto que nos outros dois terços da população, enormes núcleos sociais sofrem múltiplas carências, com sérias consequências de saúde e economia. Não só por esta última razão a alimentação é importante, senão porque é uma das bases fundamentais da capacidade, saúde e bem estar da população. A estreita relação entre alimentação e desenvolvimento sócio-econômico, pode ser explicada por meio de vários trabalhos de pesquisa que estabelecem o seguinte mecanismo: a subnutrição crônica das classes sociais menos favorecidas, estimula o subdesenvolvimento sócio-econômico ao provocar uma limitação da atividade física e mental, quer dizer, da eficiência e da produtividade, o que diminui a produção e a renda, ao mesmo tempo condiciona a capacidade para consumir uma dieta adequada; desta forma se provoca um círculo vicioso, voltando a subnutrição crônica, (1,2).

Atendendo às exigências de alimentação, o homem tem-se voltado aos recursos marinhos, desde que apareceu na face da Terra. Atualmente, a indústria pesqueira é um fator de grande importância dentro das atividades produtivas e principalmente por fornecer alimentos diversos de alta qualidade nutricional e propriedades particulares.

Uma classificação geral da atividade da indústria da pesca pode ser a seguinte: produtos secos-salgados, congelados, enlatados, concentrados proteicos e farinha e óleo de pescado. Em todas as formas de processamento de produtos marinhos, da limpeza e filetagem, tem-se desperdícios que são encaminhados - normalmente à fabricação de farinha e óleo de pescado, no entanto, para a elaboração de farinha e óleo de pescado utiliza-se frequentemente alguma espécie em forma integral, adicionando-se tais resíduos. Tudo isso traz como consequência uma grande importância do processamento de farinha e óleo de pescado, para complementar o aproveitamento integral das capturas.

A utilidade da farinha está na alimentação animal em rações preparadas, enquanto que o óleo é utilizado pelas indústrias de tintas, vernizes, flotação de minerais, cura de concreto e outras de menor importância.

Recentes trabalhos de pesquisa na área de nutrição vem demonstrar que o óleo de pescado, além de proporcionar ácidos graxos essenciais ao organismo humano, tem a particularidade de diminuir o teor de colesterol no sangue. A potencial utilização dos óleos marinhos na indústria alimentar vem representar um desafio a tecnologia, (3-9).

No Brasil no ano de 1974, a captura de sardinha foi de 200.000 toneladas, e o produto enlatado 147.000 toneladas, quer dizer, o 73,5% da captura total, para dar 350 milhões de latas. Na formulação do produto, os 30% em média correspondem ao óleo vegetal adicionado, o que representa 44.100 toneladas para a produção e captura do ano 1974.

Segundo a SUDEPE, o aproveitamento dos desperdícios dos processos de enlatado, filetagem e salga, assim como a utilização de outras espécies de baixo valor comercial, tem-se uma produção de 26.258,4 toneladas de farinha e 1.942,949 litros, (1.787,0 toneladas) de óleo, (1974). Além de ter-se um consumo total desta produção, tanto de farinha como de óleo, deve salientar-se que a importação de óleo no ano de 1974 foi de 1.024,5 toneladas, o que evidencia o grande mercado interno, ainda não abastecido pela produção nacional, do que tem-se um consumo total em

1974, de 2.811,9 toneladas de óleo. É importante dizer, que as aplicações são exclusivamente industriais. Portanto, deve considerar-se a utilização potencial do óleo de pescado na elaboração de produtos para o consumo humano, por meio de transformações físico-químicas como será tratado no presente trabalho.

Outro fato é o de que a produção de farinha de pescado e óleo, somente representam 5,3% e 12,6% da capacidade instalada, respectivamente (10), o que significa uma produção potencial considerável.

Desta maneira, atendendo a finalidade da Tecnologia de Alimentos, de proporcionar os produtos indispensáveis a dieta humana, de valor nutricional e de características economicamente viáveis, o objetivo do presente trabalho é fornecer a base técnica para o aproveitamento do óleo de pescado para o consumo humano, utilizando como matéria prima Óleo de Sardinha (Sardinella brasilensis).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Processamento da Sardinha e Obtenção do Óleo.

#### 2.1.1. Produtos Enlatados.

A indústria da pesca desenvolveu os produtos enlatados, devido as vantagens que este tipo de preservação oferece no que se refere a vida de prateleira, economia e facilidade na sua distribuição, dando também impulso a variedade de apresentações comerciais, sendo as principais em óleo (vegetal) ou em molho de tomate, embora existam formulações a mostarda, ao suco de limão e outras também de ótima qualidade. Durante o processamento da sardinha para a elaboração de produtos enlatados, ocorre uma limpeza que consiste na remoção das vísceras, que são normalmente destinadas a fábrica de farinha e óleo.

#### 2.1.2. Concentrado Proteico.

Nos últimos dez anos, na tentativa de aproveitar cada vez mais a fonte de proteína que representam os recursos marinhos, apareceu um produto novo denominado Concentrado Proteico de Pescado; os países escandinavos, o Canadá e os Estados Unidos desenvolveram vários métodos de extração de proteína, e podem-se clas

sificar da seguinte maneira: a) métodos enzimáticos e b) extração com solventes. Dos primeiros, pode-se dizer que por meio da utilização de enzimas proteolíticas se obtêm concentrados líquidos de proteína, embora ainda não tenha sido aperfeiçoado o método para eliminar o sabor amargo. Nos métodos de extração com solvente, o isopropanol é o mais amplamente utilizado, e o produto deste processamento é um pó de cor clara, sem sabor, sem aroma, podendo ser adicionado a produtos de consumo tradicional, tais como massas, farinhas, pão, sopas semi-preparadas, etc. Deste processamento, obtêm-se também o óleo de pescado, do resíduo da destilação do solvente. O resíduo contém também água e proteína solúvel que podem ser eliminados pela precipitação das proteínas e a quebra da emulsão com água, segundo as pesquisas já verificadas em escala industrial, (8,9).

### 2.1.3. Fabricação de Farinha e Óleo de Pescado.

A matéria prima utilizada para a elaboração de farinha e óleo de pescado, depende de vários fatores, como o preço (ou valor comercial), a abundância do recurso e a finalidade a que será destinado o produto final. Se distingue assim farinhas com alto teor de proteína, obtidas quando é utilizado peixe inteiro; nos produtos feitos com resíduos fornecem farinhas de baixo teor de proteína, portanto considera-se uma porcentagem mínima para

farinhas de boa qualidade de 65% de proteína. A prensagem dos sólidos, na elaboração da farinha, produz um líquido consistente em água e óleo, que posteriormente será submetido a uma decantação, de onde teremos então o óleo cru.

#### 2.1.4. Processamento do Óleo Cru (Refinação).

Antes de iniciar qualquer uso do óleo cru, este deve sofrer um processo efetivo de limpeza, o que geralmente é chamado refinação, para a remoção de compostos protéicos que possuam compostos de enxofre, ácidos graxos livres, mono e diglicérides, fosfatídeos, pigmentos, mucilágenos suspensos e matéria coloidal, e os produtos da oxidação de ésteres graxos. A refinação do óleo cru consiste das seguintes operações: degomagem, neutralização, lavagem, secagem, crio-cristalização (winterização ou invernização), desodorização e branqueamento. A degomagem consiste na precipitação dos compostos fosfatídeos e proteicos adicionando-se ácido sulfúrico ou fosfórico, o que é eliminado posteriormente com uma lavagem com água. O óleo é levado a mais ou menos 0,1% de acidez livre, pela adição de uma solução de soda, lavando-o depois com água. A secagem final é para eliminar a água da lavagem que pode promover a oxidação. A desodorização se faz por meio de carvão ativado (8) e o branqueamento por meio de terra de Fuller, que também remove sabões -



dispersos no óleo, (3).

## 2.2. Características do Óleo de Pescado.

As classes principais de lipídeos encontrados nos animais marinhos são hidrocarbonetos, triglicerídeos, fosfolipídeos, diacil-gliceril éteres, e em menor proporção esteróis, carotenóides e vitaminas.

### 2.2.1. Triglicerídeos e Ácidos Graxos.

Os triglicerídeos são a fonte principal de ácidos graxos nos óleos marinhos. A composição dos ácidos graxos e a sua distribuição posicional nos triglicerídeos tem sido determinada em trabalhos recentes (15,17), embora a significância bioquímica ainda não tenha sido explicada.

O conhecimento de natureza química dos ácidos graxos o óleo de pescado e a sua distribuição nas diferentes formas de vida marinha, é importante para o desenvolvimento dos produtos da pesca para sua avaliação nutricional. A distribuição dos ácidos graxos no óleo de pescado é também importante desde que os ácidos graxos nas posições 1 e 3 são mais susceptíveis de se oxidar do que aqueles encontrados na posição 2. Também é importante desde o ponto de vista nutricional a posição 2 dos ácidos-

graxos no triglicerídeo, pois durante a digestão, a lipasa pancreática quebra os ácidos graxos nas posições 1 e 3, assim os ácidos graxos livres são absorvidos e posteriormente metabolizados ou re-esterificados, (64).

Desde 1942, tem-se publicado numerosos trabalhos com essa finalidade, notando-se um renovado interesse no estudo dos variados tipos de compostos associados aos ácidos graxos, (4,5,6).

Os óleos marinhos são caracterizados por uma grande diversidade de ácidos graxos saturados e insaturados. Os ácidos graxos encontrados no óleo de peixe podem-se classificar em três tipos: saturados, mono-insaturados e poli-insaturados. A fórmula  $CH_3(CH_2)_x(CH=CHCH_2)_n(CH_2)_yCOOH$ , onde  $n$  varia de 0 a 6, ilustra o tipo de estrutura comum no óleo de peixe. Os ácidos graxos saturados tem cadeias de carbono com comprimento de C12\* (ácido láurico) a C24 (ácido lignocérico), e em alguns casos encontra-se traços de C8 e C10. O tipo mono-insaturado compreende os ácidos mono etilênicos e o tipo poli-insaturado compreende de 2 a 6 ligações etilênicas por ácido, (3).

\*Uma maneira de abreviar a expressão do comprimento de cadeia, número de duplas ligações, e a posição da dupla ligação mais próxima do grupo ácido terminal, e é exemplificada com o ácido

linolênico C18:3 $\omega$ 3.

### 2.2.2. Tipos de Ácidos Graxos encontrados nos Óleos Marinhos.

Ácidos Graxos Saturados. Estes ácidos graxos são comuns nos animais terrestres, e o são 25% no óleo de pescado, em ácidos com cadeias de 14, 15, 16, 17, 18, 20 e 22 carbonos sendo característicos os de 20 e 22 carbonos, embora em mínima porcentagem, (11).

Ácidos Graxos Mono-insaturados. Os ácidos graxos monoetilenicos são relativamente estáveis à auto-oxidação e rapidamente digeridos e absorvidos por animais. Assume-se que no homem são rapidamente metabolizados, (11). Os ácidos mono-insaturados típicos do óleo de pescado são o C16:1 $\omega$ 7, C18:1 $\omega$ 9, C20:1 e C22:1, (6,11,14).

Ácidos Graxos Poli-insaturados. Em óleos e gorduras marinhos, os ácidos graxos poli-insaturados, encontram-se em maior proporção os da série 3, principalmente nos ácidos C20:5 $\omega$ 3 e C22:6 $\omega$ 3, (6,11,14).

Sabe-se que a natureza da dieta do peixe influencia a proporção e distribuição dos ácidos graxos nos lipídeos. Óleos naturais das plantas marinhas, crustáceos planctônicos e outros

componentes do plancton são o alimento dos peixes, dependendo dos hábitos de alimentação de cada espécie. O teor de óleo e sua composição podem variar de acordo com a abundância do alimento, distribuição geográfica, períodos de reprodução e direção das correntes marinhas. O metabolismo dos óleos e gorduras no alimento do peixe, tem sido pesquisado continuamente, visando a melhor compreensão da presença dos ácidos graxos de cadeias de 20 e 22 carbonos na sua composição. Algumas experiências indicam que o peixe provavelmente faz a conversão de ácidos graxos di-insaturados a tetra, penta e hexa-insaturados (3). É de se fazer notar que as mudanças na composição são influenciadas tanto pela localização geográfica da captura, como pela época do ano, que ao mesmo tempo envolve fatores tais como a temperatura da água. Entre estes fatores, os mais importantes são: a variação estacional, a temperatura da água, a localização geográfica e a alimentação para uma espécie determinada. A variação estacional é notada na variação do teor de água e lipídeos, enquanto a quantidade de proteína permanece constante o ano inteiro; geralmente, a quantidade de lipídeos atinge o valor máximo durante o verão, diminuindo no transcurso do inverno para repetir o ciclo novamente, (9). A influência da temperatura é fundamental, desde o ponto de vista do aproveitamento do óleo, tem se demonstrado que a temperaturas baixas ( $3^{\circ}$ - $10^{\circ}$ C), o óleo contém o mais alto índice de iodo, e a temperaturas elevadas, o índice de iodo é mais baixo, e isto está em fun

ção das altas necessidades energéticas do peixe durante épocas de baixa temperatura da água, e o contrário durante o verão , (63).

### 2.2.3. Outros Lipídeos no Óleo de Pescado.

Vitaminas. O significado deste tipo de compostos, tem-se modificado através de vários anos. As vitaminas A e D tem sido as mais estudadas e aproveitadas dos óleos marinhos. A vitamina E, principalmente  $\alpha$ -tocoferol em produtos marinhos, está sendo considerada de grande interesse atualmente. Produtos recém capturados (da pesca), contêm razoáveis quantidades de  $\alpha$ -tocoferol, entre 200 e 300 mg/100g de óleo, embora outros compostos anti-oxidantes estejam presentes. O desaparecimento do  $\alpha$ -tocoferol dos produtos frescos, e durante a estocagem a baixas temperaturas por longos períodos, está em relação com a formação de compostos da oxidação que afetam a qualidade dos produtos marinhos (15).

Hidrocarbonetos, Ceras, Alcoóis, etc. Estas classes de compostos encontram-se nos óleos marinhos em porcentagens apenas superiores a 1,0%, embora em raras exceções tenham-se reportado valores mais altos. E não são objetáveis no homem nesses níveis, (17).

Colesterol. Este é um dos compostos mais amplamente explorados pela publicidade, no entanto é o colesterol que representa apenas uma porção mínima dos lipídeos totais nos produtos marinhos. Com raras exceções, peixes, crustáceos ou mariscos contribuem com mais de 50 mg/100g, valor que é semelhante aos dados da carne de frango e de porco, (12).

#### 2.2.4. Reações Gerais de Deterioração do Óleo de Pescado.

Devido ao alto teor de ácidos graxos poli-insaturados do óleo de pescado, o motivo mais importante da deterioração, desde o ponto de vista de odor e sabor, é a oxidação pelo oxigênio atmosférico. Em geral, quanto mais poli-insaturado seja o óleo, mais susceptível é de se oxidar, daí que o óleo de pescado precise de maiores cuidados que os óleos vegetais comuns. Deve salientar-se que a oxidação de compostos não triglicéridos do óleo, incluindo compostos insaponificáveis, podem contribuir grandemente à deterioração. Por outra parte, a presença dos fosfolipídeos e outros compostos nitrogenados é considerada crítica na oxidação, mas a informação ao redor dos produtos e os mecanismos é ainda escassa, (3).

