

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parou
Este exemplar corresponde à redação final da tese de
fornecida por Renato Grimaldi e aprovada pela Comis-
são julgadora em 22.09.94.



ADEQUAÇÃO TECNOLÓGICA PARA EXTRAÇÃO
E REFINO DO ÓLEO DE CANOLA/COLZA

Renato Grimaldi
Químico Industrial

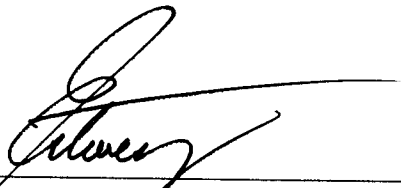
Prof. Dr. Walter Esteves
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP para
obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

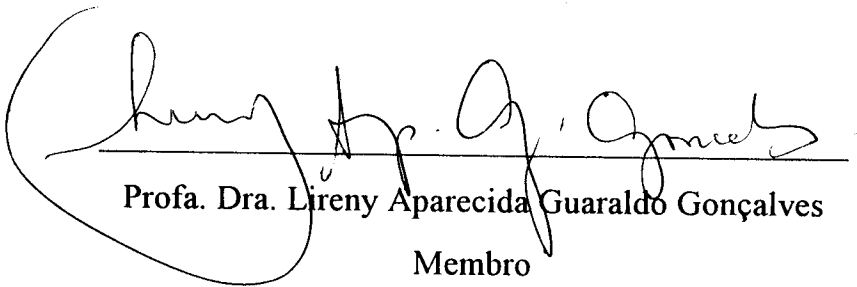
Campinas

1994

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Walter Esteves
Orientador



Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Membro



Prof. Dr. Emilio Segundo Contreras Guzmán
Membro



Prof. Dr. Morris Willian Montgomery
Suplente

Campinas, 22 de Setembro de 1994

À Rosangela e Larissa

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Walter Esteves, sempre solícito, pelo seu apoio, amizade e incentivo na orientação deste trabalho.

Ao Engenheiro Pedro M. de Magalhães, do CPQBA-UNICAMP, pela doação das amostras e apoio para o desenvolvimento do trabalho.

Ao pessoal do laboratório Roseli, Rosana, Renata, D.Luna, Ivan e Luciano, que sempre me auxiliaram no trabalho.

A todo pessoal do laboratório de óleos e gorduras: alunos de iniciação científica, de pós-graduação e professores, que direta ou indiretamente contribuíram e compartilharam todos os momentos no decorrer do meu mestrado.

À minha esposa Rosangela e minha filha Larissa, por terem me dado apoio e incentivo.

Aos meus pais e irmãos, por tudo que compartilharam comigo.

Ao pessoal da COCAMAR, pela carinhosa recepção em Maringá e pelo atendimento sempre gentil no envio de amostras.

À Profa. Hilary, pela correção do texto em inglês.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
RESUMO	vi
SUMMARY	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. HISTÓRICO	2
2.1.1. Definição - Canola.....	3
2.2. PRODUÇÃO MUNDIAL	3
2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SEMENTE	4
2.3.1. Características Gerais	4
2.3.2. Componentes Lipídicos	7
2.3.2.1. Composição em ácidos graxos.....	7
2.3.2.2. Fosfatídios.....	9
2.3.2.3. Tocoferóis	10
2.3.2.4. Esteróis	11
2.3.3 Componentes indesejáveis.....	13
2.3.3.1. Clorofila.....	13
2.3.3.2. Ácido erúico	14
2.3.3.3. Glucosinolatos.....	15
2.4. ASPECTOS NUTRICIONAIS	19

2.4.1. Óleos e gorduras na alimentação.....	19
2.4.2. Ácidos graxos saturados / insaturados.....	19
2.5. INDUSTRIALIZAÇÃO DA SEMENTE.....	20
2.5.1. Armazenamento.....	20
2.5.2. Preparação da matéria-prima.....	21
2.5.2.1. Limpeza	21
2.5.2.2. Pré-aquecimento.....	22
2.5.2.3. Laminação.....	22
2.5.2.4. Cozimento	23
2.6. EXTRAÇÃO	24
2.6.1. Prensagem total	25
2.6.2. Pré-prensagem.....	26
2.6.3. Extração com solvente.....	27
2.7. PRODUTOS DA EXTRAÇÃO DA SEMENTE	28
2.7.1. Óleo bruto de canola.....	28
2.7.2. Farelo de canola.....	30
2.8. REFINO CONVENCIONAL DO ÓLEO	32
2.8.1. Degomagem.....	32
2.8.2. Neutralização.....	35
2.8.3. Branqueamento.....	37
2.8.4. Desodorização	39
2.9. PROCESSO FÍSICO DE REFINAÇÃO.....	41

2.9.1. Degomagem ácida.....	42
2.9.2. Branqueamento ácido	42
2.10.SEDIMENTOS NO ÓLEO DE CANOLA	43
3.MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1.MATERIAL.....	45
3.1.1.Amostra	45
3.1.2.Reagentes	45
3.1.3.Instrumental.....	45
3.2.MÉTODOS.....	46
3.2.1.Metodologias	46
3.2.2.Processamentos das sementes	47
3.2.3.Branqueamento do óleo bruto de Expeller	51
3.2.4.Processamento final do óleo bruto de Expeller.....	53
3.2.4.1.Extração do óleo.....	53
3.2.4.2.Branqueamento ácido	53
3.2.4.3.Desodorização/Destilação.....	53
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. CARACTERÍSTICAS DAS SEMENTES DE COLZA	54
4.1.1. Teor de umidade.....	54
4.1.2. Composição centesimal	55
4.1.3. Composição em ácidos graxos	55
4.1.4. Determinação do teor de glucosinolatos.....	56

4.2. SELEÇÃO DAS VARIEDADES	58
4.3. ESTUDO DOS LIPÍDIOS DAS VARIEDADES CTC 4 E NIKLAS	59
4.3.1. Composição lipídica	59
4.3.2. Composição em ácidos graxos	59
4.3.3. Fracionamento dos lipídios totais.....	60
4.3.4. Composição fosfolipídica	61
4.3.5. Determinação dos fatores de conversão fósforo-fosfolipídios.....	64
4.4. PROCESSAMENTOS DA SEMENTE.....	65
4.5. BALANÇO DE MASSA DAS EXTRAÇÕES.....	66
4.6. AVALIAÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS	70
4.7. SELEÇÃO DO PROCESSAMENTO PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	72
4.8. AVALIAÇÕES DOS LOTES.....	73
4.8.1. Óleos brutos de expeller	73
4.8.2. Óleos brutos de extração.....	74
4.8.3. Teor de tocoferóis.....	75
4.8.4. Composição em ácidos graxos	76
4.9. BRANQUEAMENTO DO ÓLEO BRUTO DE EXPELLER.....	77
4.9.1. Influência da adição do ácido cítrico.....	77
4.9.2. Influência do teor de terra clarificante.....	78
4.9.3. Influência da temperatura de branqueamento	78
4.9.4. Influência do tempo de branqueamento.....	79
4.10. PROCESSAMENTO FINAL DO ÓLEO BRUTO DE EXPELLER.....	80

4.10.1 Extração do óleo	80
4.10.2 Branqueamento ácido	80
4.10.3 Desodorização/Destilação	81
5. CONCLUSÕES.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
01 - Produção mundial dos 10 principais óleos e gorduras (1992).....	4
02 - Composição típica de espécies de canola	5
03 - Composição centesimal de sementes de canola e soja	6
04 - Relação entre a qualidade da semente e do óleo de canola	7
05 - Composição em ácidos graxos de alguns óleos refinados no Canadá.....	8
06 - Composição dos lipídeos polares em LEAR.....	9
07 - Composição dos fosfolipídeos nos insolúveis em acetona de óleos de canola, soja e girassol, degomados com água.....	10
08 - Teor de tocoferóis em óleos vegetais.....	11
09 - Teor de esteróis em óleos vegetais	12
10 - Composição da fração de esteróis livres em óleos de colza/canola	13
11 - Fatores importantes na operação de pré-prensagem.....	26
12 - Características de óleos brutos de canola	29
13 - Composição química dos farelos de canola e soja	31
14 - Velocidade relativa de hidratação de alguns fosfatídeos à temperatura de 80°C.....	33
15 - Padrões canadenses para o óleo de canola.....	35
16 - Características de um óleo de canola neutro, lavado e seco	37
17 - Especificações para o óleo de canola neutralizado e branqueado.....	39
18 - Especificações para o óleo de canola desodorizado.....	41
19 - Composição do sedimento do óleo de canola	43

20 - Teor de umidade das 5 variedades de colza.....	54
21 - Composição centesimal das 5 variedades de colza	55
22 - Composição em ácidos graxos em óleos das 5 variedades de colza	56
23 - Teores de glucosinolatos totais (μ moles/ g semente) nas 5 variedades de colza	57
24 - Teor de ácido erúico (C22:1) e linolênico (18:3) em lipídeos de 5 variedades de colza	59
25 - Composição lipídica das variedades CTC-4 e Niklas	59
26 - Composição em ácidos graxos dos lipídeos livres, ligados e totais de 2 variedades de colza.....	60
27 - Composição lipídica dos lipídeos totais das variedades CTC-4 e Niklas	61
28 - Composição fosfolipídica dos lipídeos polares das variedades Niklas e CTC-4.....	64
29 - Fatores de conversão em variedades de colza.....	65
30 - Teores de umidade em sementes de colza antes dos processamentos.....	66
31 - Identificações dos lotes de óleos brutos de expeller	73
32 - Características dos óleos brutos de expeller	74
33 - Características dos óleos brutos de extração.....	75
34 - Teor de tocoferóis totais(mg/100g) presente em óleos brutos de colza	75
35 - Composição em ácidos graxos em óleos brutos de colza	76
36 - Influência da adição de ácido cítrico	77
37 - Influência do teor de terra clarificante.....	78
38 - Influência da temperatura de branqueamento	79
39 - Influência do tempo de branqueamento.....	79

40 - Características do óleo bruto de Expeller (lote final).....	80
41 - Características do óleo branqueado.....	81
42 - Características dos óleos desodorizados.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
01 - Alterações nos pigmentos (clorofila) durante o processamento do óleo de canola.....	14
02 - Fórmula estrutural do ácido erúico	15
03 - Estrutura geral do glucosinolato.....	15
04 - Produtos da hidrólise dos glucosinolatos.....	16
05 - Princípios das análises de glucosinolatos	18
06 - Ciclo de fatores que afetam a ação enzimática	20
07 -Fluxograma do pré-processamento da colza/canola.....	21
08 - Fluxograma de extração do óleo de colza/canola.....	25
09 - Etapas do processamento do óleo de canola.....	30
10 - Processamento nº1.....	48
11 - Processamento nº2.....	49
12 - Processamento nº3.....	49
13 - Processamento nº4.....	50
14 - Processamento nº5.....	50
15 - Processamento nº6.....	51
16 - Curva padrão de glucose (Método da glucose-oxidase).....	58
17 - Cromatograma de CCD bi-dimensional dos lipídeos polares de colza (variedade CTC-4).....	62
18 - Cromatograma de CCD bi-dimensional dos lipídeos polares de colza (variedade Niklas).....	63

19 - Balanço de massa do processamento nº1	66
20 - Balanço de massa do processamento nº2	67
21 - Balanço de massa do processamento nº3	68
22 - Balanço de massa do processamento nº4	68
23 - Balanço de massa do processamento nº5	69
24 - Balanço de massa do processamento nº6	69
25 - Teor em ácidos graxos livres em amostras de óleo de colza	70
26 -Teor de clorofila em amostras de óleo de colza.....	71
27 - Teor de fósforo em amostras de óleo de colza.....	71

RESUMO

Cinco variedades de colza (CTC 714, CTC 5845, CTC 4, CTC RS84 e Niklas) produzidas experimentalmente na região de Campinas pelo Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA-UNICAMP), foram caracterizadas quanto à composição centesimal, composição em ácidos graxos no óleo e teor de glucosinolatos totais na semente. As cinco variedades apresentaram composições centesimais semelhantes e altos teores de glucosinolatos. Quanto a composição em ácidos graxos, as variedades CTC 5845 e CTC RS84 mostraram altos teores de ácido erúico (31,55 e 30,83% respectivamente), enquanto que as outras 3 (CTC 714, CTC 4 e Niklas) apresentaram baixos níveis desse ácido (2,80, 2,45 e 0,95%, respectivamente). Com base nos teores de glucosinolatos, verificou-se que nenhuma variedade pode ser chamada de Canola. Após as análises dos resultados, 2 variedades foram selecionadas para o prosseguimento do trabalho (CTC 4 e Niklas), tendo como base o menor teor de ácido erúico no óleo.

Estudou-se os componentes lipídicos das 2 variedades selecionadas através do fracionamento dos lipídeos totais em neutros e polares, determinação da composição fosfolipídica dos lipídeos polares e o cálculo dos fatores de conversão de fósforo em fosfatídeos, muito utilizado nos processos industriais. A composição fosfolipídica mostrou-se semelhante aos valores da literatura e o fator de conversão encontrado (25) foi inferior ao utilizado nos processos comerciais (30).

Numa etapa posterior, processou-se a variedade Niklas de várias formas, objetivando um maior rendimento na extração com Expeller e como consequência, um menor teor de óleo residual na torta. Os valores de 7,5 a 14,2% de óleo residual evidenciaram a importância da escolha do processamento adequado. Os óleos obtidos das extrações com Expeller (óleo bruto de Expeller) e da extração com solvente da torta (óleo bruto de extração) foram caracterizados quanto aos ácidos graxos livres, clorofila e fósforo, ficando evidenciada a qualidade superior dos óleos brutos de Expeller. As diferenças mais marcantes foram nos teores de fósforo, 9,8 a 39 mg/Kg

para os óleos brutos de Expeller e 692,3 a 1628,9 mg/Kg para os óleos brutos de extração. As características do óleo bruto de Expeller mostraram que o mesmo possui condições ideais para ser processado através do refino físico, desaconselhando, portanto, sua mistura com o óleo bruto de extração.

Na etapa final do trabalho processou-se a variedade Niklas e uma outra variedade de origem comercial, com a finalidade de se mostrar a realidade em termos de mercado. O óleo final obtido apresentou características excelentes e pode comprovar a grande facilidade de se refinar o óleo bruto de Expeller.

Uma observação importante é quanto a alta porcentagem de grãos verdes nas sementes comerciais. Isso ficou evidente pelo alto teor de clorofila no óleo o que conseqüentemente, exige maiores quantidades de terras clarificantes para melhoria da cor, aumentando portanto, o custo e as perdas no processo.

SUMMARY

Five cultivars of rapeseed (CTC 714, CTC 5845, CTC 4, CTCRS84 e Niklas), experimentally grown in the region of Campinas by the Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA-UNICAMP), were characterized regarding their centesimal composition, fatty acid composition of the oil and total glucosinolate content in the seed. All the five cultivars showed similar centesimal composition as well as high glucosinolate contents. Regarding their fatty acid composition, the varieties CTC 5845 and CTCRS84 presented high contents of erucic acid (31.55 and 30.83%, respectively) whereas the others 3 (CTC 714, CTC 4 and Niklas) presented low levels of that acid (2.80, 2.45 and 0.95%, respectively). Considering the glucosinolate contents, no cultivars can be named Canola. After the analysis of the results, 2 varieties were selected, based on the lowest erucic acid content in the oil.

The lipid contents of these 2 varieties were studied by fractionation of the total lipids into neutral and polar lipids, determination of phospholipids composition of the polar lipids and the estimate of conversion factors of phosphorus into phosphatides, extensively used in the industry procedures. The phospholipid compositions found in this work were similar to the literature values and the conversion factor was inferior to that used in the commercial procedures.

In a posterior step, the Niklas variety was processed in different ways obtaining a higher yield in the extraction with Expeller and consequently a lower content of residual oil in the cake. The values of residual oil ranged from 7.5 to 14.2% showing the importance of the choice of an adequate procedure. The oils obtained from the extraction with the Expeller (Expeller crude oil) and from the cake extracted with solvent (extraction crude oil) were characterized regarding to free fatty acids, chlorophyll and phosphorus. The Expeller crude oils quality was clearly superior. The phosphorus content ranged from 9.8 to 31mg/Kg for the Expeller crude oils while it ranged from 692.3 to 1628.9mg/Kg for the extraction crude oils. The Expeller crude oil characteristics showed they have the ideal conditions to be processed by physical refining, so its mixture with the extraction crude oil is not advised.

In the final step of the work, the varieties Niklas and a commercial one were processed, to afford a comparison among the final oils obtained with respect to their market viability. Both presented excellent characteristics, proving in this way, the great facility of refining Expeller crude oil.

It is important to emphasize the high percentage of green grains in the commercial seeds, which increase the content of chlorophyll in this oil. Therefore, larger amounts of bleaching earths are necessary to improve the color of the product, increasing, in this way, the costs and wastes of the procedure.

1.INTRODUÇÃO

Canola é uma modificação genética da oleaginosa conhecida como colza e é, ao lado da própria colza, o terceiro óleo mais produzido no mundo. A história da colza começou a milhares de anos e seu óleo já foi utilizado como agente iluminante, óleo lubrificante, na indústria de sabões, tintas, etc.

O desenvolvimento da Canola teve início no final dos anos 50, quando começaram os questionamentos sobre os efeitos adversos devido a presença do ácido erúico no óleo e dos glucosinolatos no farelo da colza. Desde então, a engenharia genética se encarregou de reduzir esses compostos a níveis toleráveis.

O nome "Canola" foi registrado no Canadá como sendo sementes derivadas de espécies *Brassica napus* ou *Brassica campestris*, contendo menos de 2% de ácido erúico no óleo e menos de 30 μ moles de glucosinolatos / g de farelo desengordurado. Esse nome serviu para distinguir as novas variedades com baixos teores desses compostos das variedades mais antigas contendo altos teores (UNGER, 1990).

No Brasil, a Canola já está sendo cultivada no Paraná, e seu óleo é comercializado em diversos estados do país. Seu desenvolvimento é uma realidade e sua expansão no mercado brasileiro já pode ser sentida.

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar cinco cultivares de colza produzidas experimentalmente pelo Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas Biológicas e Agrícolas (CPQBA - UNICAMP) e a partir dessa caracterização, estudar alguns processamentos para a extração do óleo, além do refino físico do óleo obtido pela extração com Expeller. Para se aproximar da realidade do mercado, realizou-se também o processamento da canola com uma semente comercial, cultivada no Paraná.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

Canola é uma nova variedade, fruto da engenharia genética da antiga e conhecida oleaginosa chamada "colza". A colza pertence às plantas da família Brassica e tem sido cultivada, especialmente na Ásia, há pelo menos 4000 anos (PATTERSON, 1989).

A palavra "rapeseed" é derivada da palavra latina "rapum" e significa nabo. Ao contrário de outras oleaginosas como soja, girassol e algodão, o nome "colza" se refere a mais de uma espécie de planta e seu uso é para denotar sementes derivadas de algum membro da família Brassica, incluindo sementes de mostarda destinadas à produção de óleo comestível ou industrial. Dentre as distintas espécies de Brassicas, podem ser citadas *B. Campestris*, *B. Napus*, *B. Juncea* e outras (DAUN & BUSHUK, 1982).

Embora o cultivo da colza tenha se iniciado na Europa no século 13, seu óleo foi usado extensivamente como iluminante até o desenvolvimento da energia elétrica, quando se descobriu que o óleo de colza poderia ser usado, com excelentes resultados, como lubrificante. O aumento da demanda do óleo como lubrificante decorreu do rápido crescimento do número de motores a vapor em navios das frotas mercantes e naval, durante a 2ª Guerra Mundial (DAUN & BUSHUK, 1982).

Antes da 2ª Guerra Mundial, o Canadá plantava colza somente em pequenos campos experimentais, localizados em fazendas e estações de pesquisa. Em resposta à grande necessidade de produção de colza, houve uma distribuição de sementes para fazendeiros e estações experimentais (CANADA'S, 1991).

O primeiro óleo de colza comestível, extraído no Canadá, foi em 1956-1957. Desde então, seu uso alimentício, no Canadá e Europa Ocidental, tem superado seu uso industrial (lubrificante, combustível, componente de produtos de borracha, sabões, tintas, etc.) (DAUN & BUSHUK, 1982).

No início de 1956, aspectos nutricionais do óleo de colza foram questionados, especialmente no que diz respeito aos altos teores de ácido erúico(C22:1) e eicosenóico(C20:1), considerados como sendo inconvenientes para o desenvolvimento humano. Agricultores canadenses responderam rapidamente aos

questionamentos, com o isolamento de plantas com baixos teores de ácidos erúico e eicosenóico (CANADA'S, 1991).

Em adição à controvérsia do ácido erúico, foi verificado que a fração proteica (farelo) da colza preocupava alguns nutricionistas por inferir gosto intenso de compostos anti-nutricionais, denominados glucosinolatos. Em 1974, o Dr. Baldur Stefansson, da Universidade de Manitoba, desenvolveu a primeira variedade chamada "double-low", com níveis reduzidos de ácido erúico e glucosinato (CANADA'S, 1991). Além dessa variedade "double-low" ou tipo "00", também já foi desenvolvida uma outra variedade chamada "000", contendo níveis reduzidos de ácido erúico, glucosinolatos e de ácido linolênico (menos de 2%) (VAISEY-GENSER & ESKIN, 1989).

2.1.1 – Definição - Canola

O nome "Canola" foi inicialmente registrado pela Western Canadian Oilseed Crushers Association para se referir ao óleo, farelo, extratos proteicos, sementes e cascas originadas de variedades com no máximo 5% de ácido erúico no óleo e 3mg de glucosinolatos por grama de farelo. A marca registrada Canola foi transferida para o Canola Council of Canada em 1980 (CANADA'S, 1991). No primeiro registro, o limite de ácido erúico no óleo de canola era de 5%. Em setembro de 1986, o teor do ácido erúico foi alterado para no máximo 2% (CANOLA, 1990).

Canola tem uma definição precisa. É a semente derivada das variedades *Brassica napus* ou *Brassica campestris* que possui menos de 2% de ácido erúico no óleo e menos de 30 µmoles de glucosinato / g de farelo (PICKARD, 1989).

2.2 - PRODUÇÃO MUNDIAL

A produção mundial de óleos e gorduras (ano base 1992) pode ser visto na tabela abaixo.

TABELA 1 - Produção mundial dos 10 principais óleos e gorduras (1992).

Fonte	Produção (1000 T)
Soja	16.947
Palma	12.024
Colza/Canola	9.409
Girassol	8.080
Algodão	4.265
Amendoim	3.961
Côco	2.894
Oliva	2.175
Milho	1.566
Peixe	1.047
Total	62.368

Fonte: ANONIMOUS, 1993.

2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SEMENTE

2.3.1 – Características Gerais

A semente de canola é esférica e muito pequena com diâmetro máximo de 1/8 de polegadas e com coloração que, apesar de historicamente ser preta, já possui algumas novas variedades amarela e marrom (DICK, 1993). Sua casca é muito fina e representa cerca de 15% do peso total da semente (KOSLOWSKA et al, 1988).

A tabela 2 mostra algumas características entre duas diferentes espécies de canola (*Brassica napus* e *Brassica campestris*).

TABELA 2 - Composição típica de espécies de canola

Característica	<i>B.campestris</i>	<i>B.napus</i>
Tamanho da semente	1,5 mm	1,9 mm
Cor	Preta/amarela	Preta
Rendimento (Kg/ha)	2060	2630
Dias até maturidade	91	102
Óleo (%)	41,2	43,7
Proteína no farelo(%)	35	37,3
Glucosinolatos (µmoles/g farelo)	26	13
Clorofila (mg/Kg)	9	16
Ácido erúico (%)	0,8	0,4

Fonte : DICK, 1993.

A composição centesimal da semente de canola (tabela 3) varia amplamente e depende de fatores ambientais e genéticos . Em geral, a canola contém duas vezes mais óleo do que a soja e o farelo desengordurado possui um pouco menos de proteína. O conteúdo de fibra é superior na canola e se concentra na casca (DAUN & BUSHUK,1982).

TABELA 3 - Composição centesimal de sementes de canola e soja

Componente (%)	Canola	Soja
Umidade	6-9	11-14
Óleo ^a	38-50	16-22
Proteína ^b (Nx6,25)	36-44	45-60
Fibras ^b	11-16	6 ^c
Cinzas ^b	7-8	3,3-6,4
Carboidratos	32-36	24-30

a- base seca

b-base seca e desengordurada

c-descascada

Fonte : DAUN & BUSHUK, 1982.

Ao contrário da soja, a canola é esmagada principalmente pelo valor comercial do seu óleo, ficando o farelo como produto secundário, embora o mesmo represente cerca de 60% do peso total da semente. Para se ter uma idéia, a relação entre o valor comercial do óleo e do farelo, provenientes da mesma quantidade de semente é aproximadamente de 2,3 (DICK, 1993).

Um aspecto importante na semente de canola é sua qualidade. Existem especificações para exportações de sementes, que são classificadas de acordo com a presença de impurezas. As classificações são baseadas em avaliações físicas e/ou subjetivas das sementes (PRITCHARD, 1983).

As sementes são separadas em graus (1, 2 e 3), que se diferenciam pela presença de materiais estranhos (galhos, folhas, pedras, metais, etc) e de grãos danificados (queimados, quebrados e verdes) (THOMAS, 1982; PRITCHARD, 1983; DAUN & BURCH, 1984).

A presença de grãos imaturos, contendo altos níveis de clorofila, prejudicam a qualidade do óleo, dificultando a remoção de cor no refino (PRITCHARD, 1983).

A tabela 4 mostra a relação existente entre a qualidade da semente e do óleo, evidenciando a teoria descrita acima.

TABELA 4 - Relação entre a qualidade da semente e do óleo de canola.

Sementes	Clorofila (mg/kg)	Ácidos graxos livres (% em ácido oléico)
Alta qualidade	12	0,5
Danificadas	50	5,0
Germinadas	100	8,0
Estranhas	900	10,0

Fonte: PRITCHARD, 1983.