Auto-oxidação. São vários os fatores que governam as reações oxidativas que ocorrem nos pontos de insaturação. Além

de se propiciar com a temperatura e o grau de insaturação, a oxidação pode ser acelerada ou retardada por vários agentes, tais como alguns metais, luz do espectro visível e de comprimento de onda menor, algumas enzimas oxidativas, assim como outras substâncias biológicas, tais como a hemoglobina, que acelera notavelmente este tipo de deterioração.

É bem conhecido o fato de que a oxidação dos ácidos graxos insaturados a temperaturas menores de 100°C, resulta inicialmente de uma formação de peróxidos por um processo auto-catalítico, (11), ou seja, que a velocidade de oxidação aumenta com o tempo. Foi estabelecido que com os ésteres dos tipos mais comuns de ácidos graxos insaturados, os produtos iniciais são principalmente hidroperóxidos, e que a reação que produz peróxidos envolve o deslocamento de duplas ligações. Tem sido demonstrado também, que quando metil-linoleato é auto-oxidado, a maior parte dos produtos são dieno-hidroperóxidos conjugados. A localização dos grupos hidroperóxido nas posições 9 e 13 da cadeia de ácidos graxos, sugere que o ataque oxidativo ocorre no grupo metileno entre duas duplas ligações. A auto-oxidação do etil-linoleato a temperaturas moderadas foi amplamente pesquisada, (16, 17) e encontrou-se que a velocidade da oxidação depende de vários fatores com influência entre si: primeiro, a velocidade foi diretamente proporcional à concentração de linoleato; segundo,

em níveis baixos de oxidação, a velocidade incrementou-se em forma constante. Isto sugere que os peróxidos mesmos são os catalizadores responsáveis pela auto-oxidação. A baixas pressões a velocidade foi, no início, diretamente proporcional à pressão de oxigênio, mas com altas pressões foi essencialmente independente da pressão de oxigênio. Em medições mais exatas encontrou-se que a níveis muito baixos de oxidação, a velocidade de oxidação não seguiu uma linha reta em relação à concentração de peróxidos, daí, tirou-se a conclusão de que a baixas concentrações de peróxidos, a degradação podia representar uma reação de primeira ordem, (15,16).

Hidrólise. O óleo de pescado consistindo de triglicérides, como todos os compostos graxos, é susceptível à hidrólise, incluindo a adição de água com a liberação de ácidos graxos e compostos hidroxílicos. A hidrólise é lenta em ausência de catalizador, particularmente à umidade baixa. A reação pode ser induzida por álcalis, com a produção de sabões e glicerol. Além disso, algumas enzimas como as lipases presentes no fígado e no músculo e as produzidas pelos microrganismos catalizam ativamente a liberação dos ácidos graxos do óleo de pescado, por outro lado, os fosfolipídeos também podem ser hidrolizados pelas fosfolipases, (3,19,20).



## 2.3. Utilização do Óleo de Pescado.

### 2.3.1. Uso do Óleo de Pescado em Produtos Industriais.

Entre os usos mais importantes, industrialmente, podem-se citar os seguintes:

Fabricação de Pinturas e Lacas (3). Praticamente todos os óleos de pescado absorvem oxigênio ao serem expostos ao ar, alguns deles, secam-se pelo efeito da oxidação até formarem um filme sólido. Por esta razão os óleos de pescado são empregados na elaboração de tintas e lacas, já modificados ou em combinação com outros óleos secantes como o de linhaça. Os óleos de pescado têm algumas propriedades desejáveis nesta indústria, por exemplo, sua flexibilidade, e seu defeito é a mudança de cor com o tempo.

Borracha e Linóleo (3). Na formulação de borrachas e linóleos podem-se incluir óleos de pescado em mistura com "linoxina" das sementes de linho.

O óleo de pescado, entra na formulação de linóleo como uma substância de recheio. As gorduras sólidas ou os ácidos graxos servem como reforçantes da borracha.

Cura de Couro (3). A indústria do couro consumia antigamente quantidades consideráveis de óleo de pescado como agentes graxos liquidificadores e amolecedores. Atualmente o óleo de bacalhau é o único utilizado em boa quantidade. Estudos realizados (3), propõem que o óleo de sábalo americano (menhaden), sulfonado pode se utilizar no lugar do bacalhau nos banhos graxos para couros. O óleo de pescado em média insaturação, com índice de iodo entre 145 e 165, pode-se utilizar para "agamuzar" o couro.

Tintas de Imprensa (3). Uma outra aplicação do óleo de pescado se encontra na fabricação de tintas para imprensa, óleos tais como o de arenque, sardinha, sábalo americano, baleia e sardinha de califórnia, são adequados misturados com óleos de sementes de linho ou outros vegetais. Como o odor é desagradável em certas tintas, o óleo de pescado é refinado por meio de prensa-gem em frio e as vezes por tratamento alcalino. Existe uma maneira de obter óleos de pescado para produtos semelhantes aos preparados a partir do óleo que se utiliza nas lacas para madeira. Uma fração deste, pode-se substituir em tintas tipográficas de secado rápido por óleos que tenham sido halogenados em presença de um ativador como as massas de zinco e alumínio. Os óleos de pescado sulfurados e sulfonados se destinam à preparação de

tintas para o fotogravado.

Óleos para Fundição (3). O óleo de pescado se emprega - na fabricação de óleos especiais utilizados no temperado do ferro e aço. Muitos óleos deste tipo têm sido considerados como satisfatórios pelos fabricantes de moldes para ferro coado.

Graxas e Lubrificantes (3). No campo dos lubrificantes, o óleo de pescado utiliza-se em formas mistas, na fabricação de produtos especializados. Determinou-se que os óleos de pescado-modificados (polimerizados), atingem os requerimentos correspondentes aos lubrificantes de melhor qualidade.

Agentes Flotadores de Minerais (3). O óleo de pescado - tem se utilizado como agente coletor no processo de flotação de mineral, sobretudo quando no início da frotação em espuma. Os - ácidos graxos do óleo de pescado com índices de iodo superiores a 110, como é o normal, são coletores poderosos e seletivos do quartzo e a calcedônia, ativados com cálcio, quando estes produtos flutam a partir de óxidos de ferro.

Inseticidas (3). A aplicação do óleo de pescado como inseticida tem-se estudado em alguns pulverizados para horticul-

tura, e os danos as folhas como resultado do tratamento de no- gueiras foram eliminados quase por completo, adicionando emul- sões de óleo de salmão pulverizado.

Elaboração de Sabão (3). Baseado na reação de saponifi- cação, o poder detergente do sabão, depende dos ácidos que cons- tituem as gorduras empregadas na elaboração; cada gordura for- ma um sabão distinto que tem um poder detergente máximo a tem- peratura determinada. Os óleos de pescado são formados por uma grande variedade de ácidos graxos, pelo que tem a vantagem de manter um alto grau de poder detergente em diversas condições. A principal desvantagem dos sabões elaborados com óleo de pes- cado é a tendência à rancidez e ao desenvolvimento de odores , (3).

#### 2.3.2. Uso do Óleo de Pescado em Produtos Comestíveis.

Na Europa, Canadá, Japão e outros países, o óleo hidroge- nado de merluza, anchova, arenque, baleia e outras espécies, tem sido utilizado em margarina e gorduras comestíveis. A hidrogena- ção é um processo necessário para converter os óleos marinhos - em produtos comestíveis; devido a seu sabor e odor caracterís- tico e a sua tendência a oxidar-se, os ácidos graxos altamente- insaturados devem ser eliminados ou sua insaturação reduzida. O

produto hidrogenado é mais viscoso do que o original, e este aumento no ponto de fusão pode ser definido segundo o produto que se pretende obter, quer líquido ou sólido, sendo o requisito a produção de materiais estáveis a oxidação, sem odores nem sabores lembrando a pescado, e com características funcionais apropriadas para as formulações de alimentos gordurosos.

Aspectos Nutricionais do Óleo de Pescado. Estudos recentes, vem confirmar os efeitos hipocolesterolêmicos estabelecidos em trabalhos realizados em 1952, os quais revelaram que os óleos marinhos podiam contribuir na diminuição do nível de colesterol no sangue do homem, (3). Um estudo publicado no ano de 1977, reporta o efeito hipocolesterolêmico da sardinha (Sardinella longiceps) e seu óleo, com diferentes graus de poli-insaturação. Demonstrou-se que quanto maior a insaturação, maior é o efeito na diminuição do colesterol no sangue, podendo-se relacionar de acordo com o índice de iodo e a relação de poli-insaturados, embora não tenha sido encontrada relação alguma na base do teor de ácidos linoleico, araquidônico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico, (4).

#### 2.4. Hidrogenação.

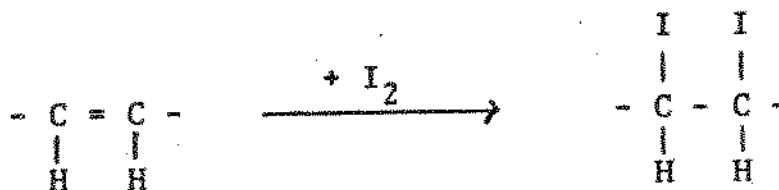
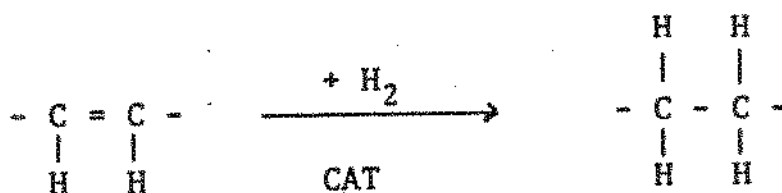
A hidrogenação de um óleo consiste na adição direta de hidrogênio às duplas ligações (ligações etilênicas) das cadeias -

dos ácidos graxos. Para poder realizar a hidrogenação, o hidrogênio (gás), o óleo (líquido) e o catalizador (sólido), deverão manter um estreito contato a uma temperatura elevada, e sob uma pressão adequada do hidrogênio. Sob tais condições, provoca-se uma isomerização, formando os chamados isômeros "trans", (3,20, 21,22). A hidrogenação também compreende outros efeitos desejáveis como a estabilização e a eliminação da cor e odor no óleo, (33,34). Isto é particularmente importante no caso dos óleos marinhos. Recentemente, a hidrogenação tem sido utilizada na elaboração de óleos em forma líquida, diminuindo parcialmente sua insaturação e proporcionando-lhe uma maior estabilidade (22). - Neste processo, o óleo original é primeiro hidrogenado e depois submetido a um resfriamento gradativo para separar a maior parte dos ácidos graxos saturados de ponto de fusão mais alto. Isto requer a hidrogenação de ácidos poli-insaturados preferencialmente e a não hidrogenação dos ácidos graxos monó-insaturados, o que é definido pelo termo "seletividade", (3,23,24). O catalizador mais utilizado para a hidrogenação é o níquel obtido por redução seca, redução mínima ou em aleação com alumínio, sendo ligado a kieselghur ou suspenso em óleo altamente hidrogenado. O hidrogênio utilizado, é geralmente produzido no mesmo local onde se faz a hidrogenação pelos métodos eletrolítico, vapor-ferro ou gás-água. A faixa de temperatura utilizada nas hi-

hidrogenações comerciais é de 107° a 204°C, sob uma pressão de 0 a 4 kg/cm<sup>2</sup>, com 0,05 a 1,5% de catalizador de níquel. Em geral, para uma hidrogenação mais seletiva precisa-se de alta temperatura, baixa pressão, alta concentração de catalizador e uma baixa dispersão do hidrogênio no óleo, (24,25). Embora as condições de maior seletividade provocam a formação de maior quantidade de isômeros "trans". A presença de isômeros "trans" no produto hidrogenado tende a endurecê-lo a baixas temperaturas, (46). O catalizador de níquel pode ser utilizado várias vezes, embora tenha-se uma diminuição na sua seletividade; uma prática comum é a de adicionar catalizador novo ao re-utilizado, (26,39).

Industrialmente a hidrogenação é realizada em forma contínua - ou em cargas em forma intermitente. Recipientes cilíndricos - com fundo cônico de 5 a 20 toneladas de capacidade são utilizados na operação intermitente, e normalmente são equipados com serpentinas para aquecimento com vapor ou resfriamento com água, com re-circulação da mistura de óleo catalizador e hidrogênio - do fundo à parte superior por meio de agitação mecânica ou pela injeção do hidrogênio pela parte inferior. O desenvolvimento da hidrogenação é controlado pelo índice de refração, índice de iodo, ponto de fusão ou pelo consumo de hidrogênio, (3,21,22), como é indicado na seguinte equação:

### CONSUMO DE HIDROGÊNIO



portanto, 1 mol de  $\text{I}_2$  equivale a 1 mol de  $\text{H}_2$ .

Em condições normais:

253,81 g de  $\text{I}_2$  correspondem a 22,4ℓ de  $\text{H}_2$

1,000 g de  $\text{I}_2$  corresponde a 0,08826ℓ de  $\text{H}_2$

já que o índice de iodo é expressado por:

$$I_1 = g \text{ I}_2 / 100 \text{ g de gordura}$$

Portanto o consumo de hidrogênio = 0,08826ℓ  $\text{H}_2$ /unidade de  $I_1$



Para uma tonelada de óleo refinado: O consumo de hidrogênio - será de 882.60ℓ H<sub>2</sub>/unidade de I<sub>1</sub>/tonelada. Na prática, considera-se um consumo de 1m<sup>3</sup> de hidrogênio por unidade de índice de iodo para uma tonelada, (20,22).

#### 2.4.1. Hidrogenação de Óleos Vegetais.

É notável o intenso trabalho de pesquisa que tem sido desenvolvido na hidrogenação dos óleos vegetais, principalmente no óleo de soja, (20-43), o que apresenta sérios problemas de instabilidade por causa da presença do ácido linolênico - C18: 3ω3. Neste caso, tem-se desenvolvido diversos tipos de catalizadores, que ao final, são os que determinam seletividade, formação de isômeros "trans" e a presença de ligações conjugadas, influenciando diretamente na qualidade e estabilidade do óleo, (30). Outro fator importante, é a eliminação de alguns compostos que provocam aroma indesejável, quando utilizado em frituras, (30). Estes catalizadores são combinações de níquel, cobre, prata, paládio, alumínio, cromo, bário, suspensos em gordura hidrogenada, kieselghur e sílica gel. Os catalizadores de cobre, tem demonstrado uma alta seletividade ao induzir a hidrogenação do ácido linolênico a linoleico, sem hidrogenar o ácido oléico. Recentemente combinações de níquel e prata foram também testadas com o mesmo resultado, (30). De qualquer manei

ra, considera-se os catalizadores na base de cobre, como de maior seletividade do que os de níquel. O estudo da hidrogenação dos óleos vegetais tem aprofundado inclusive, na cinética da reação, conseguindo estabelecer modelos matemáticos para alguns catalizadores sob condições de operação determinadas; em trabalhos recentes se desenvolveram programações para o cálculo da seletividade de catalizadores por meio de computador, (45). A hidrogenação de óleos vegetais, atualmente pode-se considerar altamente desenvolvida e estudada, porém, a diferença em composição com os óleos marinhos, não permite a extrapolação direta desses estudos, devendo-se modificar os critérios na utilização do óleo de pescado.