Em alguns países da Europa, a Comunidade Econômica Européia (EEC) distribui prêmios aos agricultores que produzem sementes de canola de alta qualidade mas, por outro lado, reduz o preço da semente quando a qualidade é baixa (DAUN & BURCH, 1984)

2.3.2 - Componentes lipídicos

2.3.2.1 - Composição em ácidos graxos

A redução no teor de ácido erúico (C22:1) no óleo de canola resultou em aumento marcante no ácido oleico, em conjunto com ligeiro aumento no ácido linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ESKIN, 1989). A tabela 5 mostra a composição em ácidos graxos de diversos óleos comercializados no Canadá. O óleo de canola possui composição similar ao de amendoim e de oliva, com exceção do ácido palmítico e do ácido linolênico.

Tabela 5- Composição em ácidos graxos de alguns óleos refinados no Canadá.

Ácido Graxo (%)	Colza ^a (alto erúico)	Canola ^b	Soja ^{bc}	Milho ^b	Amendoim ^e	Girassol ^d	Oliva ^a	Palma ^e	Algodão ^d
C16:0	4	4	9	11	11	7	14	42	20
C18:0	2	2	5	2	3	5	2	4	3
C18:1	34	55	45	27	46	19	64	38	24
C18:2	17	26	37	59	29	66	16	9	42
C18:3	7	10	3	1	1	tr	nd	tr	2
C20:1	9	2	tr	tr	tr	tr	nd	tr	tr
C22:1	26	tr	tr	tr	tr	nd	nd	nd	nd

Obs: tr-traços; nd-não detectado

a-ACKMAN, 1977

b- dado não publicado - Universidade de Manitoba

c- parcialmente hidrogenado

d- VAISEY-GENSER & ESKIN, 1989

e- FAO, 1980

O alto teor de ácido linolênico atribui ao óleo de canola problemas de estabilidade. Esforços têm sido realizados no sentido de se desenvolver variedades com baixos teores de ácido linolênico (ESKIN, 1989). DOWNEY (1978) sugeriu que o resultado dessa mudança levaria ao aumento de ácido linoleico para valores próximos de 30%.

Uma recente variedade desenvolvida pelo Dr. Baldur Stefannson produziu óleo com menos de 2% de ácido linolênico, alterando assim, a composição em ácidos graxos, com aumento dos teores de ácido oléico e linoléico em 5 e 4% respectivamente. Esse óleo com baixo teor de ácido linolênico assemelha-se bastante ao óleo de oliva (ESKIN, 1989).

Enquanto que a completa remoção do ácido erúico pode não ser possível, a presença de pequenos teores pode causar um efeito benéfico à semente. Estudos realizados reportaram que o ácido erúico age como um inibidor da atividade da lipoxigenase da soja e amendoim (ORY & ST.ANGELO, 1975). Lipoxigenase é indesejável pois promove a oxidação de ácidos graxos insaturados, causando rancidez em variedades de legumes e oleaginosas (ESKIN et alii, 1977). A presença de ácido erúico pode explicar as melhores qualidades atribuídas ao óleo de canola quando comparadas ao óleo de soja, com teores similares de ácido linolênico (DOWNEY, 1976).

2.3.2.2 - Fosfatídios

O número de publicações sobre a natureza e composição dos lipídeos polares de canola é muito pequena. SOSULKI et alii(1981) examinaram os lipídeos polares em uma variedade de colza com baixo teor de ácido erúico (LEAR-low erucic acid rapeseed), cultivada na Polônia. Esses resultados são mostrados na tabela 6. Os teores de lipídeos polares, apesar de considerados altos, foram atribuídos à maior eficiência da mistura de solventes clorofórmio/metanol em relação ao hexano.

TABELA 6 - Composição dos lipídeos polares em LEAR

Lipídeos Polares	% dos lipídeos totais
Fosfolipídeos	3,6 ± 0,3
Glicolipídeos	0,9 ± 0,1

Fonte: SOSULSKI et alii, 1981.

Fosfolipídeos em óleos de colza/canola são constituídos, em grande parte, de fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina e fosfatidilinositol (NIEWIADOMSKI, 1990). A tabela 7 indica o teor de fosfolipídeos obtidos da degomagem com água de óleos de canola, soja e girassol. O nível de fosfatidilcolina (PC) é similar nos três óleos (32-35%), enquanto que óleo de canola apresenta fosfatidiletanolamina (PE) em teor mais baixo. O teor de fosfatidilinositol (PI) é mais alto no óleo de girassol. Estes pesquisadores encontraram que as lecitinas obtidas na degomagem com água formam emulsões mais estáveis do que com agentes químicos. Enquanto a lecitina

de soja é responsável pela maior parte das lecitinas alimentícias, estudos sobre aplicação da lecitina de canola estão em fase exploratória (SMILES & KAKUDA, 1986).

TABELA 7 - Composição dos fosfolipídeos nos insolúveis em acetona de óleos de canola, soja e girassol, degomados com água.

Insolúveis em acetona	PC (%)	PE (%)	PI (%)
Canola ^a	47,27	30,67	22,06
Soja	39,14	40,06	20,80
Girassol	39,85	35,79	24,36

a - Óleo de canola - mistura de variedades *B.napus* e *B.campestris*

Fonte : SMILES & KAKUDA, 1986.

2.3.2.3 – Tocoferóis

Óleos vegetais e seus produtos, normalmente óleos de salada, margarinas e "shortenings", são as maiores fontes de vitamina E na dieta humana. Os tocoferóis, grupo de compostos que contribuem para o aumento da atividade da vitamina E, ocorrem em várias formas que variam em atividade biológicas (por exemplo, potencial em vitamina E). Alfa-tocoferol é o composto que exibe a mais alta atividade biológica (CANOLA, 1991).

O conteúdo de tocoferol e vitamina E do óleo de canola e vários outros óleos vegetais refinados são mostrados na tabela 8. Embora o conteúdo de tocoferol total do óleo de canola seja menor que do óleo de soja, o teor de alfa-tocoferol é maior, o que significa mais vitamina E. Somente óleos de milho, algodão e girassol possuem níveis maiores de atividades de vitamina E em relação ao óleo de canola (CANADA'S, 1991).

TABELA 8 - Teor de tocoferóis em óleos vegetais^a

Óleo	Tocoferol - mg/100g				equivalente α - tocoferol ^b
	Total	α	γ	δ	
Canola ^c	66	19	43	4	23
Milho	104	26	75	3	33
Algodão ^d	65	35	30	—	38
Oliva	13	12	1	—	12
Palma	26 ^e	6	—	—	8*
Amendoim	13	9	4	1	9
Colza	67	19	46	1	24
Soja	104	10	70	24	17
Girassol	63	62	3	—	62

Obs: a- SYVAOJA et ali., 1986; b- calculados com base nas seguintes atividades biológicas: α -tocoferol, 100%; γ -tocoferol, 10%; c * α -tocotrienol, 30%; c- ACKMAN, 1983; d- McLAUGHLIN & WEIHRAUCH, 1979; e- óleo de palma contém 6 mg de α -tocotrienol e 11 mg de γ -tocotrienol

2.3.2.4 - Esteróis

Esteróis são álcoois insaponificáveis, de alto ponto de fusão, com propriedades semelhantes ao colesterol e que constituem a maior parte da matéria insaponificável dos óleos e gorduras (WAN, 1991). O conteúdo de esteróis de alguns óleos vegetais pode ser visto na tabela abaixo.

TABELA 9 - Teor de esteróis em óleos vegetais.

Fonte	Esteróis (%)
Coco	0,06-0,08
Milho	0,58-1,00
Algodão	0,26-0,31
Oliva	0,23-0,31
Palma	0,03
Palmiste	0,06-0,12
Amendoim	0,19-0,25
Colza/canola	0,35-0,50
Arroz	0,75
Soja	0,15-0,38

Fonte: WAN, 1991.

No caso específico do óleo de colza/canola, os esteróis podem aparecer livres, esterificados ou ligados com glucosídios (NIEWIADOMSKI, 1991). A fração de esterol livre, isolada por TLC, apresenta uma composição que depende do teor de ácido erúico presente (LERCKER, 1978). A tabela 10 mostra a composição dos esteróis livres, determinada por cromatografia gasosa.

TABELA 10 - Composição da fração de esteróis livres em óleos de colza/canola

Esterol	Colza (45,3% ácido erúico)	Canola (0% ácido erúico)
Colesterol	0,6	0,4
Brassicasterol	11,1	4,8
Campesterol	33,8	37,7
Stigmasterol	2,3	1,9
β -sitosterol	49,3	50,8
Δ^5 -avenasterol	2,5	3,6
Δ^7 -stigmasterol	0,4	0,8

Fonte: LERCKER et alii, 1978.

2.3.3 - Componentes Indesejáveis

2.3.3.1 - Clorofila

O conteúdo de clorofila em óleos refinados é outro importante fator de qualidade. Os pigmentos verdes presentes no óleo de canola bruto consistem-se principalmente de clorofilas a e b, bem como seus produtos de decomposição, feofitinas a e b (DeMAN & CHO-AH-YING, 1989).

A presença de altos níveis de clorofila no óleo causam vários problemas, relacionados com o branqueamento (DAUN, 1982), estabilidade oxidativa (ENDO et alii, 1984), qualidade (JOHANSSON & APPELQVIST, 1984) e velocidade de hidrogenação (ABRAHAN & DeMAN, 1986).

Na figura 1, podem ser visualizadas as mudanças que ocorrem durante o processamento da semente até o óleo degomado.

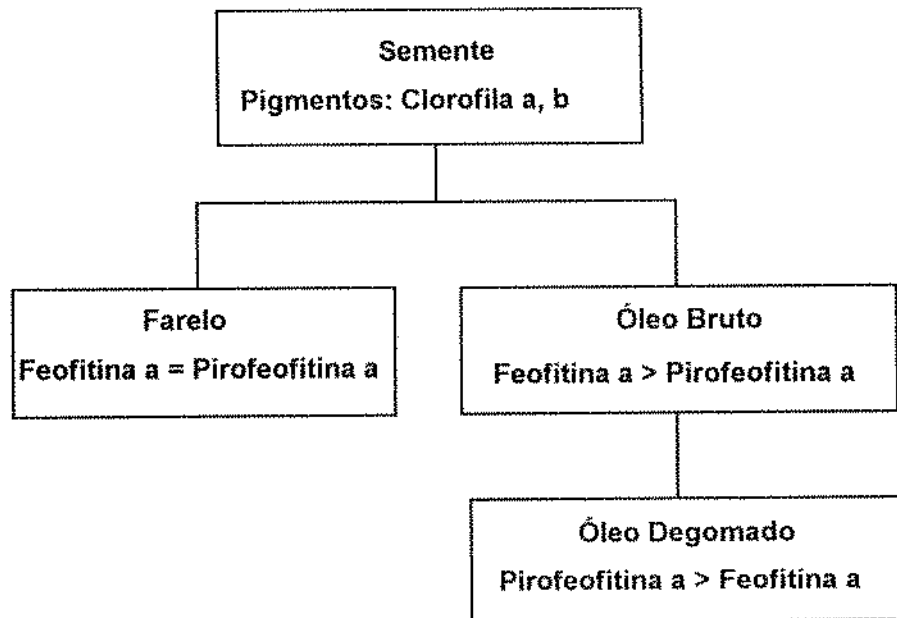


FIGURA 1 - Alterações nos pigmentos (clorofila) durante o processamento do óleo de canola (ENDO et alii, 1992).

É importante salientar que a qualidade inicial da semente influi em muito na qualidade do óleo bruto obtido, se as condições de processamento forem as mesmas. Em sementes de alta qualidade há predominância de clorofilas, enquanto que em sementes de baixa qualidade (infestadas, danificadas), há predominância de feofitinas, que são produtos de degradação da clorofila e mais difíceis de serem removidos durante o processamento (JOHANSSON & APPELQVIST, 1984).

2.3.3.2 - Ácido erúcido

Alguns óleos comestíveis naturais contém apreciáveis quantidades de ácidos graxos monoinsaturados com 22 átomos de carbono na cadeia. Os mais importantes são a colza e a mostarda, sementes que possuem ácido erúcido (Figura 2). Há muita preocupação sobre a segurança da utilização de óleos contendo esse ácido graxo e muitos pesquisadores realizaram experimentos com várias espécies de animais para avaliar o seu efeito biológico (GURR, 1986).

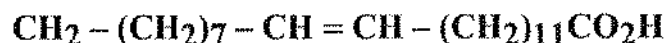


FIGURA 2 - Fórmula estrutural do ácido erúxico

Testes biológicos em camundongos alimentados com dietas contendo óleo de colza de alto teor de ácido erúxico, mostraram infiltração da gordura nos músculos cardíacos. Após uma semana, o coração continha de 3 a 4 vezes mais gordura do que os corações normais. Além desse problema, alterações patológicas são citadas como a formação de tecido fibroso no músculo cardíaco, diminuição da velocidade de oxidação dos substratos por parte das mitocôndrias e alteração da velocidade de síntese do ATP (GURR & JAMES, 1987).