#### 2.4.2. Hidrogenação do Óleo de Pescado.

Hidrogenação a Sólido. O grau de hidrogenação é controlado até que o ponto de fusão fique entre 33 e 35°C. Produtos assim obtidos tem sabor e odor neutros, sendo perfeitamente utilizáveis no preparo de margarina, (9,38,39).

Hidrogenação a Líquido. Para hidrogenar o óleo de pescado a líquido, é necessário diminuir aproximadamente 60 unidades de índice de iodo, para o que se requerem condições especiais de pressão, temperatura e concentração de catalizador. Estudos já realizados, (9) permitiram obter óleo comestível de boas caracte

rísticas organolépticas, podendo ser usado para frituras. A hidrogenação parcial permite reduzir os ácidos graxos de C20:5 e C22:6, até 4% dos ácidos graxos totais. Estes ácidos originalmente se encontram em porcentagem de 30%, (9,38,39). A hidrogenação ocorre segundo uma certa seletividade: primeiro modificam-se os ácidos com 6 e 5 duplas ligações, resultando em mono-insaturados e saturados. Sem dúvida, também é formada uma pequena quantidade de ácidos graxos com 2, 3 e 4 duplas ligações. Os ácidos graxos mono-insaturados, praticamente não sofrem alterações, sendo que em alguns casos, tem se notado que eles aumentam. Isto sugere a existência de uma quebra das cadeias com 20 e 22 carbonos, (9). Uma outra vantagem da hidrogenação de óleos marinhos consiste na eliminação de compostos clorados residuais de pesticidas, como já foi demonstrado, (37).

Durante a hidrogenação, uma certa porcentagem dos triglicerídeos, transforma-se em compostos tri-saturados e di-saturados que são sólidos à temperatura ambiente. Esta fração deve ser removida por resfriamento gradativo até temperaturas próximas a 0°C. Estes cristais tendem a reter o óleo, e sendo a finalidade obter um produto líquido, o rendimento deve maximizar-se incluindo processos que permitam uma eficiente separação, (3,9,38,39).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Matéria Prima.

A matéria prima utilizada para este trabalho foi fornecida por uma indústria pesqueira localizada em Guarujá, S.P. As amostras foram colhidas imediatamente depois de obtidas da fabricação da farinha e separação da água de cola. A espécie utilizada pela empresa é a Sardinella brasiliensis, abundante no litoral brasileiro, e não é adicionada de resíduos de outros processamentos. A sardinha capturada nos últimos dias do mês de março foi processada em sua forma integral, portanto, no fim do verão, época em que encontra-se na sardinha um alto teor de lipídeos. A amostra foi transportada ao local de trabalho e imediatamente foi borbulhado nitrogênio para eliminar o ar dissolvido no óleo, e conservado numa câmara frigorífica a 0°C.

#### 3.2. Refinação do Óleo de Sardinha.

A precipitação de mucilâgenos foi feita com uma solução de NaCl em água a 3%, e em proporção de uma parte de solução para 5 partes de óleo a uma temperatura de 40°C, e durante 2 horas - com agitação. O precipitado foi separado por centrifugação numa centrífuga Sorvall Superspeed RCZ-B a 8.000 rpm à temperatura

ambiente durante 10 minutos. Para a neutralização, usou-se uma solução de NaOH à concentração de 1N em dois estágios de 2 horas, a uma temperatura de 50° a 60°C com agitação. Após cada estágio, o óleo foi lavado com suficiente água, que posteriormente foi decantada depois de 12 horas de repouso. A proporção de solução de soda foi de 10% do peso do óleo de cada vez.

A crio-cristalização dos triglicerídeos saturados se fez por meio de resfriamento gradativo desde a temperatura ambiente até 0°C a razão de 5°C/hora, mantendo essa temperatura durante 24 horas antes de centrifugar. A centrifugação verificou-se na centrífuga Sorvall a 15.000 rpm durante 20 minutos à temperatura máxima de 5°C.

Para o branqueamento utilizou-se terra de Fuller a razão de 3% do peso do óleo a uma temperatura de 100°C durante uma hora, aplicando vácuo e agitação. A desodorização se fez com carvão - ativado em proporção de 2,0% do peso do óleo, à temperatura de 100°C durante duas horas, aplicando vácuo e agitação a falta de desodorizador. A separação da terra de Fuller e o carvão ativado se fez por meio de filtragem a vácuo, utilizando Celite como ajuda filtro. 0,07% de antioxidante (Etoxiquina, Ban Química, S.A), foi adicionado para evitar deterioração no óleo durante o

desenvolvimento do trabalho, além de ter introduzido nitrogênio para eliminar o oxigênio atmosférico e conservá-lo numa câmara frigorífica a 0°C.

### 3.3. Análises Gerais.

#### 3.3.1. Determinações Químicas e Físicas na Matéria Prima e Durante a Refinação.

Para a avaliação da qualidade do óleo utilizado como matéria prima e as mudanças que pudessem ocorrer durante a refinação, se efetuaram as seguintes determinações:

- a) Índice de acidez pelo método AOCS Cd 3a-63;
- b) ácidos graxos livres pelo método AOCS Ca 5a-40;
- c) índice de saponificação pelo método AOCS Cd 3-25;
- d) índice de refração pelo método AOCS Cc 7-25;
- e) umidade e voláteis pelo método AOCS Ca 2b-38;
- f) gravidade específica pelo método AOCS Cc 10a-25;
- g) insaponificáveis pelo método AOCS Ca 6b-40;
- h) índice de peróxidos pelo método AOCS Cd 8-53;
- i) índice de iodo, determinado por cromatografia gasosa, como se descreve no item seguinte.

#### 3.3.2. Determinação da Composição de Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa.

Utilizou-se um cromatógrafo Perkin-Elmer 900 com uma coluna com Dietilen-glicol succinato 3,0%, suporte de cromosorb GAW M80/100, de aço inox de 3,6 metros de comprimento e 3 mm de diâmetro. Uma outra coluna de Dietilen-glicol succinato 5,0% e 4,8 metros de comprimento, com as outras características iguais a anterior, foi utilizada para a operação com "Temperatura Programada". As condições de operação foram as seguintes: temperatura da coluna, de 145° a 170°C, com um período inicial a temperatura constante de 12 minutos, e um incremento a razão de 0,5°C/minuto, mantendo a temperatura final até se registrar todos os ácidos graxos aproximadamente 3 horas; a injeção da amostra foi feita a 250°C; como gás portador utilizou-se nitrogênio com fluxo de 40ml/minuto à pressão de 2,5 kg/cm<sup>2</sup>; o fluxo de ar sintético foi de 400 ml / minuto à pressão de 4,0 kg/cm<sup>2</sup> e o fluxo de hidrogênio foi de 40 ml/minuto à pressão de 3,0 kg/cm<sup>2</sup> para o detector de chama; o volume de amostra injetado no cromatógrafo foi de 15µl. A atenuação x 32, amplificação x 100. Os gases foram fornecidos pela Oxigênio do Brasil S.A. As amostras foram transformadas em metil-ésteres dos ácidos graxos pelo método seguinte (58) modificado: 100 mg de óleo foram pesados num tubo de ensaio com tampa rosqueada e selo de Teflon. Adiciona-se 4 ml de solução 0,5 N de NaOH em metanol. O tubo é aquecido num banho de água fervente até conseguir uma mistura transparente. O tubo é resfriado até a tempera-

tura do ambiente, adiciona-se 3 ml de  $\text{BF}_3$  (solução 13% em metanol Carlo Erba, S.A.), a mistura é aquecida novamente durante 2 minutos, esfria-se mais uma vez e adiciona-se 3-4 ml de solução saturada de NaCl. Finalmente, os ésteres foram extraídos com 6-8 ml de éter de petróleo, tendo assim uma concentração aproximada de 10 mg de ésteres metílicos por ml, (58).

Como padrão para a identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, utilizaram-se as misturas: (a) saturados - C14:0, C16:0, C18:0, C20:0 e C22:0 e (b) saturados e insaturados-C14:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3. Estas misturas foram preparadas com padrões da Applied Science Lab. Inc., à concentração de 10 mg/ml.

Para o cálculo quantitativo, considerou-se o tempo de retenção-vezes altura do pico (57) obtendo-se mg/100 mg de ácidos totais, assumindo que a resposta do aparelho é linear à concentração dos ésteres metílicos e portanto proporcional à concentração das misturas padrão utilizadas para a calibração do aparelho.

O valor do Índice de Iodo foi calculado na base da determinação cromatográfica do teor de ácidos graxos insaturados. Sendo que o Índice de Iodo corresponde a g  $\text{I}_2$ /100 g de gordura, isto quer dizer, que cada  $\text{I}_2$  irá substituir uma dupla ligação. Classificando os ácidos graxos identificados segundo o número de duplas liga -



ções nas suas cadeias, o valor do Índice de Iodo do óleo se calcula na base do Índice de Iodo Teórico Parcial (IITP), para cada ácido graxo na forma do seu triglicerídeo, considerando que a diferença entre os triglicerídeos e os ésteres metílicos (EM) no peso molecular é mínima.

$$I_{I \text{ TP}_{EM}} = \frac{PM_{I_2} \times n^\circ \text{ de insaturações} \times 100}{PM \text{ éster metílico}} \times \% \text{ EM}$$

$$I_I \text{ do óleo} = \sum I_{I \text{ TP}_{EM}}$$

### 3.3.3. Determinação de Isômeros "Trans".

A proporção de isômeros "trans" foi determinada pelo método AOCS (tentativo) Cd 14-61 e por espectro-fotometria na faixa infravermelha, utilizando os ésteres metílicos, como é reco-

mendado para ácidos graxos de cadeias longas, transformados pelo método descrito no ponto 3.3.2., e como padrão usou-se metil elaidato. Foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer 267.

#### 3.3.4. Determinação de Ligações Dienóicas Conjugadas.

O conteúdo de ligações Dieno dos ácidos graxos insaturados (expresso em % de ácido dienóico conjugado) foi determinado pelo método AOCS Ti 1a-64, utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm e um espectrofotômetro PMQII-M4QIII da Carl-Zeiss.

#### 3.4. Catalizadores.

##### 3.4.1. Catalizador de Cromito de Cobre, Cu-CrO.

6,057 g de nitrato de cobre e 1,361 g de nitrato de cromo são dissolvidos em 250 ml de água, agregando depois 250 ml de água contendo 14 g de uréia. Depois de aquecer a mistura num banho de água durante 3 horas, o precipitado verde escuro foi filtrado e lavado com água destilada, sendo submetido a uma secagem a 110°C. Finalmente coloca-se o precipitado numa mufla a 350°C durante 2 horas, resultando 2,1 g de catalizador que tem uma proporção de Cu/Cr=9, (24).

##### 3.4.2. Catalizador de Cu-Ba-CrO.

8,5 g de nitrato de bário e 73,0 g de nitrato cúprico são

dissolvidos em 300 ml de água, aquecendo a 70-80°C até conseguir uma solução clara. A esta solução agrega-se agitando 42,0 g de dicromato de amônio dissolvidos em 200 ml de água e 50 ml de amonia à concentração de 28% v/v. Agita-se durante vários minutos até se formar um precipitado; este é filtrado a vácuo, lavado com água destilada, e secado a 110°C. O resíduo é colocado numa cápsula de porcelana e calcinado a 350°C-400°C durante 2 horas. O catalizador é ativado saturando-o a 100°C com fluxo de hidrogênio, (27).

#### 3.4.3. Catalizador de CuO.

A 3,0 g de sulfato de cobre adiciona-se 3,6 ml de uma solução de hidróxido de amonia, adiciona-se 15 ml de água para redissolver o hidróxido de cobre. Agrega-se 2,5 g de sílica gel. O volume da solução foi gradualmente incrementado até 1 litro com água destilada. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada, secando-o a 110°C, para posteriormente ser calcinado numa mufla a 350°C durante 2 horas, (28).

A determinação da porcentagem de cobre nos catalizadores, foi feita pelo método Cu6 PYE Unicam, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica PYE Unicam SP90A série 2, (62).

#### 3.4.4. Catalizador de Níquel.

O catalizador de níquel foi importado pela Unichema International, com nome comercial de Pricat 9906, suspenso em Kieselgur em concentração de 22,0%, (59).

#### 3.5. Hidrogenação.

##### 3.5.1. Descrição da Autoclave.

Para a hidrogenação, utilizou-se uma autoclave marca Lampart (Budapest, Hungria), fabricada em aço St35, de 18/8 CrNi, de 4 litros de capacidade, com agitação magnética de ação vertical. A tampa segura-se à autoclave por parafusos, sendo de acabamento cônico, sem material de vedagem. O dispositivo para a agitação magnética vertical tem um sistema de controle do número de carreiras de 25 a 150/minuto. Conta também com um sistema de esfriamento por água. A autoclave está alojada numa jaqueta com aquecimento elétrico e isolamento térmico ao exterior, (60). O aparelho foi facilitado pelo Laboratório Piloto do Colégio Técnico Industrial "Conselheiro Antonio Prado".

##### 3.5.2. Hidrogenação com Catalizadores de Cobre.

A hidrogenação com catalizadores de cobre foi feita com as seguintes condições de operação: concentração de catalizador,

1,0%, com referência ao peso do óleo, (considerando a pureza do catalizador determinada pelo método indicado no item 3.4.3.), à temperatura de 150°C e uma pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>, agitando a 100 carreiras/minuto, além de introduzir o hidrogênio pela parte inferior, levando a hidrogenação durante 5 horas, (20, 29, 31, 32, 33, 41, 61).

### 3.5.3. Hidrogenação com Catalizador de Níquel.

As condições de operação para a hidrogenação com níquel como catalizador foram: concentração de catalizador de 0,5, 1,0 e 1,5%, (com referência ao peso do óleo). A temperatura foi de 180°C e a pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>, agitando a 100 carreiras/minuto, introduzindo o hidrogênio pela parte inferior, (3, 23, 59).

### 3.5.4. Metodologia Prática de Hidrogenação.

O óleo, antes de ser hidrogenado, é submetido a uma secagem à vácuo (100 mm Hg abs) a uma temperatura de 110°C durante 2 horas. Suspende-se o vácuo, introduzindo nitrogênio e adicionando o catalizador, e imediatamente é introduzido à autoclave o hidrogênio, permitindo por meio de uma válvula o deslocamento do gás inerte. No momento de fechar esta válvula, teremos o tempo zero e a hidrogenação terá início, o que será percebido pelo incremento da temperatura por ser uma reação exotérmica. Neste-

instante é posto em funcionamento o agitador e o sistema de resfriamento para evitar temperaturas maiores à determinada, e cuidando de mantê-la numa faixa de mais ou menos  $10^{\circ}\text{C}$ . Para a amostragem durante a hidrogenação, suspende-se o fluxo de hidrogênio e a agitação diminui-se a 25 carreiras/minuto, tendo cuidado ao abrir a válvula de amostragem pois o óleo estará a alta temperatura. Ao término da hidrogenação, é desligado o sistema de agitação, corta-se o fluxo de hidrogênio, desliga-se o sistema de aquecimento e introduz-se nitrogênio para deslocar o hidrogênio da autoclave. Feito isto, fecha-se a válvula de purga e, com a pressão provocada pela presença do nitrogênio, tira-se pela válvula de amostragem o produto hidrogenado. No caso de hidrogenação até ponto de fusão maior de  $40^{\circ}$ , deverá se manter uma temperatura maior para tirar o produto hidrogenado da autoclave. Cada experiência foi realizada com 2 litros de óleo de sardinha, (3, 20, 22, 23, 31, 35).

### 3.6. Processamento após Hidrogenação.

O produto hidrogenado é filtrado a  $100^{\circ}\text{C}$  através de Celite, utilizando vácuo, para separar e recuperar o catalizador, (33). O branqueamento e desodorização se fez como já foi descrito no item 3.2., (8,3).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Matéria Prima.

Para avaliar as características do óleo de sardinha utilizado neste estudo, consideraram-se as determinações mais comuns que permitem conhecer tanto a eficiência do processamento, como a composição do óleo de sardinha (Tabela 1); no entanto, deve-se esclarecer que existe uma constante variação durante o ano da composição em ácidos graxos e a sua insaturação, o que faz com que se deva considerar sempre a época de pesca e processamento para estes produtos. A localização geográfica, a temperatura da água e a alimentação do peixe podem ser associadas, fazendo-se notar que, em função das necessidades do peixe, o seu organismo metaboliza os ácidos graxos que lhe são necessários segundo a época do ano e de reprodução, (63).

### 4.2. Refinação.

Durante a refinação, considerou-se como óleo semi-refinado o óleo degomado e neutralizado, e o óleo refinado foi aquele ao qual eliminou-se a fração de estearinas, branqueado e desodorizado. Separadamente, foi analisada a fração de estearinas, e determinada sua composição em ácidos graxos, (Tabela 2), onde pode-se

notar o efeito da refinação ao diminuir o teor de ácidos graxos livres, devido à neutralização. Outro dato importante, é o incremento no teor de peróxidos no óleo, devido às diferentes operações da refinação onde tem lugar aquecimento e exposição do óleo ao ar. Uma mudança importante durante a refinação, é a do incremento no valor do índice de iodo, e pode-se explicar pela separação dos triglicerídeos saturados durante a crio-cristalização, provocando assim um aumento porcentual no teor de insaturados e poli-insaturados.

#### 4.3. Hidrogenação com Catalizadores de Cobre.

A composição em ácidos graxos dos produtos obtidos da hidrogenação do óleo de sardinha com os catalizadores de cobre preparados no laboratório é apresentada na Tabela 3, de onde pode-se notar sua seletividade, comparando com a composição do óleo refinado, especificamente no teor do ácido C20:5, embora o teor de C22:6 não tenha mostrado uma mudança significativa, assim como o C18:3 e o C18:2. A diminuição da poli-insaturação não passou de 23,1 unidades de índice de iodo, no melhor dos casos, utilizando o catalizador de Cu-Ba-CrO, seguido do produto obtido da hidrogenação com o catalizador de Cu-CrO, conseguindo uma diminuição de 17,0 unidades de índice de iodo, e a hidrogenação com CuO abaxou apenas em 20,8 unidades. Considerando a alta poli-insatura -



ção do óleo de sardinha, a hidrogenação com catalizadores de cobre não proporcionou resultados aceitáveis. A Figura 1 mostra o desenvolvimento da reação com Cu-CrO e na Figura 2, compara-se o efeito dos três catalizadores de cobre utilizados sobre o valor de índice de iodo. O catalizador de Cu-Ba-CrO demonstrou ser o mais ativo, como já tinha sido comprovado em experiências reportadas na literatura, (30).

#### 4.4. Hidrogenação com Catalizador de Níquel.

As experiências realizadas com catalizador de níquel foram iniciadas à mesma concentração utilizada nas hidrogenações com os catalizadores de cobre para poder comparar os resultados, embora as temperaturas da reação tenham sido diferentes, obedecendo ao fato de que, em experiências reportadas na literatura, e nas recomendações indicadas pelos fabricantes de catalizadores comerciais tem-se comprovado resultados satisfatórios. Desta maneira, obtém-se maior seletividade, assim como uma produção menor de isômeros "trans" e ácido dienólico conjugado. Sendo a primeira característica importante no que se refere a obtenção de produtos parcialmente hidrogenados, não atacando os ácidos graxos como mono e di-insaturados, e a segunda, influenciando sobre a textura (em produtos de índice de iodo inferior a 80), e na estabilidade do produto. Portanto, as temperaturas consideradas como

recomendáveis para a hidrogenação são de 150°C para catalizadores de cobre e de 180°C para catalizadores de níquel, (59,32).

As Figuras 3 e 4, baseadas nos dados da Tabela 4, mostram o comportamento da reação durante a hidrogenação com 1,5% de níquel e a diminuição do valor do índice de iodo, onde pode-se notar 3 etapas: a primeira, segundo o valor de índice de iodo, uma alta velocidade nos 90 minutos iniciais; a segunda, no lapso dos 90 aos 120 minutos, nota-se uma velocidade de reação de quase zero; e na etapa final, dos 120 aos 180 minutos da reação, a velocidade aumenta novamente até que ao atingir valores de índice de iodo menores a 10, a velocidade decresce gradualmente.

Com os dados da Tabela 5, foram construídos os Gráficos 5 e 6, correspondentes a hidrogenação com 1,0% de catalizador de níquel. Neles, se aprecia que na primeira hora há um incremento rápido dos ácidos graxos insaturados, o que pode-se explicar pela transformação de ácidos graxos poli-insaturados a insaturados, sendo um estágio intermediário na formação dos ácidos saturados.

A hidrogenação com 0,5% de níquel é representada nos dados da Tabela 6, e as Figuras 7 e 8 as quais mostram as mudanças na composição dos ácidos graxos durante a reação.

Para poder comparar o efeito da concentração do catalizador de níquel nas hidrogenações de óleo de sardinha, se graficaram os ácidos graxos saturados para as 3 concentrações de catalizador, da mesma maneira insaturados e poli-insaturados, índice de iodo, teor de isômeros "trans" e ácido dienóico conjugado.

Na Figura 9, pode-se apreciar que a velocidade inicial de formação de ácidos graxos saturados é um pouco maior com a concentração de 0,5% de catalizador, embora depois da segunda hora de reação a velocidade maior passou a ser aquela com 1,5% de catalizador.

A variação da quantidade de ácidos graxos insaturados com 1, 2 e 3 duplas ligações é mostrada na Figura 10, na que se aprecia um incremento inicial durante os primeiros 70 minutos da reação para as três concentrações utilizadas. Neste período, a velocidade de formação de ácidos insaturados é proporcional a concentração do catalizador. Depois de 120 minutos da reação, a diminuição de insaturados é mais rápida a maior concentração de catalizador.

A Figura 11 mostra a redução na quantidade de ácidos graxos poli-insaturados com 4, 5 e 6 duplas ligações, para as três concentrações de catalizador. Nela pode-se apreciar uma alta velo-

cidade nos primeiros 120 minutos da reação, praticamente igual para os três casos, fato que vem demonstrar a alta seletividade do catalizador empregado, atacando principalmente aos ácidos graxos poli-insaturados, conseguindo abaixar o teor até 10% dos totais em 120 minutos.

Uma outra maneira de apreciar o avanço da hidrogenação é por meio do valor do índice de iodo, na Figura 12, se apresenta o comportamento deste ponto de vista, da reação com as três concentrações de níquel utilizadas, notando-se uma velocidade inicial semelhante nos três casos, até um valor de 120 unidades do índice de iodo, e no lapso de 90 a 150 minutos tem-se um estágio de transição provocado pela presença dos ácidos graxos saturados produzidos inicialmente, para depois se evidenciar uma alta velocidade como função direta da concentração de catalizador.

A Figura 13 mostra a formação de isômeros "trans". Nos primeiros 120 minutos da reação nas três concentrações de catalizador se notou um aumento rápido do teor de isômeros "trans", diminuindo depois até um nível praticamente igual ao teor inicial às 4 horas de reação, mantendo-se constante nas últimas duas horas. A porcentagem final foi diretamente proporcional à concentração do catalizador.

A variação no teor de ácido dienólico conjugado durante a hidrogenação e ilustrada na Figura 14, onde pode-se apreciar uma diminuição praticamente igual para as três concentrações de catalizador nos 90 minutos iniciais da reação, e a partir desse momento, a velocidade passa a ser função direta da concentração do catalizador. A diminuição foi de aproximadamente 66% após 5 horas de hidrogenação.

TABELA 1. Determinações Químicas e Físicas na Matéria Prima e Durante a Refinação do Óleo de Sardinha (Sardinella brasiliensis).

Amostra	Óleo Cru	Óleo Semi Refinado	Óleo Refi nado	Estearinas
<u>Determinação</u>				
Ácidos Graxos Livres (% como ácido oleico)	2,6	0,1	0,3	0,2
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	194,5	198,7	198,7	164,9
Índice de Refração (a 20°C)	1,4790	1,4795	1,4795	-
Umidade e Voláteis (%)	0,2	-	-	-
Gravidade Específica (25°/25°C)	0,937	0,933	0,930	-
Insaponificáveis (%)	0,7	0,7	0,7	0,2
Índice de Peróxidos (mg eq./1000 g)	6,4	27,0	29,5	5,2
Índice de iodo	162,7	168,7	182,8	1,3

Os resultados são reportados como a média das determinações feitas em duplicata. Os valores são reportados nas cifras significantes - indicadas nos métodos.

TABELA 2. Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), na Matéria Prima e nos Diferentes Estágios da Refinação por Cromatografia Gasosa.

Ácido Graxo	Óleo	Óleo	Óleo	Estearinas	
	Cru	Semi Refinado	Refinado		
mg / 100 mg de ácidos graxos totais					
C14:0	4,7	4,2	3,5	14,8	
C15:0	+	+	+	1,9	
C16:0	20,0	20,4	17,5	69,1	
C16:1	6,7	5,7	5,0		
C16:2	+	+	+		
C17:0	+	+	+	+	
C18:0	5,7	4,9	4,8	11,7	
C18:1	19,6	18,7	18,8	1,5	
C18:2	1,7	2,2	2,7		
C18:3	4,0	4,7	4,5		
C18:4	+	+	+		
C20:0	4,5	4,9	3,9		
C20:1	4,2	3,9	4,0		
C20:4	1,0	1,0	1,2		
C20:5	12,1	11,7	16,1		
C22:6	15,2	17,2	16,2		
Ácidos Graxos Segundo o Número de Duplas Ligações	:1 :2 :3 :4 :5 :6	30,5 1,7 4,0 1,0 12,1 15,2	28,3 2,2 4,7 1,0 11,7 17,2	27,8 2,7 4,5 1,2 16,1 16,2	1,5
Saturados	34,9	34,4	29,7	98,0	
Insaturados <sup>1</sup>	36,2	35,2	35,0	1,5	
Poli-Insat. <sup>2</sup>	28,3	29,9	33,5		
Índice de Iodo <sup>3</sup>	162,7	168,7	182,8	1,3	

1. Consideram-se ácidos graxos insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 1, 2 e 3 duplas ligações.

2. Consideram-se como ácidos graxos poli-insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 4, 5 e 6 duplas ligações.

3. Método descrito no ítem 3.3.2. (Método por Cromatografia Gasosa).

(+) Traços, valores menores a 1,0.

TABELA 3. Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), Hidrogenado com Catalizadores - de Cobre à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 150°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>, durante 5 horas.

Ácido Graxo	Óleo			
	Refinado	Cu-Ba-Cr <sup>1</sup>	Cu-CrO <sup>2</sup>	CuO-on-Silica <sup>3</sup>
(mg / 100 mg de ácidos totais)				
C14:0	3,5	3,9	3,9	3,9
C15:0	+	+	+	+
C16:0	17,5	18,6	17,6	16,8
C16:1	5,0	5,4	6,8	6,0
C16:2	+	+	+	+
C17:0	+	+	1,2	1,3
C18:0	4,8	4,9	4,4	4,3
C18:1	18,8	18,9	21,2	18,0
C18:2	2,7	2,5	3,3	2,3
C18:3	4,5	4,8	2,6	5,4
C18:4	+	+	+	+
C20:0	3,9	5,4	4,0	5,2
C20:1	4,0	1,1	1,6	1,3
C20:4	1,0	1,0	1,2	1,0
C20:5	16,1	11,5	12,0	12,1
C22:0		4,3	2,4	4,7
C22:1		+	+	+
C22:5		+	1,0	1,9
C22:6	16,2	15,7	15,8	15,4
<hr/>				
Ácidos :1	27,8	25,4	29,6	25,3
Graxos Se- :2	2,7	2,5	3,3	2,3
gundo o :3	4,5	4,8	2,6	5,4
Número de :4	1,0	1,0	1,2	1,0
Duplas :5	16,1	11,5	13,0	14,0
Ligações :6	16,2	15,7	15,8	15,4
<hr/>				
Saturados	29,7	37,1	33,5	36,2
Insaturados <sup>4</sup>	35,0	32,7	35,5	33,0
Poli-Insat. <sup>5</sup>	33,3	28,2	30,0	30,4
<hr/>				
Ind.de iodo <sup>6</sup>	182,8	159,7	165,8	162,0

1. Preparado segundo Agustine, R.L. (27)
  2. Preparado segundo Koritala, S.. (24)
  3. Preparado segundo Koritala, S.. (28)
  4. Consideram-se ácidos graxos saturados àqueles que contêm na sua cadeia 1, 2 e 3 duplas ligações.
  5. Consideram-se ácidos graxos poli-insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 4, 5 e 6 duplas ligações.
  6. Método descrito no item 3.3.2. (Método por cromatografia gasosa).
- (+) Traços - valores menores a 1,0.