Foram feitas observações em humanos na Finlândia, União Soviética, Canadá e Estados Unidos. O conteúdo de ácido erúxico (C22:1) na gordura da dieta foi estimado em 8% no ano de 1976, valor baseado em amostras de dietas. Níveis aproximados de 0,9% de ácido erúxico (C22:1) foram encontrados em triglicerídios presentes no sangue. Detectaram-se raros problemas de isquemia cardíaca nessas populações (BARLOW & DUTHIE, 1985).

2.3.3.3 - Glucosinolatos

Os glucosinolatos (Figura 3) fazem parte de uma classe uniforme de mais de 90 compostos, ocorrendo em somente 11 famílias de plantas dicotiledôneas. Muitas das plantas cultivadas, que contêm glucosinato, pertencem à família das crucíferas e especialmente ao gênero *Brassica*.

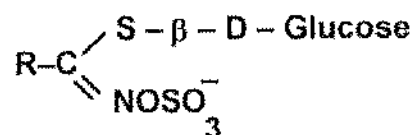


Figura 3 - Estrutura geral do glucosinato (FENWICK et alii, 1983)

Os glucosinolatos aparecem na planta sempre acompanhados pela enzima mirosinase (Thioglucosidase glucosidase E.C.3.2.3.1), capaz de hidrolisar sua ligação tioéster. O substrato e a enzima estão localizados em compartimentos separados na célula e somente interagem quando a estrutura do tecido é rompida (LÜTHY & MATILE, 1984). Durante o processamento da canola, esses dois compostos são colocados em contato mais íntimo. Sob alta umidade (cerca de 13%), e temperatura moderada (40-70° C), os glucosinolatos são hidrolisados em vários compostos de enxofre solúveis em óleo. Dependendo do glucosinato presente na semente e das condições de processamento, compostos sulfurados como isotiocianatos, tiocianatos e outros, podem ser formados. Os produtos dessa hidrólise são mostrados na figura 4. A quantidade de compostos de enxofre em novas variedades de colza (canola), que possuem baixos teores de glucosinolatos, podem ainda contaminar o óleo durante o processamento e causar sérios problemas na hidrogenação (DeMAN & CHO-AH-YING, 1989).

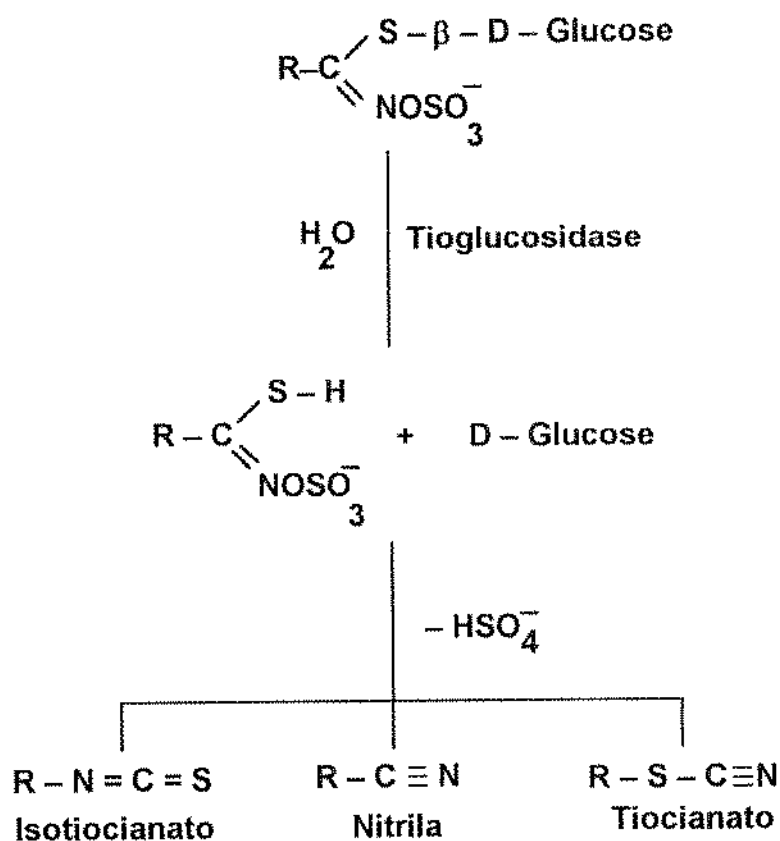


FIGURA 4 - Produtos da hidrólise do glucosinolato (FENWICK et alii, 1983).

Os glucosinolatos são de interesse porque os componentes não-glucosídicos liberados são compostos fisiologicamente ativos. Eles são responsáveis pelo sabor amargo de condimentos importantes (mostarda e rabanete) e contribuem para os aromas característicos de muitas plantas, como couve, couve-flor, brócoli, etc.(FENWICK et alii, 1983).

Quando consumidos em pequenas quantidades por humanos, como parte da dieta normal, os produtos liberados enzimaticamente são apreciados mas, quando consumidos em grandes quantidades por animais, como parte de sua alimentação, os produtos liberados podem influenciar o sabor dos mesmos e/ou serem tóxicos. Seus efeitos estão relacionados com a redução do consumo de alimentos, redução de peso e alterações patológicas nas glândulas tiróides, fígado, baço e outros órgãos (FENWICK et alii, 1983).

As metodologias para determinação de glucosinolatos foram extensivamente discutidas por MCGREGOR et alii (1983). A partir desta data, houve uma enorme expansão nesse campo, principalmente no desenvolvimento de novas variedades contendo baixos teores de glucosinolatos (DIETZ & HARRIS, 1990).

A Figura 5 mostra, de forma resumida, os princípios de vários métodos de análises disponíveis até 1990, separados em três rotas, de acordo com DIETZ & HARRIS (1990).

- 1 - Quantificação dos produtos da hidrólise;
- 2 - Quantificação dos glucosinolatos intactos e totais;
- 3 - Quantificação dos glucosinolatos intactos e individuais

Nas duas primeiras rotas podem ser usados extratos de glucosinolatos, enquanto que a terceira requer purificação e concentração por troca iônica

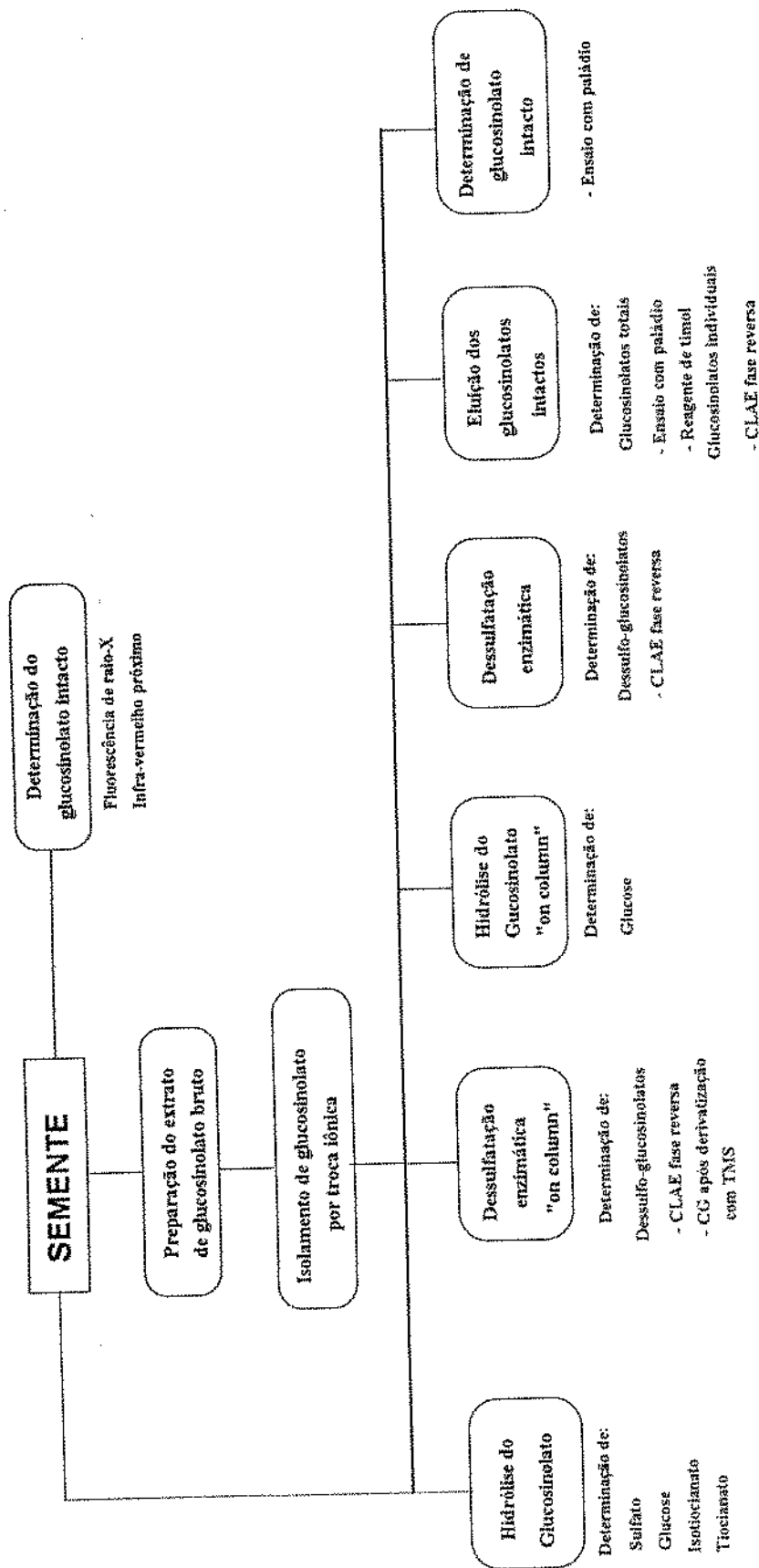


FIGURA 5 - Princípios das análises de glucosinatos (DIETZ & HARRIS, 1990).

2.4 - ASPECTOS NUTRICIONAIS

2.4.1 - Óleos e gorduras na alimentação

Óleos e gorduras possuem importantes funções no organismo humano. Como integrantes das dietas eles atuam como fonte de energia, estruturadores de células e funções das membranas, fonte de ácidos graxos essenciais para síntese da prostaglandina, veículo para vitaminas lipo-solúveis e como controladores dos lipídeos no sangue. Em adição a todas essas funções, as gorduras contribuem para o sabor, no cozimento e processamento de alimentos (FAO, 1977).

2.4.2 - Ácidos graxos saturados/insaturados

Existem várias causas de doenças cardíacas. Duas das mais importantes são hipertensão (aumento da pressão sanguínea) e aterosclerose (endurecimento das artérias). A aterosclerose tem sido associada com o aumento do nível de colesterol no sangue (hipercolesterolemia). Esses dois casos estão relacionados com a obesidade, que é ligada ao excesso de alimentação e ao sedentarismo (FAO, 1980).

Embora colesterol seja naturalmente produzido no organismo e sua produção afetada pelos exercícios e obesidade, o nível de colesterol no sangue é influenciado de forma direta pela quantidade de gordura da dieta e pelo tipo de gordura presente na mesma. Hipercolesterolemia é associada a dietas constituídas principalmente de gorduras ricas em ácidos graxos saturados (FAO, 1980).

A redução do nível de colesterol no sangue é auxiliado pelo uso de óleos contendo altos teores de ácidos graxos polinsaturados. Os mais comuns são ácido linoléico e linolênico e, no caso de óleos marinhos, ácido araquidônico. Ácido oléico, que contém apenas uma dupla ligação na sua molécula possui um efeito muito pequeno sobre a hipercolesterolemia (VLES & GOTTENBOS, 1989).

A disponibilidade de dietas contendo gorduras disponíveis para a alimentação é tão grande que, obviamente, possibilitam grande variação na composição dos ácidos graxos presentes. Para se obter uma dieta com composição de ácidos graxos balanceada, é necessário inicialmente que se quantifique os ácidos graxos saturados e insaturados presente em todos os alimentos. Gorduras saturadas são, em geral, de origem animal. As

dietas balanceadas introduzem ácidos graxos polinsaturados (principalmente ácido linoléico) normalmente presentes nos óleos vegetais (VLES & GOTTENBOS, 1989).

Assim, produtos alimentícios contendo óleos vegetais podem contribuir em muito para um balanço ideal dos ácidos graxos nas dietas e consequentemente, proporcionar uma vida mais saudável (VLES & GOTTENBOS, 1989).

2.5 - INDUSTRIALIZAÇÃO DA SEMENTE

2.5.1 - Armazenamento

A condição de armazenamento da semente afeta em muito a qualidade do óleo e farelo obtidos. Teor de umidade acima do limite recomendado, combinado com alta temperatura e presença de oxigênio causam degradação microbiológica, a qual, se não destruir totalmente a semente pela combustão espontânea, afeta seriamente a qualidade do óleo, que se tornará impróprio para o consumo humano (BUHR, 1990).

A ação enzimática na semente é afetada por vários fatores que atuam em conjunto, como podemos visualizar na figura abaixo:

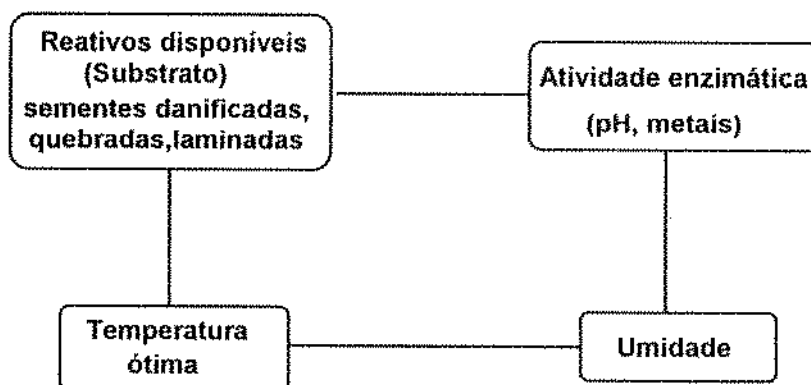


FIGURA 6 - Ciclo de fatores que afetam a ação enzimática (WATKINS, 1993).

2.5.2 - Preparação da Matéria Prima

A semente, antes da extração, deve sofrer alguns tratamentos, para que possa gerar produtos de boa qualidade. A figura abaixo mostra as etapas que devem ser realizadas:

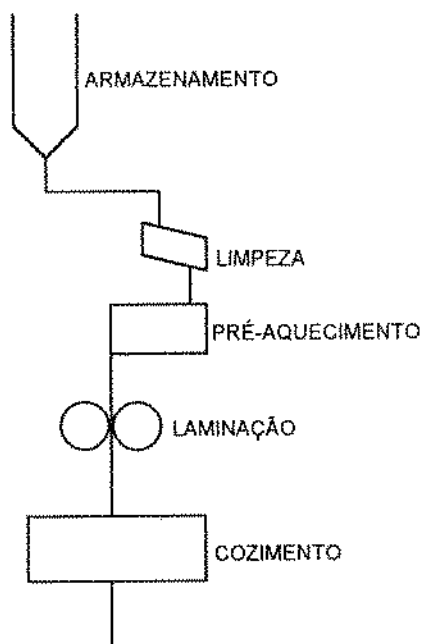


FIGURA 7 - Fluxograma do pré-processamento da colza / canola (WARD, 1984).

2.5.2.1 - Limpeza

A semente armazenada ainda contém resíduos de plantas, galhos, terra, pedaços de metais ou outros materiais estranhos, que precisam ser eliminados antes do processamento. Equipamentos de limpeza disponíveis para sementes de colza/canola possuem basicamente 3 componentes: aspirador, peneira para remoção de partículas grandes e outra para partículas pequenas (UNGER, 1990).

Segundo BUHR(1990), a presença de partículas estranhas em sementes inconvenientemente limpas causam aumento no conteúdo de ácidos graxos livres (AGL), na coloração verde e no índice de peróxido no óleo bruto. A retirada de impurezas minúsculas e quebradas é muito difícil e isso pode provocar perdas de óleo mas, por outro lado, a presença delas pode depreciar a qualidade do óleo produzido.

2.5.2.2 - Pré-aquecimento

Em regiões de baixas temperaturas como no Canadá, onde os termômetros acusam marcas de -40°C no inverno, é necessário o pré-aquecimento da semente para se evitar principalmente, o alto consumo de energia na etapa de laminação. Esse aquecimento a 30 - 40°C, realizado de maneira indireta ou pelo contato direto com ar quente, resulta em grande melhora na laminação, na capacidade de prensagem, na formação da torta e na extratibilidade (UNGER , 1990).

Essa prática é necessária para o ajuste da umidade ideal da semente que, se não for corretamente condicionada, irá se desintegrar em partículas finas ao invés de formar lâminas uniformes. As condições geralmente usadas são temperatura de 30°C e teor de umidade entre 6 e 10% (PICKARD, 1989).

2.5.2.3 - Laminação

A porção lipídica no interior das sementes de colza/canola encontra-se coloidalmente dispersa, com suas gotículas circundadas por paredes e membranas celulares. Para que haja a extração, as células devem ser rompidas para permitir que essas partículas migrem para a parte externa da semente (HOLSTEN, 1970).

A semente pré-aquecida é laminada em 2 etapas sucessivas. No primeiro estágio, a semente é laminada com espessura de 0,4-0,7 mm. Esta etapa praticamente só serve para quebrar a semente, liberando parte da sua casca ou cobertura. Após essa etapa, a semente quebrada sofre uma segunda operação de laminação, com espessura final de 0,2-0,3 mm (UNGER, 1990).

As duas etapas de laminação para sementes pequenas, como é o caso da colza/canola, são muito importantes pois evitam a presença de sementes inteiras no farelo, que aumentam o teor de óleo residual no mesmo (BUHR, 1990).

2.5.2.4 - Cozimento

Etapa mais importante de preparação da semente para a extração e consiste no aquecimento das lâminas e sementes quebradas. Todas as oleaginosas possuem um sistema enzimático que influencia na qualidade do óleo. Condições corretas de processamento são importantes para o controle da ação dessas enzimas, fazendo com que sejam inativadas (BUHR, 1990).

Espécies Brassica, como dito anteriormente, contém compostos chamados glucosinolatos. Na presença de umidade, a enzima mirosinase presente no grão hidroliza o glucosinolato, gerando isotiocianatos, tiocianatos, nitrilas e compostos sulfurosos. Esses compostos são problemáticos na hidrogenação, enquanto que o tiocianato e isotiocianato, que permanecem no farelo, prejudicam a sua qualidade causando problemas de nutrição animal. As práticas de cozimento variam, mas em geral são necessários de 20 a 60 minutos à temperatura mínima de 80°C, para que ocorra a inativação da mirosinase (PICKARD, 1989).

WATKINS (1993) relata que as oleaginosas em geral possuem outras enzimas que agem e deterioram a qualidade do óleo obtido. As três principais e suas funções são:

a) Fosfolipases - responsáveis pela produção dos fosfatídios não-hidratáveis, que aumentam consideravelmente a perda de refino, além de tornar o óleo mais instável. Requer 3 condições para sua ativação: ruptura da estrutura da semente, umidade e temperatura apropriada.

b) Lipoxigenases - enzimas responsáveis pelo aroma de feijão no óleo de soja e possui características semelhantes às fosfolipases. Detecção de sua atividade pode ser visualizada pela imersão do material em solução de peróxido de hidrogênio. Formação de espuma indica que a enzima ainda está ativa. O uso de "expanders" na etapa de preparação é adequado para sua inativação. Oleaginosas contendo lipoxigenases podem prejudicar seus óleos, no que diz respeito a odores indesejáveis e problemas de estabilidade.

c) Lipases - promovem a ruptura da cadeia dos triacilgliceróis, liberando ácidos graxos e diacilgliceróis. Suas características de ativação/ desativação são muito similares às outras enzimas.

Além dessa função primordial, o cozimento ainda possui muitas outras, citadas por CARR(1989) são listadas abaixo:

- a) ruptura da parede celular liberando o óleo.
- b) coagulação das proteínas para facilitar a separação do óleo e farelo.
- c) insolubilização dos fosfolipídeos.
- d) aumento da fluidez do óleo em altas temperaturas.
- e) destruição de fungos e bactérias.
- f) controle do teor de umidade para a extração com expeller.

2.6 - EXTRAÇÃO

Após o preparo da matéria-prima, a semente está pronta para o processo de extração. Basicamente existem três alternativas comerciais para a extração de oleaginosas: prensagem total, pré-prensagem (expeller) seguida de extração com solvente e extração com solvente (CARR, 1989).

A escolha do método ideal de extração depende de vários fatores, entre os quais podem ser citados o conteúdo de óleo e características estruturais como tamanho e dureza da semente. Em geral, a extração direta com solvente é utilizada com sementes contendo até 20% de óleo. Acima desse nível, como é o caso da colza/canola, é usual realizar uma pré-prensagem, seguida da extração com solvente (LAJARA, 1990).

A Figura 8 mostra o fluxograma do processamento da colza/canola, após a etapa inicial de preparação da matéria-prima.

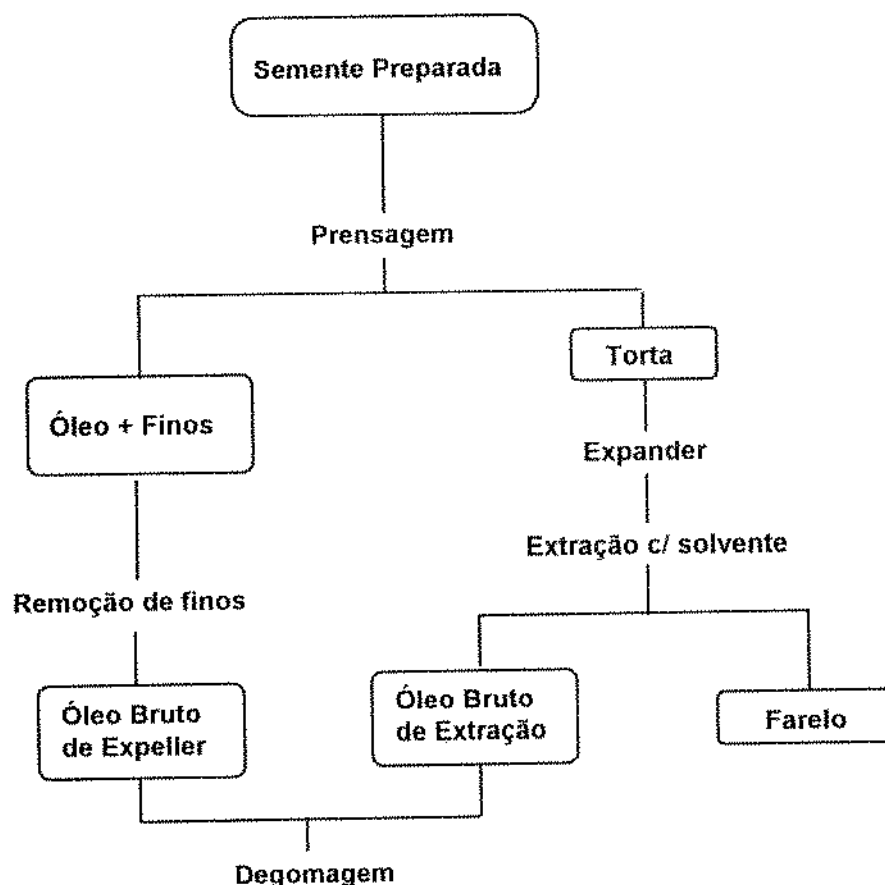


FIGURA 8 - Fluxograma de extração do óleo de canola / colza (BUHR, 1990).

2.6.1 - Prensagem Total

O método de prensagem total com prensa mecânica foi o principal meio de extração de oleaginosas nos Estados Unidos e Canadá durante as décadas de 40 e 50. Esse processo produz um farelo com alto teor residual de óleo. Para se obter um maior rendimento, é necessário a utilização de maiores pressões, o que elevaria a temperatura e deterioraria o óleo e farelo obtidos. Com a advento da extração com solvente, processadores converteram suas prensas em prensas de pré-prensagem, conhecidas como expeller (BUHR, 1990).

2.6.2 - Pré-prensagem

A pré-prensagem é realizada em prensas contínuas denominadas expeller. São usadas para extração mecânica de soja, colza/canola e algodão, entre outros (CARR, 1989).

No caso do processamento da colza/canola, a operação de pré-prensagem tem duas funções principais. A primeira é a remoção de 60-70% do óleo presente nas lâminas, enquanto que a segunda é a compressão das lâminas frágeis em uma torta densa e resistente, que facilite a percolação e contato com o solvente no extrator (UNGER, 1990).

Existem alguns fatores que devem ser considerados na etapa de pré-prensagem, os quais são mostrados na tabela abaixo.

TABELA 11 - Fatores importantes na operação de pré-prensagem

Fatores Mecânicos	– Configuração da prensa
	– Custos de manutenção
	– Consumo de energia
Fatores Operacionais	– Preparação da semente
	– Qualidade da torta
	– Quantidade de finos produzidos
	– Quantidade de óleo obtido

Fonte: BUHR, 1990.

Uma torta de boa qualidade, segundo PICKARD (1989), deve ter no máximo 6% de umidade e 14-18% de óleo.

Um outro equipamento que é usado por processadores do Canadá para o preparo da torta para a extração com solvente é o expander (PICKARD, 1989). O principal objetivo

dos expanders, citado por LUSAS et alii (1990), é a formação de um produto com alta porosidade que facilite a penetração e percolação do solvente.

O óleo de prensa contém muito material sólido (finos) que deve ser removido após a extração. Esse material deve ser descartado ou retornar para o expeller, para ser reprocessado (CARR, 1989).

2.6.3 - Extração com solvente

Quando temos oleaginosas com baixo teor de óleo, normalmente abaixo de 20%, o método mais empregado é extração direta com solvente (CARR, 1989).