TABELA 4. Mudanças na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,51, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

Ácido Graxo	TEMPO (minutos)									
	0	30	60	90	120	150	180	240	360	
	( mg / 100 mg de ácidos totais )									
C14:0	3,5	3,1	4,0	4,0	4,2	3,5	3,7	3,3	3,7	
C15:0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
C16:0	17,5	19,5	20,0	20,0	21,5	21,5	21,5	22,0	25,2	
C16:1	5,0	6,2	7,0	6,8	6,9	5,5	1,9	1,5	+	
C16:2	+	+	+	+	+	+	-	-	-	
C17:0	+	1,5	1,8	1,2	1,2	1,2	1,6	1,6	1,4	
C18:0	4,8	5,2	6,6	6,9	6,9	10,6	23,1	26,4	28,1	
C18:1	18,8	17,4	21,0	21,8	18,1	14,0	1,4	+	+	
C18:2	2,7	2,6	2,3	1,8	1,3	1,3	+	+	-	
C18:3	4,5	3,6	3,6	3,6	2,8	2,1	+	-	-	
C18:4	+	+	+	2,4	2,2	1,3	+	-	-	
C20:0	3,9	3,6	4,0	4,3	5,3	7,8	17,7	18,8	24,2	
C20:1	4,0	4,5	5,2	6,4	7,7	9,0	2,4	+	-	
C20:4	1,0	1,0	1,0	3,4	6,2	5,0	+	-	-	
C20:5	16,1	10,2	7,5	4,8	4,7	4,2	2,0	+	-	
C22:0	-	4,5	4,4	7,1	7,0	10,2	24,3	25,7	17,0	
C22:1	-	1,3	1,0	1,8	1,0	1,0	+	-	-	
C22:5	-	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	+	-	-	
C22:6	16,2	14,2	9,2	2,6	1,8	+	+	-	-	
Ácidos	:1	27,8	29,4	34,2	36,8	33,7	29,5	5,7	1,5	+
Graxos Se-	:2	2,7	2,6	2,3	1,8	1,3	1,3	+	+	-
gundo	:3	4,5	3,6	3,6	3,6	2,8	2,1	+	-	-
Número de	:4	1,0	1,0	1,0	5,8	8,4	6,3	+	-	-
Duplas	:5	16,1	11,7	8,5	5,8	5,7	5,2	2,0	+	-
Ligações	:6	16,2	14,2	9,2	2,6	1,8	+	+	-	-
Saturados		29,7	37,4	40,8	43,5	46,1	55,3	91,9	97,8	99,6
Insaturados <sup>1</sup>		35,0	35,6	40,1	42,0	37,8	32,9	5,7	1,5	+
Poli-Insat. <sup>2</sup>		33,3	26,9	18,7	14,2	15,9	11,5	7,0	+	-
Índice de Iodo <sup>3</sup>		182,8	153,3	121,4	98,6	97,4	74,3	13,7	1,4	-

1. Consideram-se ácidos graxos insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 1, 2 e 3 duplas ligações.
  2. Consideram-se ácidos graxos poli-insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 4, 5 e 6 duplas ligações.
  3. Método descrito no item 3.3.2. (Método por cromatografia gasosa).
- (+) Traços - valores menores a 1,0.  
 (-) Não encontrada.

TABELA 5. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

Ácido Graxo	TEMPO ( minutos )							
	0	30	60	90	120	180	240	300
	( mg / 100 mg de ácidos totais )							
C14:0	3,4	3,9	4,0	4,0	4,3	3,8	3,4	3,4
C15:0	+	+	+	+	+	+	+	+
C16:0	17,5	19,2	19,4	20,1	22,2	23,6	25,2	25,7
C16:1	5,0	6,0	6,7	8,1	7,4	3,8	-	-
C16:2	+	+	+	+	+	+	-	-
C17:0	+	1,0	1,7	1,7	1,2	1,2	1,0	1,0
C18:0	4,8	6,7	7,0	8,3	9,7	19,6	25,3	28,5
C18:1	18,8	19,2	23,1	21,8	19,8	11,9	4,3	+
C18:2	2,7	2,4	1,8	1,3	1,6	+	+	-
C18:3	4,5	3,4	2,9	2,2	1,4	+	+	-
C18:4	+	+	2,1	1,6	1,3	+	+	-
C20:0	3,9	5,2	6,0	7,7	8,2	13,6	19,0	19,5
C20:1	4,0	5,1	5,4	5,9	7,3	6,0	1,9	+
C20:4	1,0	1,2	2,6	3,1	4,7	4,1	+	-
C20:5	16,1	9,6	7,1	3,2	1,3	+	+	-
C22:0	-	-	2,2	4,4	4,7	9,8	19,5	19,6
C22:1	-	1,0	1,3	1,7	1,1	+	-	-
C22:5	-	1,0	1,2	+	+	-	-	-
C22:6	16,2	14,8	5,1	4,7	3,4	+	-	-
Ácidos :1	27,8	31,3	36,5	37,5	35,6	21,7	6,2	+
Graxos Se- :2	2,7	2,4	1,8	1,3	1,6	+	+	-
gundo o :3	4,5	3,4	2,9	2,2	1,4	+	+	-
Número de :4	1,0	1,2	4,7	4,7	6,0	4,1	+	-
Duplas Li- :5	16,1	10,6	8,3	3,2	1,3	-	-	-
gações :6	16,2	14,8	5,1	4,7	3,4	+	-	-
Saturados	29,7	36,0	40,3	46,2	50,3	71,6	93,4	97,7
Insaturados <sup>1</sup>	35,0	37,1	41,2	41,0	38,6	21,7	6,2	+
Poli-Insat. <sup>2</sup>	33,3	26,6	18,2	12,6	10,7	4,1	+	-
Índice de Iodo <sup>3</sup>	182,8	153,0	114,8	89,8	77,4	31,9	5,2	-

1. Consideram-se ácidos graxos insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 1, 2 e 3 duplas ligações.
  2. Consideram-se ácidos graxos poli-insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 4, 5 e 6 duplas ligações.
  3. Método descrito no item 3.3.2. (Método por cromatografia gasosa).
- (+) Traços - valores menores a 1,0.  
 (-) Não encontrado.

TABELA 6. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 0,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

Ácido Graxo	TEMPO ( minutos )								
	0	60	90	120	180	240	300	360	
	( mg / 100 mg de ácidos totais )								
C14:0	3,5	4,5	4,5	4,0	3,9	3,5	3,3	3,3	
C15:0	+	1,7	+	+	+	+	+	+	
C16:0	17,5	18,0	19,7	22,8	23,2	23,7	24,1	24,8	
C16:1	5,0	6,3	8,5	6,3	6,1	3,5	1,0	+	
C16:2	+	+	+	+	+	+	-	-	
C17:0	+	1,2	2,4	2,0	1,8	1,6	1,6	1,7	
C18:0	4,8	8,0	10,4	10,8	11,2	17,4	23,8	27,3	
C18:1	18,8	23,0	20,5	20,0	19,8	14,0	6,6	2,1	
C18:2	2,7	3,4	3,0	1,6	1,0	+	+	+	
C18:3	4,5	3,1	2,8	4,0	3,1	+	+	-	
C18:4	+	+	2,2	1,6	1,0	+	+	-	
C20:0	3,9	3,9	4,0	6,2	10,8	19,1	23,6	24,4	
C20:1	4,0	6,0	4,7	6,0	4,1	3,7	2,1	+	
C20:4	1,0	1,0	1,7	3,8	3,5	1,0	+	-	
C20:5	16,1	4,7	3,6	2,4	2,0	+	+	-	
C22:0	-	6,0	6,0	6,2	8,0	12,2	13,6	15,8	
C22:1	-	1,1	1,2	+	+	+	-	-	
C22:5	-	1,4	1,0	+	+	-	-	-	
C22:6	16,2	6,2	4,3	+	+	-	-	-	
Ácidos	:1	27,8	36,4	34,9	32,3	30,0	21,0	9,7	2,1
Graxos	:2	2,7	3,4	3,0	1,6	1,0	+	+	+
Segundo o	:3	4,5	3,1	2,8	4,0	3,1	+	+	-
Número de	:4	1,0	1,0	2,2	7,6	4,5	-	-	-
Duplas Li-	:5	16,1	6,1	4,6	2,4	2,0	+	+	-
gações	:6	16,2	6,2	1,3	+	+	-	-	-
Saturados		29,7	43,3	47,0	52,0	58,9	77,5	90,0	97,3
Insaturados <sup>1</sup>		35,0	42,9	40,7	37,9	34,1	21,0	9,7	2,1
Poli-Insat. <sup>2</sup>		33,3	13,3	11,3	10,0	6,5	+	+	-
Índice de Iodo <sup>3</sup>		182,8	100,6	93,7	68,9	59,0	21,3	8,3	1,8

1. Consideram-se ácidos graxos insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 1, 2 e 3 duplas ligações.
  2. Consideram-se ácidos graxos poli-insaturados àqueles que contêm na sua cadeia 4, 5 e 6 duplas ligações.
  3. Método descrito no item 3.3.2. (Método por cromatografia gasosa).
- (+) Traços - valores menores a 1,0.  
 (-) Não encontrado.

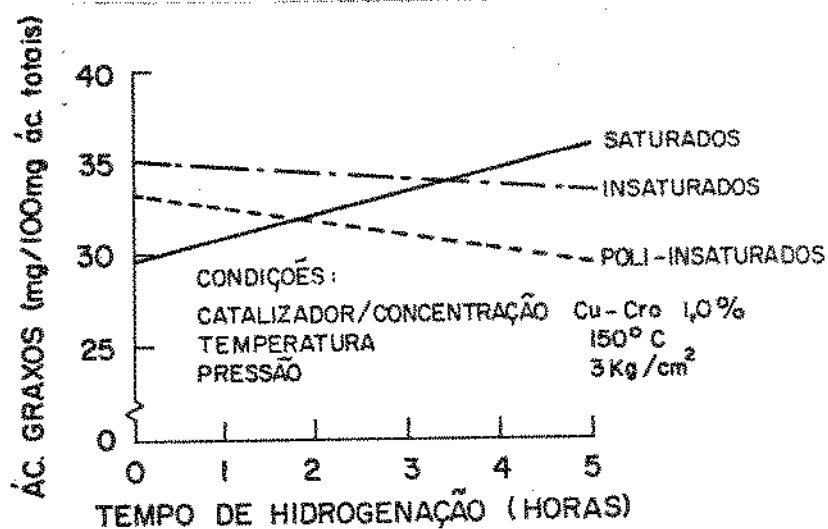


FIGURA 1. Mudança na Composição de Ácidos Graxos Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha, (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Cu-CrO em 1,0% de Concentração.

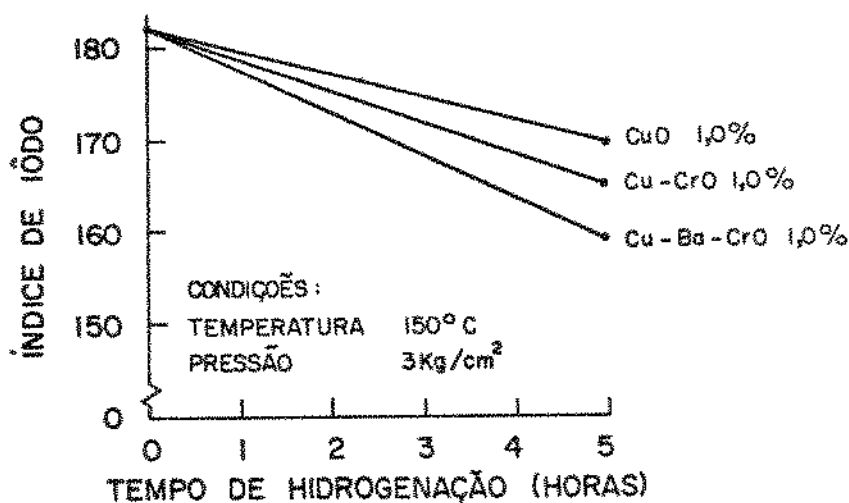


FIGURA 2. Diminuição do Índice de Iodo do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), Durante a Hidrogenação com Catalisadores de Cobre.

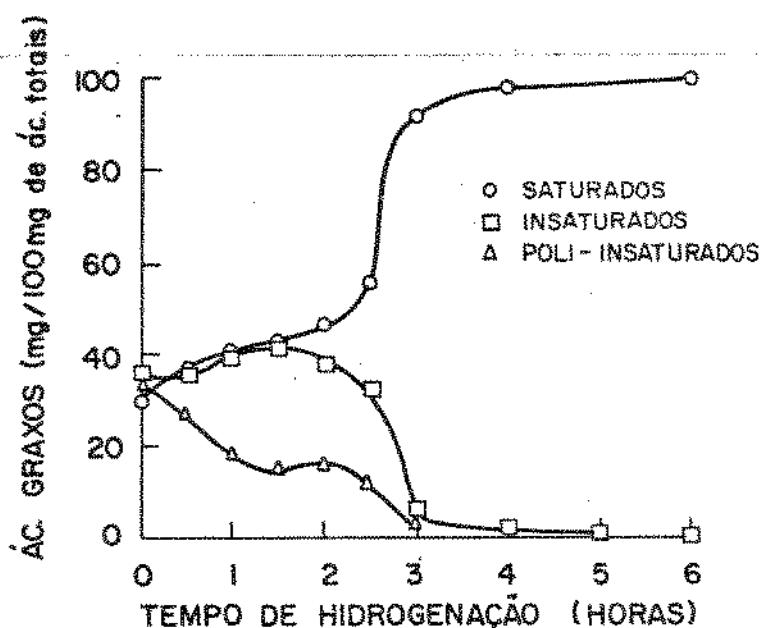


FIGURA 3. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

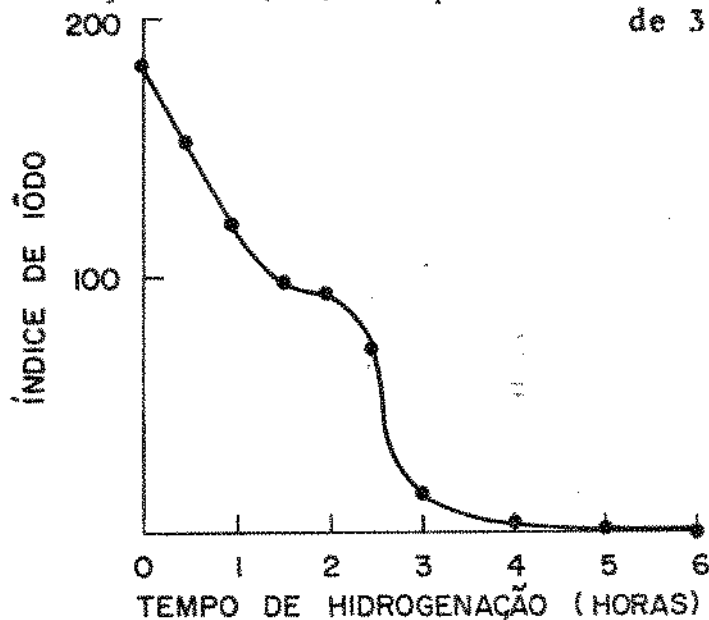


FIGURA 4. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Níquel a Concentração de 1,5%, a Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

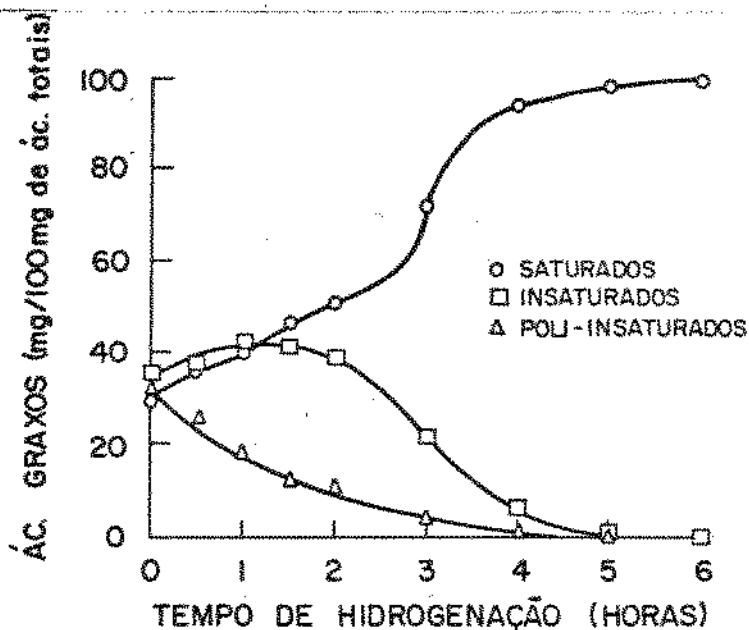


FIGURA 5. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel a Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

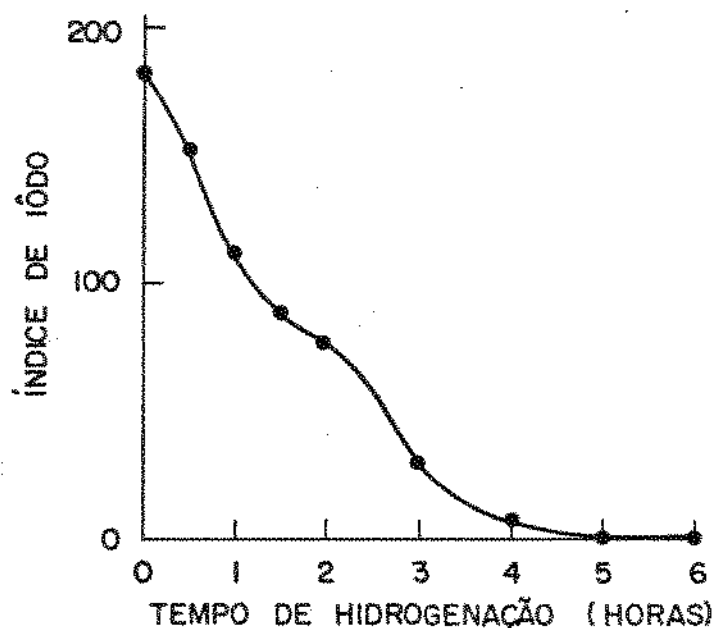


FIGURA 6. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Níquel a Concentração de 1,0%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

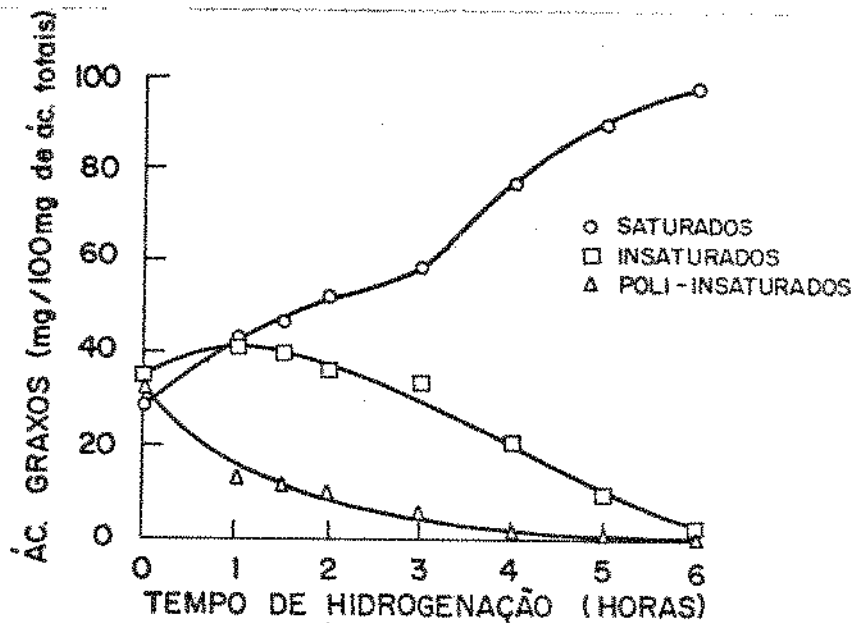


FIGURA 7. Mudança na Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), Durante a Hidrogenação com Catalizador de Níquel à Concentração de 0,5%, a Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

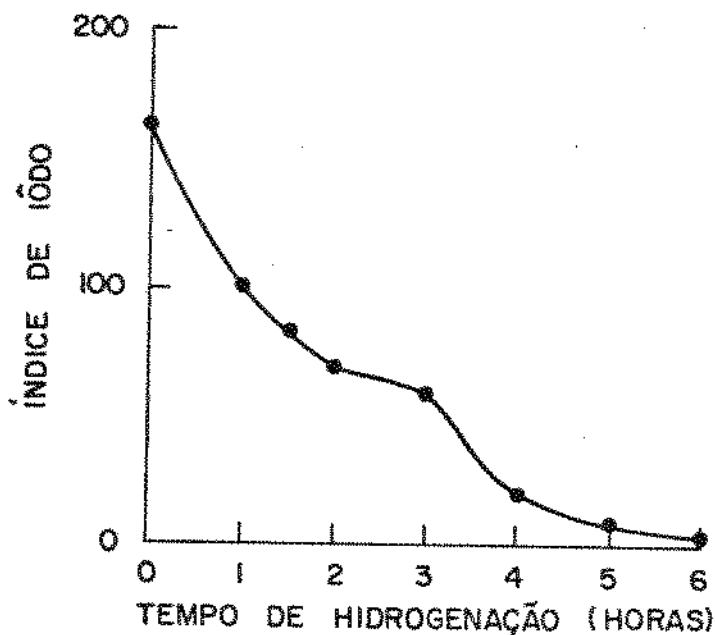


FIGURA 8. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Níquel a Concentração de 0,5%, a Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

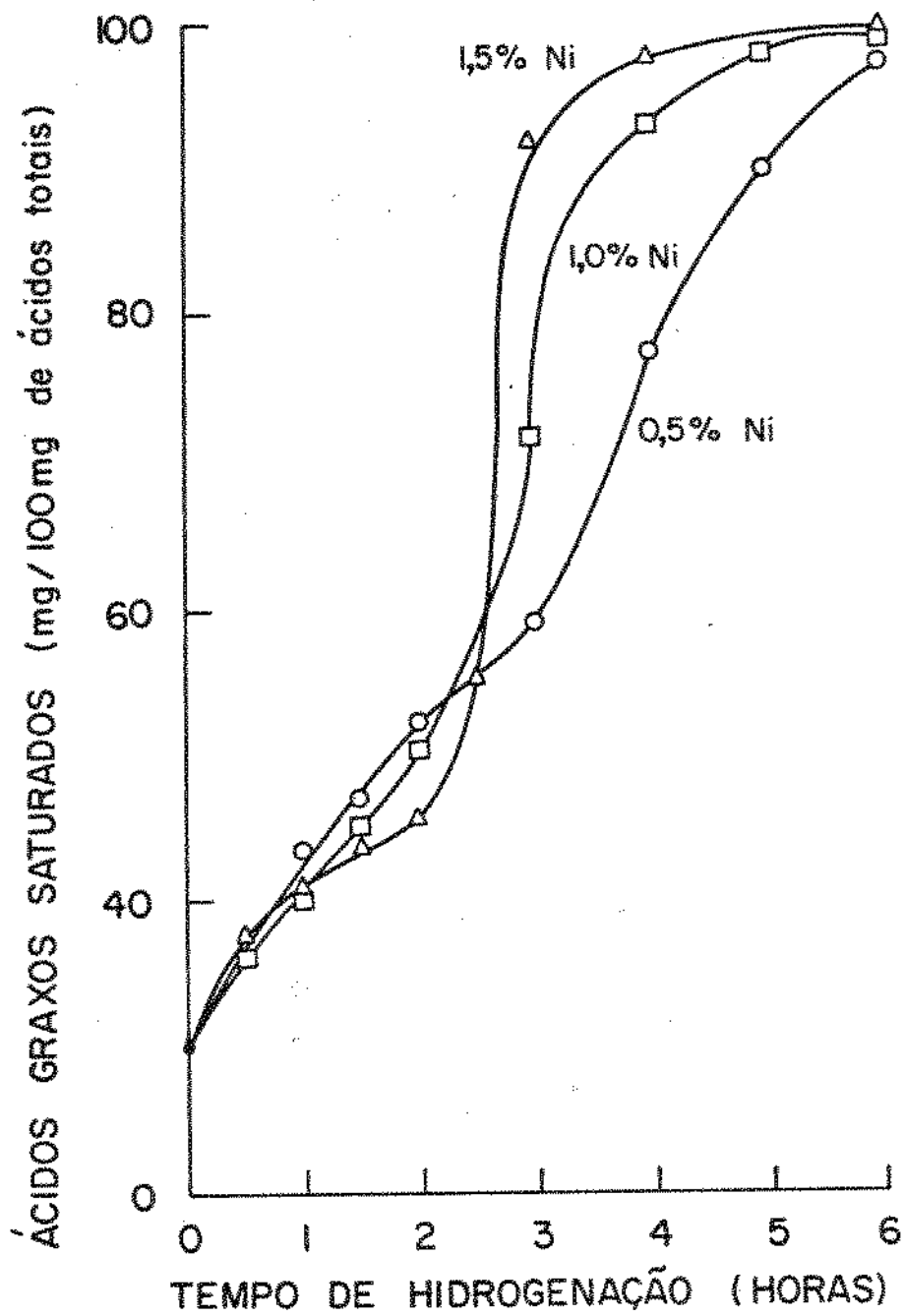


FIGURA 9. Variação no Teor de Ácidos Graxos Saturados do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalisador de Níquel as Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.



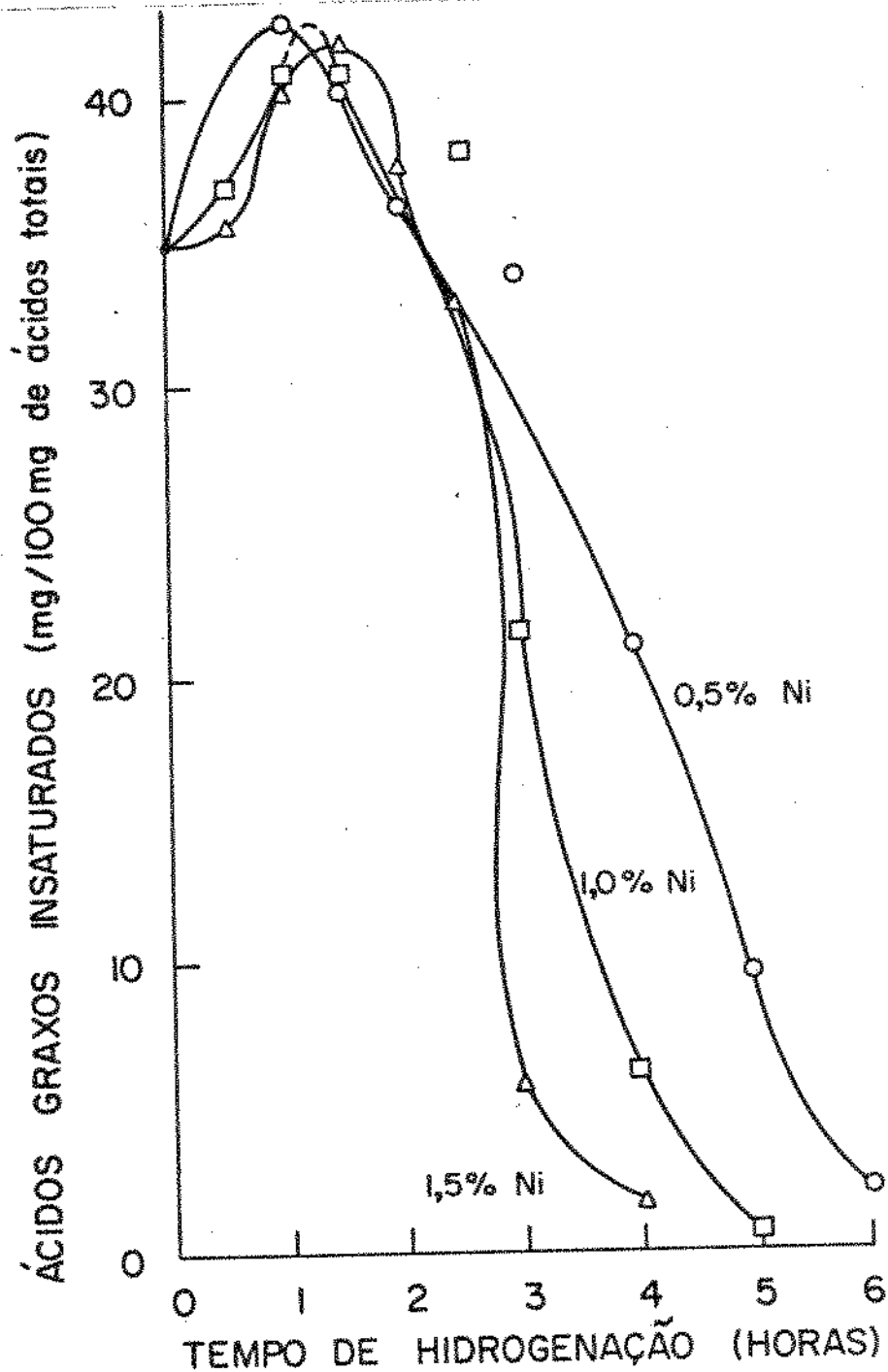


FIGURA 10. Variação no Teor de Ácidos Graxos Insaturados Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*) com Catalisador de Níquel nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 100°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