O objetivo normal da extração com solvente é a produção de um farelo com baixo teor de óleo. Além disso, o tempo de extração aparece como um fator importante que, aliado ao teor de óleo residual, fazem parte do controle da eficiência do processo (LAJARA, 1990).

Para se alcançar a remoção completa da porção líquida da semente de colza/canola, a torta de prensagem, produzida no expeller, segue para a extração com solvente, normalmente utilizando-se hexana comercial como solvente (UNGER, 1990).

A eficiência da operação de percolação na massa, depende da facilidade das condições de penetração, drenagem e lavagem do material sólido pela mistura solvente / óleo (miscela). Esses três parâmetros são dependentes do método de preparação do material e do tempo de permanência no extrator (LAJARA, 1990).

A sequência da extração por percolação, segundo MILLIGAN & TANDY (1984) é a seguinte:

- a) Contato entre a superfície da partícula e o solvente;
- b) Difusão do solvente na torta e dissolução do óleo;
- c) Difusão da miscela através da superfície da lâmina e
- d) Drenagem da miscela da lâmina.

Segundo UNGER (1990), inadequada percolação da miscela através da camada de torta resultará, no final, uma torta com alto teor de óleo residual. Quando a torta é devidamente preparada, o conteúdo de óleo na mesma pode ser reduzido para níveis de até 1,0%.

Após o processo de extração, o solvente deve ser removido do farelo obtido, que contém de 25-35% de hexana. Esta etapa é feita no Dessolventizador-Tostador(DT), que é um vaso encamisado, composto de várias bandejas metálicas, aquecidas por injeção de vapor e que possui um eixo central com facas que permitem uma melhor homogeneização do farelo durante a dessolventização (UNGER, 1990).

Segundo CAMPBELL & SLOMINSKI (1980), a combinação no DT entre, o alto teor de umidade, proporcionada pela injeção direta de vapor, e a temperatura, completam a inativação da mirosinase iniciada no preparo da semente (cozimento).

A recuperação da hexana é realizada em modernas plantas de destilação, com vários e sucessivos estágios de coluna, que concentram a miscela, chegando a um conteúdo final de solvente no óleo ao redor de 500 ppm (UNGER, 1990).

2.7 - PRODUTOS DA EXTRAÇÃO DA SEMENTE

2.7.1 - Óleo Bruto de Canola

O óleo bruto proveniente da mistura do óleo de extração com o da pré-prensagem contém fosfatídeos, matérias insolúveis, ácidos graxos livres, feofitinas e outros componentes de menor importância (UNGER, 1990). A tabela abaixo mostra os principais componentes presentes em óleos de extração da canola obtidos pelos 3 processos.

TABELA 12 - Características de óleos brutos de canola.

Análise	Óleo bruto de expeller	Óleo bruto de extração	Óleo bruto (mistura)
Ácidos Graxos Livres (%)	0,54	0,99	0,51
Fósforo (ppm)	277	834	459
Feofitina (ppm)	17	29	20
Umidade (%)	nd	0,23	0,21
Enxofre (ppm)	nd	nd	2,60

nd = não determinado

Fonte : UNGER, 1990.

O processamento do óleo de canola pode ser efetuado através do refino químico, que utiliza como princípio básico a neutralização dos ácidos graxos livres, ou refino físico, que utiliza a destilação dos ácidos graxos livres. A figura abaixo mostra o fluxograma alternativo utilizado para o processamento do óleo de canola.

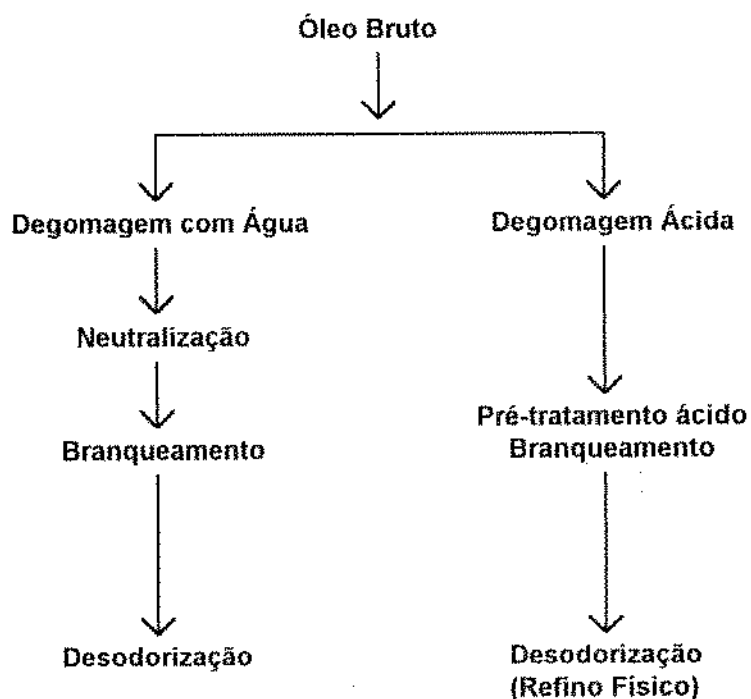


FIGURA 9 - Etapas do processamento do óleo de canola (MAG, 1990)

2.7.2 - Farelo de Canola

O uso do farelo de colza, como fonte proteica para ração é evitada devido à presença de glucosinolatos, fenóis, fitatos e cascas. Por outro lado, com o advento da canola, o farelo começou a ter uma melhor aceitação (DIOSADY et alii, 1987).

O farelo de canola difere do farelo de soja em vários componentes (Tabela 13). Possui menores níveis de proteína bruta e de alguns aminoácidos essenciais.

Tabela 13 - Composição química dos farelo de canola e soja.

Componente	Canola	Soja
Proteína bruta (Nx6,25) (%)	37,70	47,00
Extrato etéreo (%)	3,50	1,50
Fibra bruta (%)	11,80	7,00
Fibra detergente ácida (%)	17,20	5,50
Fibra detergente neutra (%)	21,20	7,70
Lisina (%)	2,24	3,05
Metionina (%)	0,76	0,60
Cisteína(%)	1,08	0,70
Glucosinolatos totais ($\mu\text{mol/g}$ farelo)	24,60	—

Fonte: DOWNEY & BELL, 1990.

O teor de fibras no farelo de canola pode ser diminuído de 12 para aproximadamente 6%, utilizando-se uma etapa de descascamento antes da extração porém, a separação das cascas ainda é uma operação a ser melhor desenvolvida (PATTERSON, 1989). Além disso, outros fatores devem ser citados como a perda de óleo contido na casca, o tamanho não uniforme da semente, falta de mercado para as cascas, dificuldade durante a extração com solvente pela ausência das cascas e excesso de finos no farelo (DOWNEY & BELL, 1990).

O alto teor de extrato etéreo de canola é parcialmente devido a adição de gomas de canola durante o processamento do farelo, o que aumenta a energia metabolizante do mesmo (DAUN & BUSHUK, 1982).

O farelo de canola contém glucosinolatos (1-3 mg/g) em níveis bem menores que a colza (DOWNEY & BELL, 1990). Os glucosinolatos e seus produtos de hidrólise são os fatores limitantes para o uso do farelo em rações animais, pois são responsáveis pela hipertrofia da glândula tireóide e síndromes hemorrágicas de fígado em animais (NIEWIADOMSKI, 1990).

A remoção de compostos tóxicos do farelo pode ser alcançada pela utilização de variedades com baixos níveis de glucosinolatos ou por meio de condições de processamentos ideais, como a inativação da mirosinase da semente, tostagem antes da decomposição dos glucosinolatos, auto-clavagem da semente, fermentação, tratamento com sais metálicos ou de amônia ou extração aquosa da proteína (NIEWIADOMSKI, 1990).

2.8 - REFINO CONVENCIONAL DO ÓLEO DE CANOLA

2.8.1 - Degomagem

A teoria da degomagem pode ser descrita em quatro princípios básicos:

a) Formação de micelas de fosfatídeos - os fosfatídeos estão presentes em micelas de tamanho variável entre 18-200 nm, bem superiores aos triacilgliceróis (1,5 nm). Para remoção dos fosfatídeos, seria necessária uma ultra-filtração dessas micelas, que resultaria em um óleo de alta pureza. A degomagem com membrana, entretanto, requer um investimento muito alto, o que inviabiliza o uso prático desse processo (SEGERS & VAN de SANDE, 1990).

b) Hidratação rápida dos fosfatídeos em altas temperaturas - fundamenta-se na diferença de velocidade de hidratação entre os vários tipos de fosfatídeos. Os principais fosfatídeos presentes nos chamados "insolúveis em acetona" do óleo degomado com água, são fosfatidilcolina (PC), fosfatidiletanolamina (PE) e fosfatidilinositol (PI) (SMILES & KAKUDA, 1986). Além desses, existem outros tipos, chamados fosfatídeos não-hidratáveis, que são sais de cálcio e magnésio ligados principalmente ao PE e ácido fosfatídico (PA), cuja presença decorre das condições de estocagem e de processamento da semente (HVOLBY, 1971). A tabela abaixo mostra as diferentes velocidades relativas de hidratação de diferentes fosfatídeos.

TABELA 14 - Velocidade relativa de hidratação de alguns fosfatídeos à temperatura de 80°C.

Fosfatídeo	Velocidade relativa de hidratação
Fosfatidilcolina	100
Fosfatidilinositol	44
Fosfatidilinositol - Cálcio	24
Fosfatidiletanolamina	16
Fosfatidiletanolamina - Cálcio	0,9
Ácido fosfatídico	8,5
Ácido fosfatídico - Cálcio	0,6

Fonte: SEN GUPTA, 1986.

O PC hidratado, além de ser o que possui a maior velocidade de hidratação com água, consegue também promover a encapsulação do PA, PE e PI em cerca de 80% do seu próprio peso (SEN GUPTA, 1986).

c) Hidratação lenta dos fosfolipídeos a baixa temperatura - este princípio consiste na adição de um ácido forte para acelerar a hidratação dos fosfatídeos, além da necessidade de se estabelecer um tempo mínimo necessário para assegurar a completa hidratação (SEGRS & VAN de SANDE, 1990).

d) Conversão dos fosfatídeos não-hidratáveis em hidratáveis por acidulação seguida da neutralização - após a degomagem com água, o óleo contém apenas os fosfatídeos lentamente hidratáveis, como sais de Ca e Mg do PA e PE. A acidulação dos mesmos, seguida da neutralização com uma solução alcalina, aumenta a velocidade de hidratação, tornando-os insolúveis no óleo (SEGRS & VAN de SANDE, 1990).

A degomagem do óleo de canola geralmente é realizada na própria planta de extração. Inicialmente a degomagem era realizada apenas com água, mas recentemente,

tem-se utilizados reagentes químicos, como o ácido cítrico, ácido fosfórico, anidrido maleico, entre outros, no intuito de se obter óleos com teores cada vez mais baixos de fosfatídeos (DICK, 1993).

A degomagem com água é utilizada quando se deseja preservar os fosfatídeos presentes e utilizar a lecitina produzida para fins alimentícios (CARR, 1978). Segundo LIST et alii (1981), esse tipo de agente degomante deixa de remover de 5 a 20% do total dos fosfatídeos presentes no óleo e, para melhorar o nível de remoção, é realizado um pré-tratamento ácido, denominado "super-degomagem", que produz uma lecitina imprópria para aplicações em alimentos.

DIOSADY et alii (1982) mostrou que o ácido cítrico é o mais efetivo agente de degomagem para o óleo de canola, na remoção dos fosfatídeos não-hidratáveis. Ele age como quelante dos metais (Ca e Mg), permitindo sua hidratação com água. Seu nível de adição, segundo DIOSADY (1984), é em torno de 0,25g de solução 50%/ Kg de óleo.

A tabela 15 mostra as especificações Canadenses para o óleo de canola degomado com água e o "super-degomado".

TABELA 15 - Padrões canadenses para o óleo de canola.

Características	Degomado c/ água	Super-degomado
Ácidos Graxos Livres (%)	1,0	1,0
Umidade e impurezas (%)	0,3	0,3
Fósforo (ppm) máx.	200	50
Clorofila (ppm) máx.	30	30
Enxôfre (ppm) máx.	10	10
Cor Lovibond - óleo branqueado (5 ¼")	1,5 Vermelho	1,5 Vermelho
Ácido Erúico (%)	2,0	2,0

Fonte : VAISEY-GENSER & ESKIN, 1989.

2.8.2 - Neutralização

A neutralização ou refino cáustico convencional é praticado há muitas décadas e é o processo mais usado para purificação de óleos comestíveis. Os dois principais sistemas de processamento em escala comercial são: "Short-Mix" e "Long-Mix" (HENDRIX, 1990).

O processo "Short-Mix" se caracteriza pelo uso frequente de um pré-condicionamento ácido, um curto tempo de reação entre o óleo e a soda cáustica (1 - 30 segundos), alta temperatura de reação (85-95°C) e um pequeno excesso de soda cáustica (HENDRIX, 1990).

Por outro lado, o processo "Long-Mix" pode ser caracterizado pelo longo tempo de contato (3-6 minutos) entre o óleo e a soda cáustica, um grande excesso de soda cáustica e uma baixa temperatura de reação (20-40 minutos) (HENDRIX, 1990). Ambos os processos são utilizados para o óleo de canola (DICK, 1993).