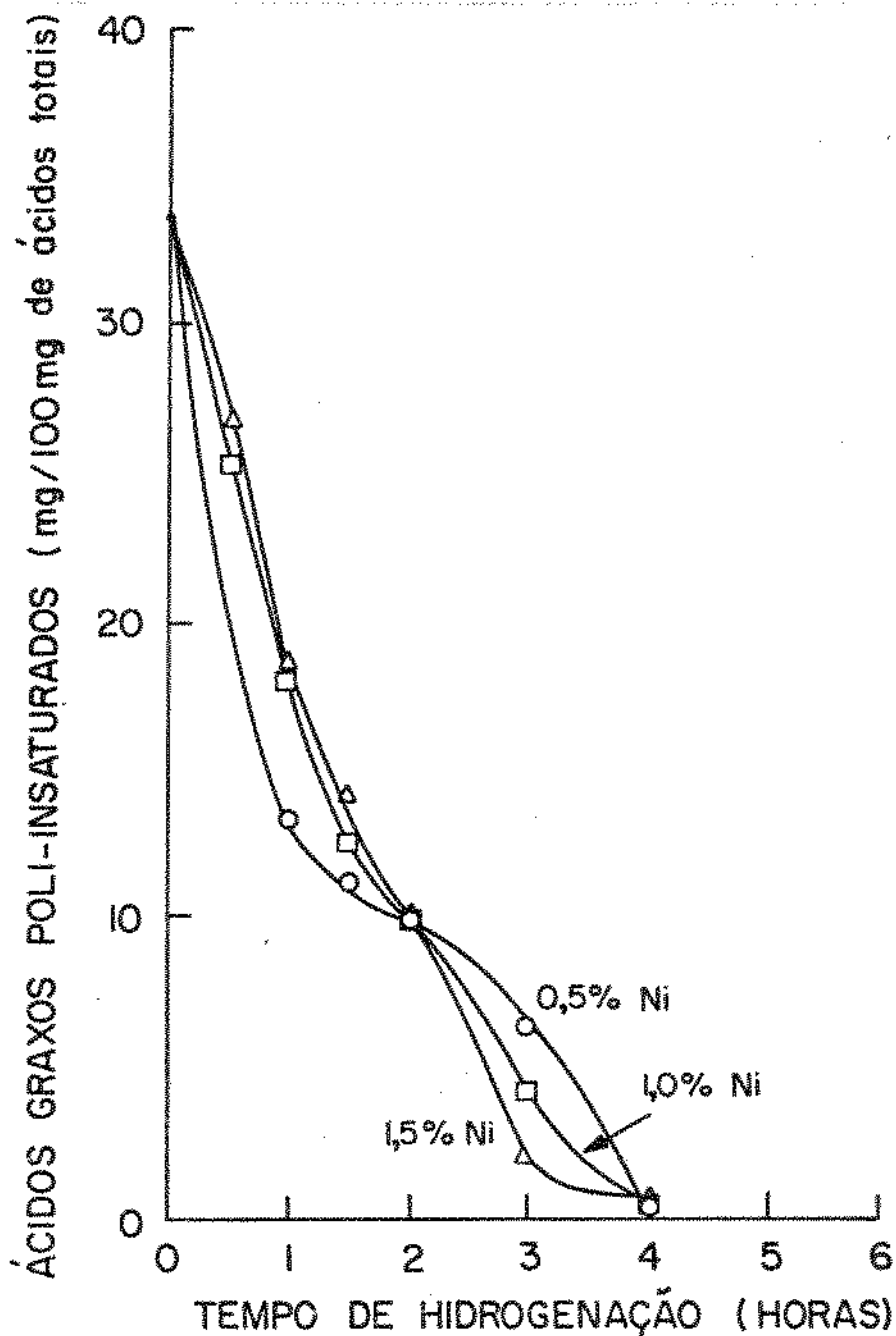


FIGURA 11. Variação no Teor de Ácidos Graxos Poli-insaturados Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalisador de Níquel as Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, a Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

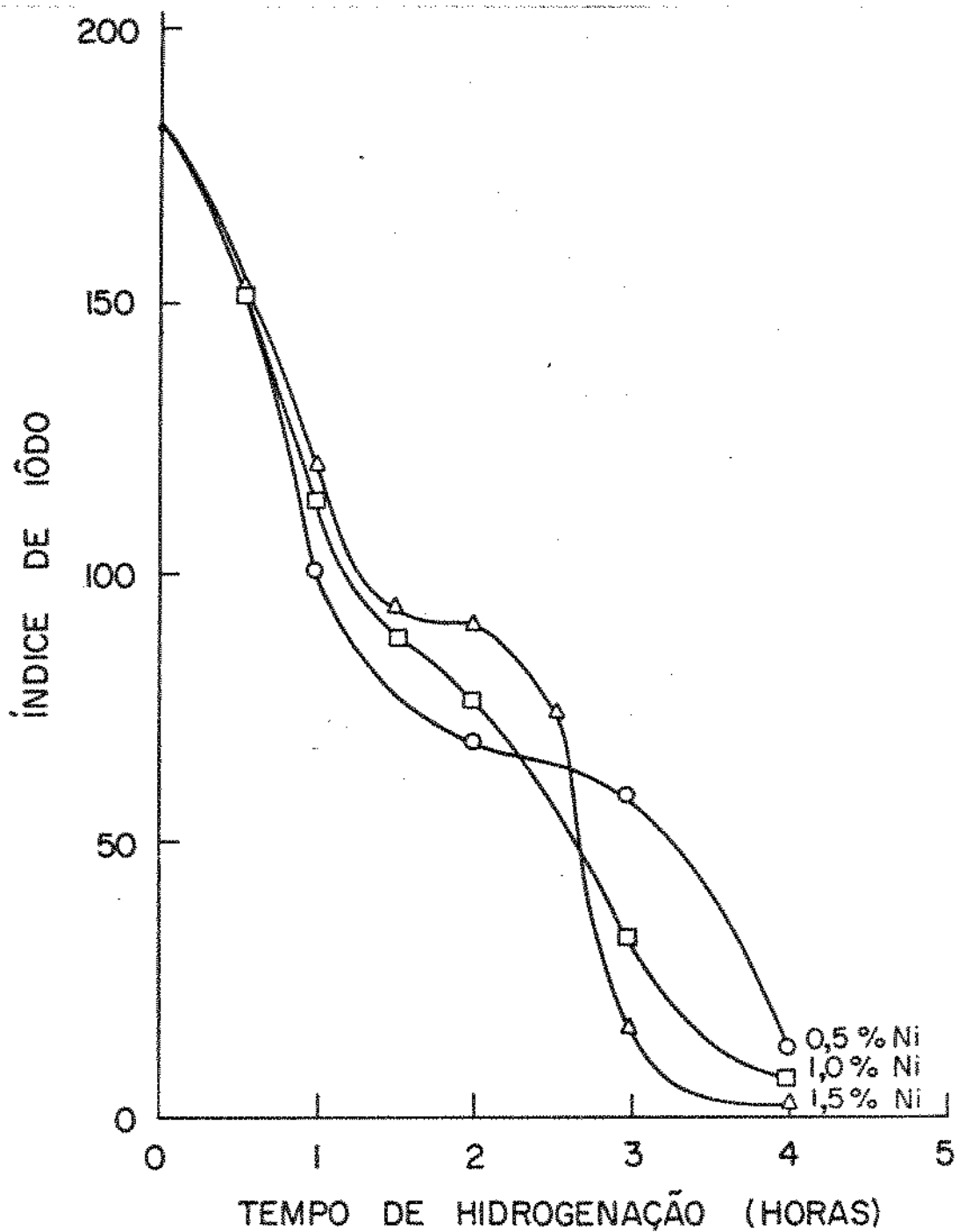


FIGURA 12. Diminuição do Índice de Iodo Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), do Catalisador de Níquel as Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3  $\text{atm/cm}^2$ .

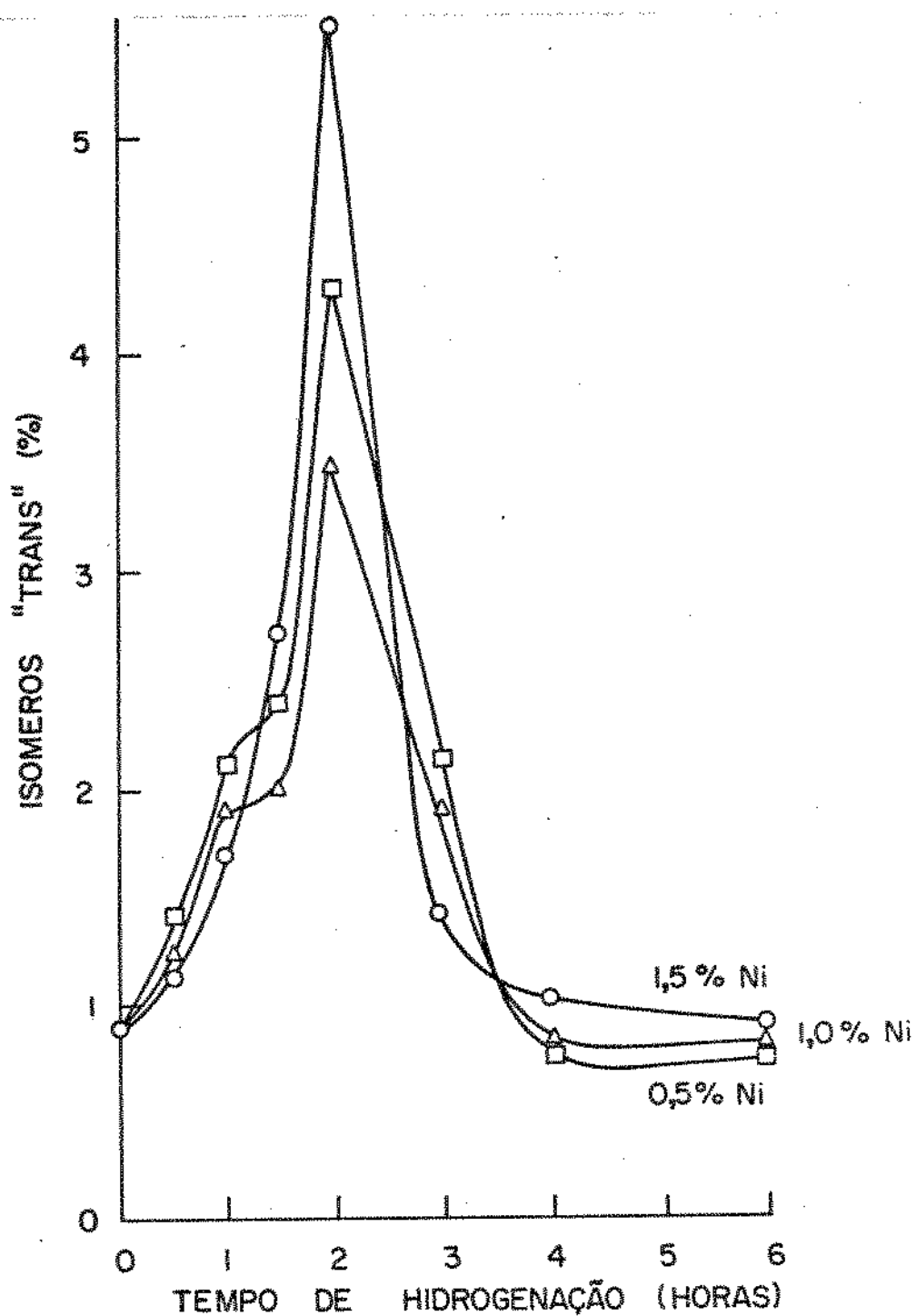


FIGURA 13. Variação no Teor de Isômeros "trans" Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Níquel as Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

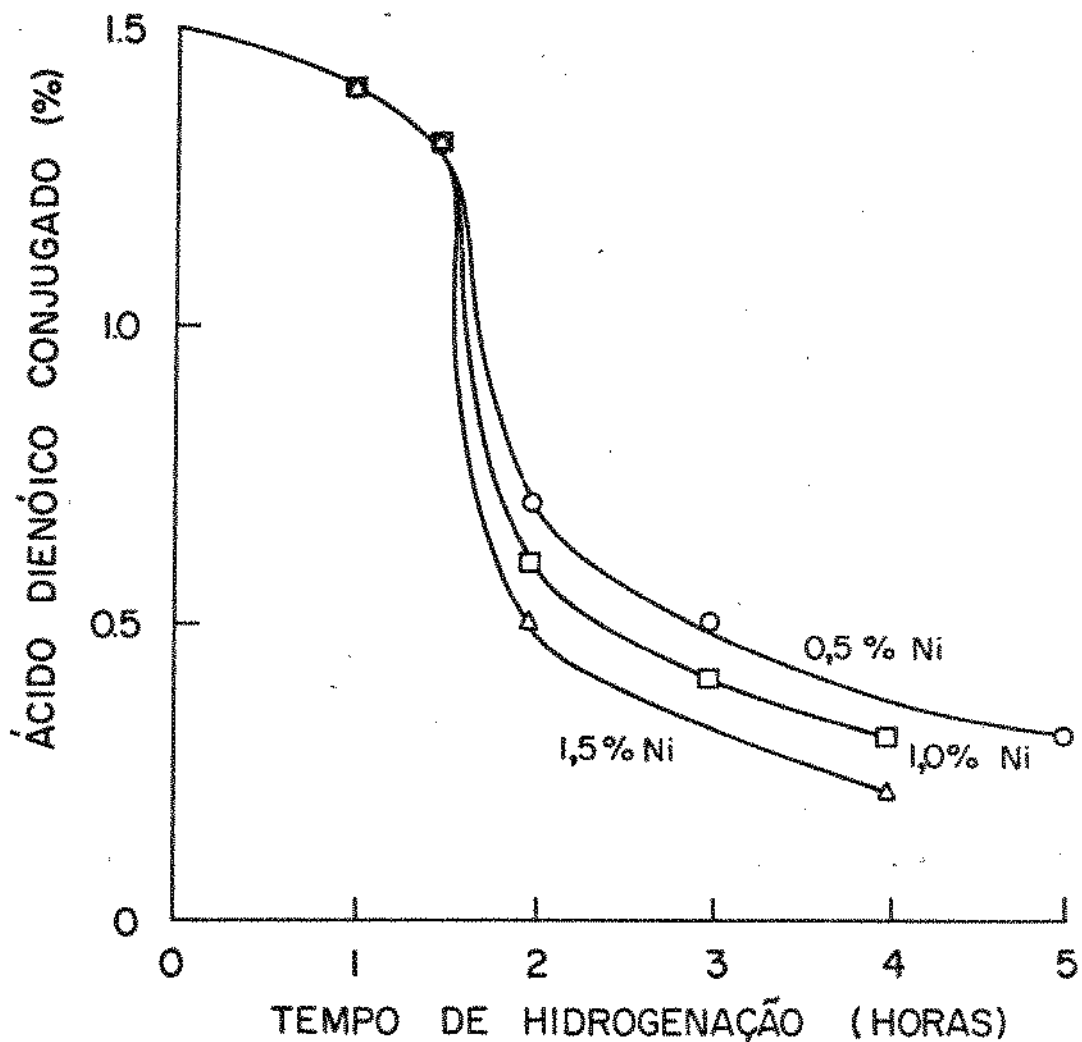


FIGURA 14. Variação no Teor de Ácido Dienólico Conjugado, Durante a Hidrogenação do Óleo de Sardinha (*Sardinella brasiliensis*), com Catalizador de Níquel as Concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, à Temperatura de 180°C e Pressão de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

## 5. CONCLUSÕES

- 5.1. As experiências realizadas com catalizadores de cobre, indicaram que eles tem uma alta seletividade para o ácido - C20:5, embora a eficiência da hidrogenação tenha sido baixa, sendo a máxima redução no valor de índice de iodo - de 23,1 após 5 horas de hidrogenação com o catalizador de Cu-Ba-CrO.
- 5.2. As experiências com catalizadores de níquel demonstraram - uma seletividade ótima e uma eficiência de hidrogenação satisfatória, desde que a diminuição do valor do índice de iodo foi maior de 100 unidades após 3 horas de reação.
- 5.3. A influência da concentração do catalizador de níquel se aprecia em que a maior concentração provoca a produção de ácidos graxos insaturados (1, 2 e 3 duplas ligações), em maior quantidade, considerando estes como produtos intermediários da reação.
- 5.4. O teor de isômeros "trans" nos primeiros 120 minutos da hidrogenação, é função direta da concentração do catalizador,

atingindo um valor máximo nesse ponto, para posteriormente diminuir, conforme os ácidos graxos insaturados se transformam em saturados.

5.6. O efeito da hidrogenação sobre a estabilidade do óleo de sardinha é confirmado pela diminuição no teor de ácido dienoico conjugado, ou seja, que ao diminuir a quantidade de ligações dieno conjugadas a estabilidade aumenta. Esta diminuição é gradual nos primeiros 120 minutos da reação e praticamente igual às três concentrações do catalizador, após esse tempo de reação, a velocidade da diminuição do teor de ligações dieno conjugadas é proporcional à concentração do catalizador.

5.7. Recomenda-se a utilização de catalizadores de níquel, às condições de operação indicadas neste trabalho, sendo a determinação da concentração do catalizador uma função da poli-insaturação do óleo de pescado que queira se processar, assim como o produto final ao que seria destinado o óleo hidrogenado. Mesmo assim, é evidente a necessidade de estudar outros catalizadores, para o que se sugere a utilização e avaliação de misturas de níquel e cobre.

## BIBLIOGRAFIA

1. "REPORT OF THE JOINT UNIDO/FAO EXPERT GROUP MEETING". Rabat, Marocco. December, 1969.
2. CHÁVEZ, A. & RAMÍREZ, J. "Nutricion y Desarrollo Económico". Reporte de Salud Pública N° 5, México, D.F., 1963.
3. STANSBY, M.E. "Fish Oils". AVI Publishing Co. Westport, 1967.
4. SEN, D.P., BHANDARY, C.S., MURTI, J.A.S., NARASIMHA-RAO, S., MUKTA-BAI, R. "Hypocholesterolemic Effect Induced in Rats by Oil-Sardine (Sardinella longiceps) Fish and Sardine Oils having Different Degrees of Unsaturation". J.Am.Oil Chem. Soc. 54, (7), 297-303 (1977).
5. ACKMAN, R.G. & LOEW, F.M. "The Effects of High Levels of Erucic Acid in Rats (From Rapeseed Oil) or Catoleic and Catelaidic Acids (From Partially Hydrogenated Fish Oil) in a Short-Term Study in a Non-Human Primate Species I". Fette, Seifen und Anstrichmittel, 79 (1), 15-24 (1977).
6. ACKMAN, R.G. & LOEW, F.M. "The Effects of High Levels of Erucic Acid in Rats (From Rapeseed Oil) or Catoleic



and Catelaidic Acids (From Partially Hydrogenated Fish Oils) in a Short-Term Study in a Non-Human Primate Species II". *Fette, Seifen und Anstrichmittel*, 79 (2), 58-69 (1977).

7. FERNÁNDEZ, J.C. "Proceso de Extracción para Obtener Concentrado Proteico de Pescado". Tesis Profesional, ESIQIE-IPN, México, D.F., Mayo, (1974).
8. ISLAS, J.T. "Desarrollo de un Proceso de Recuperación de los Subproductos de la Elaboración de Concentrado Proteico de Pescado". Tesis Profesional, ESIQIE-IPN, México, D.F., Diciembre (1974).
9. CONTRERAS, E. & CAMARGO NEVES Fº., L. "Emprego Industrial do Óleo de Pescado". *Revista Nacional de Pesca*, Brasil (1974).
10. BOLETIM DO MERCADO PESQUEIRO Nº 5. UNIDO/FAO/SUDEPE. Brasil (1976).
11. ACKMAN, R.G. "Characteristics of the Fatty Acid Composition and Biochemistry of Some Fresh Water Fish Oils and Lipids, in Comparison with Marine Oils and Lipids". *Comp. Biochem. Physiol.* 22 (8), 907-921 (1967).
12. ACKMAN, R.G. "Fish Oils Composition". *Objective Methods for Food Evaluation*. National Academy of Sciences, 103-

131 (1976).

13. ACKMAN, R.G. "Empirical Relationships Between Iodine Value and Polyunsaturated Fatty Acid. J. Am.Oil Chem. Soc. 43 (6), 385-389 (1966).
14. ACKMAN, R.G. & EATON, C.A. "Variations in Fillet Lipid Content and Some Percent Lipid-Iodine Value Relationship for Large Winter Atlantic herring (*Clopea harengus*), from Southwestern Newfoundland". J.Fish. Res. Board of Can. 33 (7), 1634-1638 (1976).
15. KE, P.J., ACKMAN, R.G., LINKE, B.A. & NASH, D.M. "Differential Lipid Oxidation in Various Parts of Frozen Mackerel". J. Food Tech. (12), 37-47 (1977).
16. ACKMAN, R.G., EATON, C.A. & HINGLEY, J.H. "Menhaden Body Lipids: Some Details of Fatty Acids in Lipids from a Untapped Food Resource". J. Sci. Food Agric. 27, 1132-1136 (1976).
17. EATON, C.A., ACKMAN, R.G., TOCHER, C.S. & SPENCER, K.D. "Canadian Capelin (1972-1973) Fat and Moisture composition, and Fatty Acids from Some Oils and Lipid Extract Triglycerides". J. Fish. Res. Board of Can. 32 (4), 507-513 (1975).
18. LAMBERSTEN, G. & BRAEKKAN, O.R. "Fatty Acid Composition

of Herring Oils". Norwegian Fish Industry Technological Research 4 (13), 1-15 (1965).

19. LAMBERSTEN, G. "Lipids in Fish Fillet and Liver, Comparison of Fatty Acid Composition". Norwegian Fish Industry Technological Research 5 (6), 1-15 (1972).
20. PATTERSON, H.B. W. "Hydrogenation of Vegetable Oils: Hydrogenation Technology". Oleagineaux 28 (12), 583-587 (1973).
21. ROHR, R. "Óleos e Gorduras". Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos. Campinas, S.P. Brasil (1976).
22. PATTERSON, H.B.W. "Hydrogenation of Vegetable Oils: Hydrogenation Process". Oléagineaux 28 (12), 353-359 (1973).
23. LEFÈVRE, J. & BALTES, J. "Nickel/Silber-Hydrierkatalisatoren und ihre Verwendung zur selektiven Härtung von Fetten". Fette, Seifen und Anstrichmittel 77 (2), 125-131 (1975).
24. KORITALA, S. & DUTTON, H.J. "Selective Hydrogenation of Soybean Oil, II. Copper-Chromium Catalyst". J. Am. Oil Chem. Soc. 44 (6), 556-558 (1967).

25. KORITALA, S. "Selective Hydrogenation of Soybean Oil, III. Copper-Exchanged Molecular Sieves and other Supported Catalysts". J.Am.Oil Chem. Soc. 45 (3), 197-200 (1968).
26. KORITALA, S. "Selective Hydrogenation of Soybean Oil, V. A Novel Copper Catalyst with Excellent Re-Use Properties". J.Am. Oil Chem. Soc. 46 (1), 106 (1969).
27. AGUSTINE, R.L. "Catalytic Hydrogenation". Marcel Decker Inc. New Jersey (1965).
28. KORITALA, S. "Selective Hydrogenation of Soybean Oil, VI. Copper-on-Silica Gel Catalyst". J.Am. Oil Chem. Soc. 49 (1), 83-84 (1972).
29. KORITALA, S. "Selective Hydrogenation of Soybean Oil, VIII. Effect of Method of Preparation Upon the Activity of a Copper-Silica Catalyst". J.Am.Oil Chem. Soc. 54 (2), 267-268 (1977).
30. MOULTON, K.J., MOORE, D.J. & BEAL, R.E. "Pilot Plant Selective Hydrogenation of Soybean Oil: Activation and Evaluation of Copper-Containing Catalysts". J. Am. Oil Chem. Soc. 46 (12), 662-666 (1969).
31. MOULTON, K.J., BEAL, R.E. & GRIFFIN, E.L. "Hydrogenation of Soybean Oil with Copper Catalyst Containing Small

Amounts of Nickel Catalyst". J.Am. Oil Chem. Soc. 50  
(11), 450-454 (1973).

32. LIST, G.R., EVANS, C.A., BEAL, R.E., BLACK, L.T., MOULTON, K.J. & COWAN, J.C. "Hydrogenation of Soybean Oil with Copper-Chromium Catalyst: Preliminary Plant Scale Observations". J.Am. Oil Chem. Soc. 51 (6), 240-243 (1974).
33. MOULTON, K.J., BEAL, R.E., WARNER, K. & BOUNDY, B.K. "Flavor Evaluation of Copper-Nickel Hydrogenated Soybean Oil and Blends with Unhydrogenated Oil". J.Am. Oil Chem. Soc. 52 (11), 469-472 (1975).
34. YASUDA, K., PETERSON, R.J. & CHANG, S.S. "Identification of Volatile Flavor Compounds Developing During Storage of a Deodorized Hydrogenated Soybean Oil". J. Am. Oil Chem. Soc. 52 (8), 307-311 (1975).
35. MUKHERJEE, K.D., KIEWITT, I. & KIEWITT, M. "Stationary Catalysts for the Continuous Hydrogenation of Fats". J. Am. Oil Chem. Soc. 52 (8), 282-288 (1975).
36. KUBOTA, Y. "An Aproximate Calculation of the Double Bond Distribution in Isomerized Methyl Oleate and Its Application to the Hydrogenation of Linoleic Acid". Fette, Seifen und Anstrichmittel 78 (3), 118-123 (1976).

37. ADDISON, R.F. & ACKMAN, R.G. "Removal of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Marine Oils during Refining and Hydrogenation for Edible Use". J.A.Oil Chem. Soc. 51 (5), 192-194 (1974).
38. ACKMAN, R.G., HOOPER, S.N. & HINGLEY, J. "Monoethylenic Fatty Acids of a Partially Hydrogenated Herring Oil". J.Am. Oil Chem. Soc. 48 (12), 804-806 (1971).
39. MORK, P.C. "Heterogeneous Hydrogenation of Fish Oils: Kinetic Determination of Catalyst Poisoning". J. Am. Oil Chem. Soc. 49 (7), 426-432 (1972).
40. VIGNERON, P.Y., KORITALA, S., BUTTERFIELD, R.O. & DUTTON, H.J. "Kinetics of Copper-Chromite Hydrogenation of Soybean and Linseed Oils: Effect of Pressure". J.Am. Oil Chem. Soc. 49 (6), 371-375 (1972).
41. BERN, L., HELL, M. & SCHOON, N.H. "Kinetics of Hydrogenation of Rapeseed Oil, II. Rate Equations of Chemical Reactions". J.Am.Oil Chem. Soc. 52 (10), 391-394 (1975).
42. DAFLER, J.R. "Net Hydrogenation Activity: A Rational Index". J.Am.Oil Chem. Soc. 52 (10), 425-426 (1975).
43. HASIMOTO, K., MURAYAMA, K. & NAGATA, S. "Kinetics of the

- Hydrogenation of Fatty Oils". J.Am. Oil Chem. Soc. 48  
(6), 291-295 (1971).
44. ALLEN, R.R. "Calculation of the Linoleic Selectivity  
Ratios of Hydrogenation Catalysts". J.Am.Oil Chem.  
Soc. 44 (7), 466-467 (1967).
45. BUTTERFIELD, R.O. & DUTTON, H.J. "Digital Computer Program  
for Calculating Selectivities of Hydrogenation Catalysts".  
J.Am. Oil Chem. Soc. 44 (8), 549-550 (1967).
46. NISHIGUSHI, T., TAGAWA, T., IMAI, H. & FUKUZUMI, K.  
"Selective Hydrogenation of Methyl Linoleate by Indoline  
and Isopropyl Alcohol". J.Am. Oil Chem. Soc. 54 (4),  
144-149 (1977).
47. AOCS. Official Method of Specific Gravity of Oils and  
Liquid Fats. Cc 10a-25.
48. AOCS. Tentative Method Acid Value. Cd 3a-63.
49. AOCS. Official Method Saponification Value, Cd 3-25.
50. AOCS. Official Method Free Fatty Acids. Ca 5a-40.
51. AOCS. Official Method Unsaponifiable Matter. Ca 6b-40.

52. AOCS. Official Method Peroxide Value. Cd 8-53.
53. AOCS. Official Method Moisture and Volatile Matter.  
Ca 2b-38.
54. AOCS. Official Method Refractive Index. Cc 7-25.
55. AOCS. Official Method Spectrophotometric Determination  
of Conjugated Dienoic Acids. Ti 1a-64.
56. AOCS. Tentative Method. Isolated "TRans" Isomers. Cd  
14-61.
57. KATES, M. "Techniques in Lipidology". American Elsevier  
Publishing Co. New York (1972).
58. METCALFE, L.D., SCHMITZ, A.A. & PELKA, J.R. "Analytical  
Chemistry. 38 (4), 514-515 (1966).
59. CATÁLOGO TÉCNICO UNICHEMA INTERNACIONAL, "Pricat Ni  
Catalysts for Edible Oils and Fats". (1977).
60. MANUAL DE INSTRUCCIONES, AUTOCLAVE 4 LITROS, LAMPART:  
Budapest, Hungria (1965).



61. BEN-ET, G., DOLEV, A. & STERN, R. "Two Step Homogeneous Conjugation and Hydrogenation of Methyl Esters of Unsaturated Fatty Acids". J. Am. Oil Chem. Soc. 49 (4), 205-206 (1972).
62. MANUAL PYE UNICAM. Método Cu Modificado por WEINER, J.P. & TAYLOR, L. England (1969).
63. FARKAS, T. & HERODEK, S. "The Effect of Environmental Temperature on the Fatty Acid Composition of Crustacean Plankton". Biol. Res. Inst. of the Hungarian Academy of Science, Tihany, Hungary. J. Lipid Res. (5), 369-373 (1964).
64. WEBER, E.J., ALEXANDER, D.E. "Fatty Acids". J. Am. Oil Chem. Soc. 52 (9), 370-373 (1975).

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Doutor FREDERICK C.STRONG III, pela orientação e apoio constante durante a realização desta Tese, assim como pela sua amizade.
- Ao Professor Doutor EMILIO CONTRERAS GUZMÁN, pela valiosa orientação, comentários durante o desenvolvimento deste trabalho e pela sua amizade.
- Ao Engenheiro REGINALDO ROMERO DE SOUSA, de Castro Indústria e Comercio de Pesca, Ltda., Guarujá, São Paulo, pelo fornecimento do Óleo de Sardinha utilizado neste estudo.
- Ao Professor Doutor MIGUEL RUSSO, Diretor do Colégio Técnico - Industrial "Conselheiro Antonio Prado", e ao Professor Doutor-ELEUTÉRIO PINOTTI, Chefe do Laboratório Piloto, pelas facilidades oferecidas no emprego da Autoclave para Hidrogenação.
- Ao Professor Doutor KENETH COLLINS do Instituto de Química da UNICAMP, pelo fornecimento dos reagentes para a elaboração dos Catalizadores de Cobre e para a determinação de isômeros "trans".
- Ao Professor Doutor RODOLFO ROHR e ao Doutor FRANCISCO COSTA, da Miracema-Nuodex, S.A., pelo fornecimento do Catalizador de Níquel.

- Ao Professor Doutor LEOPOLD HARTMAN pelos interessantes comentários e sugestões.
- À Direção da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola , e ao pessoal do Laboratório de Análise de Alimentos, pelas facilidades oferecidas para o desenvolvimento desta tese.
- Ao "Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia de México", pela concessão da Bolsa de Estudo.
- Ao Doutor JUAN AZUARA SALAS e ao Engenheiro HANS BACKHOFF U., da empresa "Productos Pesqueros Mexicanos, S.A. de C.V.", pelo apoio moral e econômico para o desenvolvimento do Curso de Mestrado e a realização deste trabalho.
- Aos Professores do Programa de Mestrado em Tecnologia de Alimentos da Área de Pescado.
- Aos Colegas e Amigos.