As etapas da neutralização são:

a) Pré-tratamento do óleo com ácido, geralmente ácido fosfórico, onde se condicionam os fosfatídeos não-hidratáveis e metais pró-oxidantes, como o ferro e cobre, para uma posterior remoção e para a preparação dos compostos clorofilóides. O teor de ácido fosfórico 75-85% é da ordem de 0,05-0,15% (HENDRIX, 1990; MAG, 1990).

b) Neutralização dos ácidos graxos livres através do contato do óleo com uma solução de hidróxido de sódio(17-18 °Bé) (PICKARD, 1989). A quantidade de solução cáustica é calculada com base no teor de ácidos graxos livres e na quantidade de ácido usado no pré-tratamento, utilizando-se ainda um excesso de 10-20% em relação a quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio (MAG, 1990).

c) Separação do sabão (borra) nesta etapa juntamente com outros compostos, precipitados por gravidade no tanque ou através de centrifugas (MAG, 1990). A borra produzida no processo de neutralização é vendida para fabricantes de sabões ou é clivada com ácido sulfúrico, formando uma mistura denominada "óleo ácido", constituída de ácidos graxos livres, fosfatídeos, proteínas, óleo neutro, glicerol e outras impurezas, e vendida para fabricantes de rações animais ou para produção de produtos purificados, como ácidos graxos (CARR, 1989).

d) Lavagem do óleo neutralizado com água isenta de dureza ou condensado de vapor à temperatura aproximada de 85°C, em níveis de 10-20% em relação ao peso do óleo, com intuito de se remover o sabão residual (CARR, 1989).

Uma etapa de lavagem é geralmente suficiente para alcançar níveis de sabão de 20-70 ppm, que podem ser diminuídos ainda mais se forem adicionadas pequenas quantidades de ácido cítrico na lavagem, que melhora a separação pela redução da emulsão e acidulação parcial do sabão residual (HENDRIX, 1990).

e) O óleo de lavagem, a uma temperatura aproximada de 85°C, passa por evaporadores contínuos, operando com vácuo de 70 mmHg e deixando um teor de umidade final abaixo de 0,1% (CARR, 1978).

Antes da estocagem, o óleo refinado é resfriado a cerca de 49°C e se necessário, é adicionado nitrogênio na sua superfície para minimizar a oxidação (CARR, 1989). A tabela 16 mostra os valores típicos de um óleo de canola neutralizado, lavado e seco.

TABELA 16 - Características de um óleo de canola neutro, lavado e seco.

Característica	Teor
Ácidos graxos livres (%)	0,05
Insolúveis em acetona (%)	0,01
Fósforo (ppm)	< 2
Enxofre (ppm)	2 - 5
Clorofila (ppm)	5 - 30
Umidade (%)	0,05
Sabões (ppm)	< 100

Fonte: DICK, 1993.

2.8.3 - Branqueamento

Branqueamento de óleos é um processo de adsorção, onde materiais polares que estão dissolvidos ou em suspensão no óleo em baixas concentrações, são adsorvidos na superfície de partículas sólidas de um material adsorvente (MAG, 1990a).

Os parâmetros importantes no branqueamento, segundo MAG (1990b), e que devem ser considerados são:

- Quantidade de adsorvente.
- Grau de secagem da mistura óleo/argila (geralmente 0,1%).
- Temperatura (90-110°C).

- Tempo de contato óleo/argila (5-15 minutos).
- Uso de vácuo, para prevenir os danos causados pela oxidação.

Canola é caracterizada por um alto nível de clorofila e seus derivados no óleo, chegando em alguns casos, a teores acima de 30 ppm (DICK, 1993). As condições de branqueamento para o óleo de canola são praticamente as mesmas utilizadas para outros óleos vegetais, sendo que o uso de argilas ativadas é essencial para a remoção da clorofila, pois as condições ácidas desestabilizam os pigmentos (MAG, 1983).

A quantidade de argila usada varia de 0,5-2,5%, dependendo da qualidade do óleo, especialmente clorofila. Além da clorofila, as argilas ativadas também removem metais, como níquel e ferro, sabões, fosfatídios e produtos primários e secundários de oxidação (MAG, 1990b).

Argilas ácido-ativadas são produzidas a partir de argilas de bentonita ou montmorilonita, as quais são moídas, ativadas com ácido sulfúrico ou clorídrico, lavadas e secadas até um conteúdo de umidade de 8-15% (MAG, 1990b).

Muitos processadores do Canadá também utilizam uma pequena quantidade de solução de ácido cítrico, que age como agente quelante de sabões e metais, facilitando a atuação da argila (PICKARD, 1989).

A Tabela 17 mostra os valores especificados para o óleo de canola neutralizado e branqueado.

TABELA 17 - Especificações para o óleo de canola neutralizado e branqueado

Característica	Valores máximos
Ácidos graxos livres (% como ácido oléico)	0,15
Cor Lovibond	50 Amarelo / 5 Vermelho
Umidade e Matéria Volátil (%)	0,10
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	5,0
Teste de frio (horas à 0°C)	12
Ácido erúico (%)	2,0
Fósforo (ppm)	5,0
Enxofre (ppm)	5,0
Clorofila (ppm)	0,2

Fonte: DICK, 1993.

2.8.4 - Desodorização

Desodorização é a última etapa no processamento de óleos comestíveis responsável pela remoção de compostos indesejáveis presentes ou que foram introduzidos durante as outras etapas do processamento (GAVIN, 1978).

Para o sucesso nesta etapa, segundo ZEHNDER (1993), os parâmetros que devem ser levados em conta são:

- Pressão de vapor dos materiais a serem removidos.
- Condições de operação do desodorizador como pressão absoluta, temperatura e tempo de residência a temperatura elevada.

- Relação entre a quantidade de vapor d'água e a quantidade de óleo.

Ainda segundo o mesmo autor, os objetivos da desodorização são:

– Remover compostos com gosto e odor indesejáveis com intuito de se produzir óleos mais brandos. Esses compostos, que estão presentes em pequenas concentrações, são aldeídos ou cetonas.

- Reduzir o conteúdo de ácidos graxos livres a valores mínimos.

- Destruir os peróxidos presentes para melhorar a estabilidade do óleo.

- Melhorar a cor pela destruição de certos pigmentos termo-sensíveis, como os carotenóides.

Além desses objetivos citados acima, a etapa de desodorização também consegue remover compostos sulfurosos de baixa volatilidade, considerados “venenos catalíticos” no processo de hidrogenação (MARTELLI, 1994).

A remoção de todos esses compostos indesejáveis é feita pela destilação em pressões absolutas de 2-10 mmHg, a temperaturas de 225-260°C, com vapor d'água sendo utilizado como gás de arraste. Sob essas condições, consegue-se evitar danos aos triacilgliceróis mais sensíveis e outros compostos de baixa volatilidade como os esteróis e tocoferóis (MAG, 1990b).

SJÖBERG (1991) citou as reações indesejáveis que podem ocorrer durante o processo de desodorização, que são:

- Isomerização cis-trans.

- Formação de dímeros e posteriormente produtos polimerizados.

- Fixação de cor e reversão do sabor.

- Hidrólise que pode gerar perdas de produto, especialmente altas temperaturas e grande quantidade de vapor.

No caso do óleo de canola, as condições de desodorização diferem somente na temperatura usada, que é na faixa de 265-275°C (DICK, 1993).

Como o óleo de canola é frequentemente processado a altas temperaturas, tanto no branqueamento, quanto na desodorização, deve-se tomar um cuidado especial com a exposição ao oxigênio. Comumente, é utilizado nitrogênio em todos os estágios do processo, quando da quebra do vácuo, conseguindo assim melhorar a qualidade do produto final (DICK, 1993). A tabela 18 mostra as especificações para o óleo de Canola.

TABELA 18 - Especificações para o óleo de canola desodorizado.

Característica	Valores
Ácidos graxos livres (% em ácido oléico)	máx. 0,05
Cor Lovibond (5 ¼")	máx. 15 amarelo / 1,5 vermelho
Índice de peróxido (meq/kg O ₂)	máx. 1,0 na recepção / 0,2 no embarque
Teste de frio (h a 0°C)	min. 12
Estabilidade AOM (h)	min. 16
Sabor	brando
Ácido erúico (%)	máx. 2,0
Ponto de fumaça (°C)	min. 232

Fonte: DICK, 1993.

2.9 - PROCESSAMENTO FÍSICO DE REFINAÇÃO

O procedimento clássico de refino envolve as etapas já descritas de degomagem, neutralização cáustica, branqueamento e desodorização (SEGERS, 1983).

A etapa de neutralização cáustica de óleos vegetais com alto teor de fosfatídeos gera sabões (borra) de difícil decomposição, e que envolve grande consumo de energia e alto custo para o tratamento de efluentes. A omissão dessa etapa de refino químico, apesar de ser um atrativo econômico, deve ser suprida pelas etapas de degomagem e/ou pré-tratamento ácido, com exceção, é claro, da remoção dos ácidos graxos livres (SEGRS, 1983).

O refino físico de óleos deve remover os ácidos graxos livres, assim como insaponificáveis e outras impurezas, através da destilação por arraste de vapor, eliminando a produção de borra e diminuindo em muito a perda de óleo neutro. Além da destilação, é necessária geralmente uma etapa de degomagem e outra de pré-tratamento, no sentido de se eliminar impurezas que causam escurecimento ou depreciam a qualidade do óleo quando aquecido à temperatura da unidade de desodorização (TANDY & McPHERSON, 1984).

Sem um efetivo pré-tratamento, o refino físico não consegue produzir óleo com características de cor e estabilidade semelhantes ao refino clássico (FORSTER & HARPER, 1983).

2.9.1 - Degomagem ácida

A primeira etapa no processamento do óleo de canola por refino físico é a degomagem com ácido (cítrico, maleico, fosfórico, etc), seguido pelo tratamento com aproximadamente 2% de água ou condensado. As gomas são separadas por centrifugação, gerando um óleo com no máximo 50 ppm de fósforo (ESKIN & BACCHUS, 1989). O ácido presente ataca os fosfatídeos não-hidratáveis e elimina traços de metais, reduzindo o conteúdo de fósforo no óleo para 10-20 ppm (POSSCHELLE, 1981).

2.9.2 - Branqueamento ácido

O branqueamento ácido do óleo de canola consiste na mistura íntima de cerca de 0,1% de ácido fosfórico 85%, a temperatura de 90 - 110°C, para a remoção dos fosfatídeos não-hidratáveis remanescentes, compostos clorofilóides e traços de metais pesados (MAG, 1990). A seguir é adicionado 0,5-2,5% de terra clarificante, aquecido a 110 - 120°C, mantido por 15-20 minutos nesta temperatura, resfriado a 70-80°C e filtrado (ZENHDER, 1993).

O óleo de canola pré-tratado deve conter menos de 5ppm de fósforo, até 0,10ppm de ferro, até 0,05 ppm de clorofila e menos de 5ppm de enxôfre, para estar apto a ser desodorizado. O desodorizador a ser usado para o refino físico deve permitir um alto volume de voláteis, que serão arrastados durante esse processo (MAG, 1990b; DICK, 1993).

2.10 - SEDIMENTOS NO ÓLEO DE CANOLA

O óleo de canola tem sido usado como óleo de salada sem que haja necessidade da etapa de "winterização" mas recentemente, tem sido notado o aparecimento de turbidez durante a estocagem do óleo embalado. Este fato tem prejudicado sua qualidade e influenciado negativamente na preferência do consumidor (LIU et alii, 1993; LIU et alii, 1994).

Apesar de não existir muitos trabalhos sobre as causas da turbidez no óleo de canola, estudos mostraram que o principal componente desses sedimentos são ésteres de ceras (LIU et alii, 1994). A Tabela a seguir mostra a composição do sedimento do óleo de canola, isolado durante a filtração, logo após a etapa de "winterização".

TABELA 19 - Composição do sedimento do óleo de canola

Componente	Conteúdo (%) $\pm$ dp
Ésteres de ceras	78,1 $\pm$ 1,0
Triacilgliceróis	tr
Ácidos graxos livres	0,2 $\pm$ 0,1
Álcoois graxos livres	2,0 $\pm$ 0,1
Diacilgliceróis	2,7 $\pm$ 0,2
Outros	17,2 $\pm$ 0,6

dp - desvio padrão; tr - traços

Fonte: LIU et alii, 1993.

Segundo LIU et alii (1993), óleo de canola contendo menos de 25ppm de sedimentos, permanece translúcido por mais de um mês à temperatura ambiente. Ainda segundo o mesmo autor, este resultado sugere o tratamento do óleo a 5°C, se a turbidez tornar-se um problema e que, nesse caso, a etapa de "winterização" será necessária para a remoção desses sedimentos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - MATERIAL

3.1.1 - Amostra

– Cinco cultivares de colza foram utilizadas neste estudo, CTC 714, CTC 5845, CTC 4, CTCRS 84 e Niklas. Essas cultivares, produzidas experimentalmente, foram adaptadas à região de Campinas pelo Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas da UNICAMP (CPQBA) e colhidas em janeiro de 1990.

– Semente de mostarda amarela (cultivar Gisilba), introduzida na região Centro-Oeste pelo Centro Nacional de Pesquisa de Hortalças (CNPB), órgão ligado à EMBRAPA, Brasília, DF.

– Semente de canola disponível comercialmente, gentilmente cedida pela Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá Ltda (COCAMAR).

3.1.2 - Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau P.A., de acordo com as especificações constantes dos métodos analíticos.

3.1.3 - Instrumental

Além dos utensílios e vidraria normalmente existentes no laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos no decorrer do trabalho:

– Cromatógrafo Gasoso, modelo Sigma 3B, marca Perkin-Elmer, com detector de ionização de chama.

– Integrador Perkin-Elmer, modelo LCI-100.

– Espectrofotômetro UV/VIS, modelo Lambda 3, marca Perkin-Elmer, com faixa espectral entre 190 e 900 nm.

– Tintômetro Lovibond, modelo E.

– Laminador de grãos Hafer-Boy, Universal 15.

– Banhos termostatizados marca Lauda.

– Bomba à vácuo de membrana, marca Vacuubrand.

– Extrator Soxhlet Syn-Komb.

– Centrífuga refrigerada, marca Suprafuge.

– Extrator Expeller, marca Komet, modelo CA 59 (capacidade- 8-15Kg/h).

- Estufa com circulação de ar, marca Memmert.
- Rancimat, marca Methrom, modelo 617.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Metodologia

- Umidade e matéria volátil - método AOCS Ca2c-45
- Teor de óleo - método AOCS Ac 3-44
- Proteína - método AOCS Ba 4-38
- Cinzas - método AOCS Ba 5-49
- Carboidratos - calculado por diferença.
- Ácidos graxos livres - método AOCS Ca 5a-40
- Fósforo - método AOCS Ca 12-55
- Clorofila - método AOCS Cc 13d-55
- Cor Lovibond - método AOCS Cc 13b-45
- Índice de peróxido - método AOCS Cd 8-53
- Tocoferol - segundo método CONTRERAS-GUSMAN (1982)
- Metais (Ferro e Cobre) - determinação por absorção atômica.
- Estabilidade oxidativa - Rancimat. As condições de operação foram:
 - Temperatura - 98°C.
 - Amostra - 2,5 g.
 - Fluxo de ar 9,8L ar/h.
- Composição em ácidos graxos - através da cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. Obtenção dos ésteres metílicos de acordo com o método descrito por HARTMAN & LAGO (1973). Condições da análise:
 - Coluna - Silar 10C (10% Cianopropilsiloxano em Cromosorb W) de aço inox com 1/8" de diâmetro externo e 4,0m de comprimento.
 - Detector de ionização de chama (FID).
 - Fluxo de nitrogênio - 25 mL/min.
 - Temperatura da coluna - 180°C

- Temperatura do injetor - 240°C
- Temperatura do detector - 240°C
- Determinação de glucosinolatos - método de SMITH & DACOMBE (1987), com as seguintes modificações:

- Utilização do kit para determinação da glicose enzimática marca CELM.
- Adição de enzima (mirosinase) exógena, isolada a partir da semente de mostarda amarela, segundo metodologia proposta por APPELQVIST & JOSEFSSON (1967).
- Quantidades de materiais e/ou soluções envolvidas:
 - Reativo de trabalho (Kit de glicose) = 5 mL/reação
 - Enzima exógena = 20 mg/reação
 - Alíquota da solução da amostra = 200 µL/reação
- Lipídeos livres, ligados e totais - preparados de acordo com o método descrito por ESTEVES et alii (1991).
- Fracionamento dos lipídeos totais - separação em lipídeos neutros e polares, utilizando metodologia empregada por ESTEVES et alii (1991).
- Composição fosfolipídica
- Identificação dos fosfatídeos - segundo BUNN et alii (1969).
- Quantificação dos fosfatídeos - de acordo com ROUSER et alii (1969).

3.2.2. – *Processamentos das sementes*

As etapas envolvidas nos processamentos foram:

- **Limpeza geral** - realizada em todo o material disponível, consistindo na retirada de material grosseiro (folhas, galhos, pedras, etc) e de resíduos arenosos, utilizando-se peneiras de três diferentes diâmetros entre as malhas (0,420, 0,300 e 0,180 mm). Essas medidas correspondem à aproximadamente 35, 46 e 78 mesh, respectivamente.
- **Cozimento** - 25 minutos - 100°C, segundo condições descritas por PICKARD (1989).
- **Laminação das sementes** - realizada em laminador de grãos

– **Umidificação** - realizada em sistema fechado (caixa de acrílico), com entrada constante de vapor d'água e com agitação ocasional.

– **Extração Expeller** - realizada em uma prensa contínua marca Komet, modelo Ca/59, com orifício de saída de 4mm.

– **Centrifugação** - operação realizada em centrífuga refrigerada marca Suprafuge, equipada com rotor HFA 12.500. Condições de operação:

Temperatura - ambiente

Tempo - 10 minutos

Velocidade - 5000 rpm

– **Extração com solvente** - realizada em extrator tipo Soxhlet, escala de laboratório, utilizando-se hexana comercial como solvente.

Os fluxogramas dos processamentos realizados para a extração do óleo de canola são mostrados abaixo :

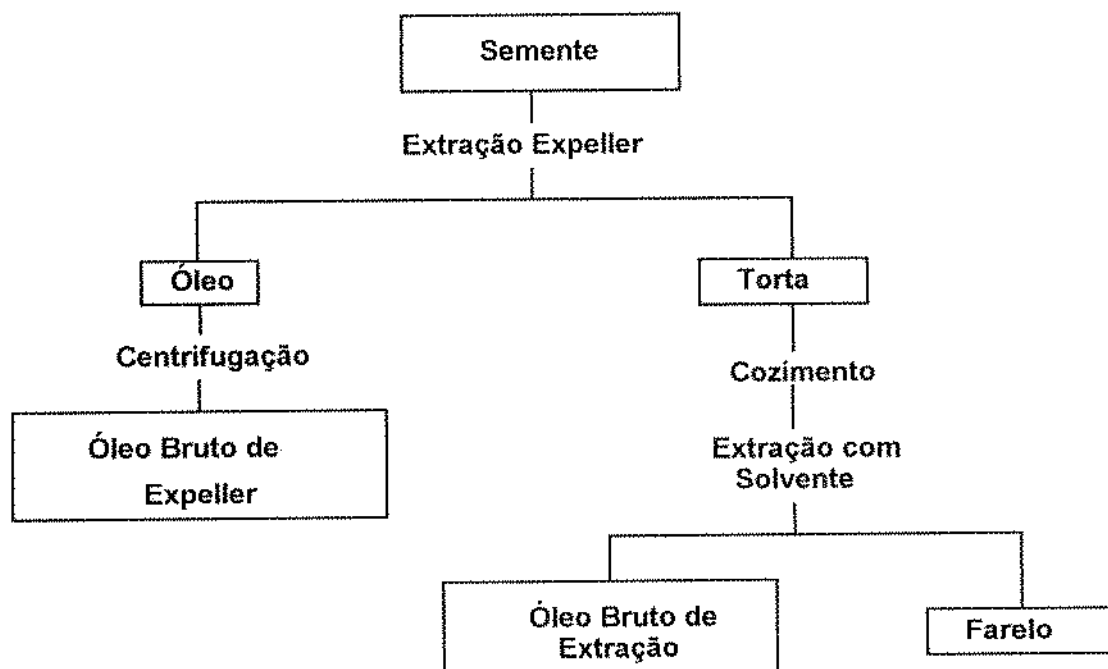


FIGURA 10- Processamento nº 1.

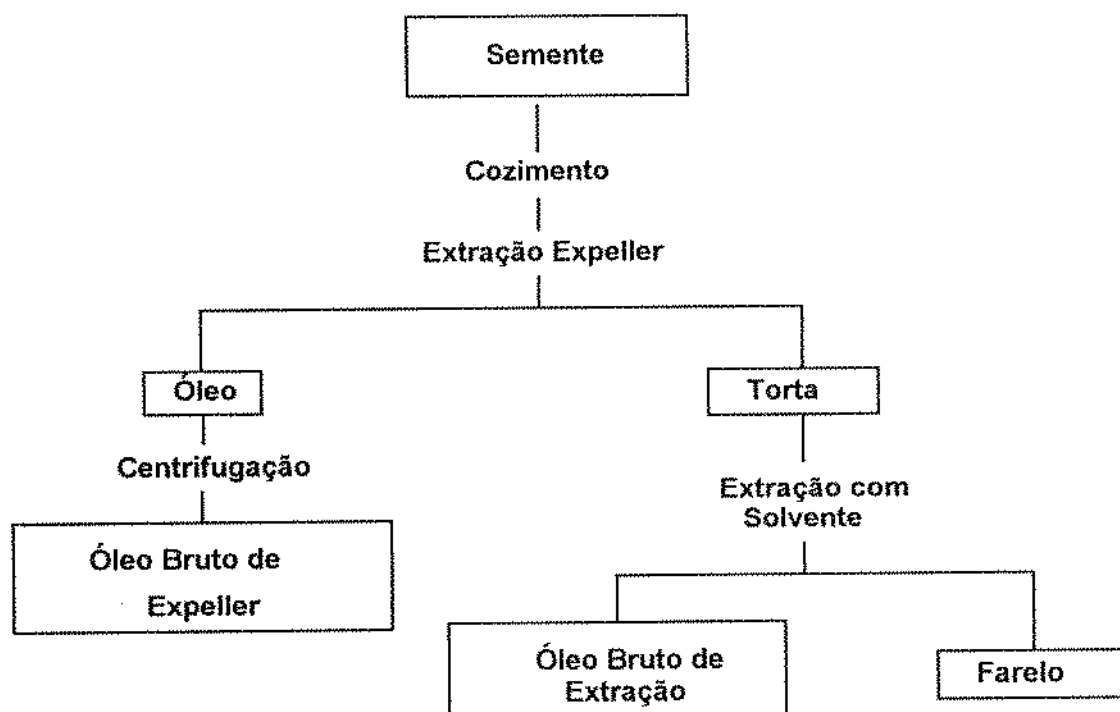


FIGURA 11 - Processamento nº 2.

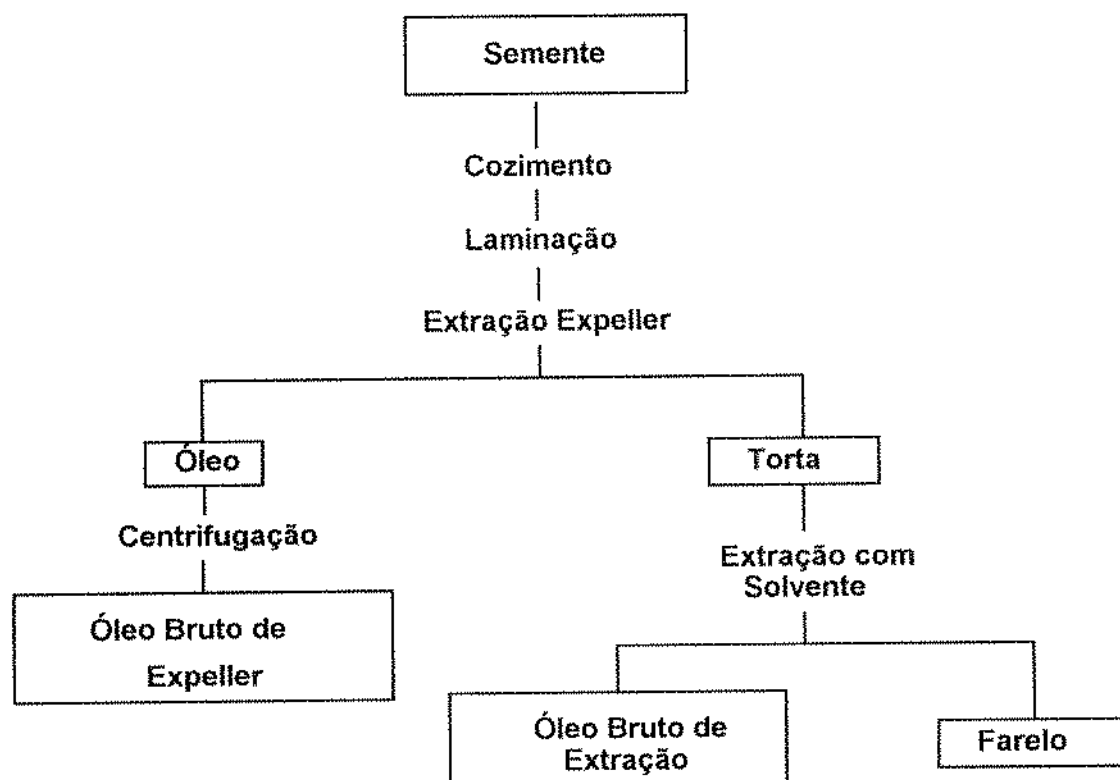


FIGURA 12 - Processamento nº 3.

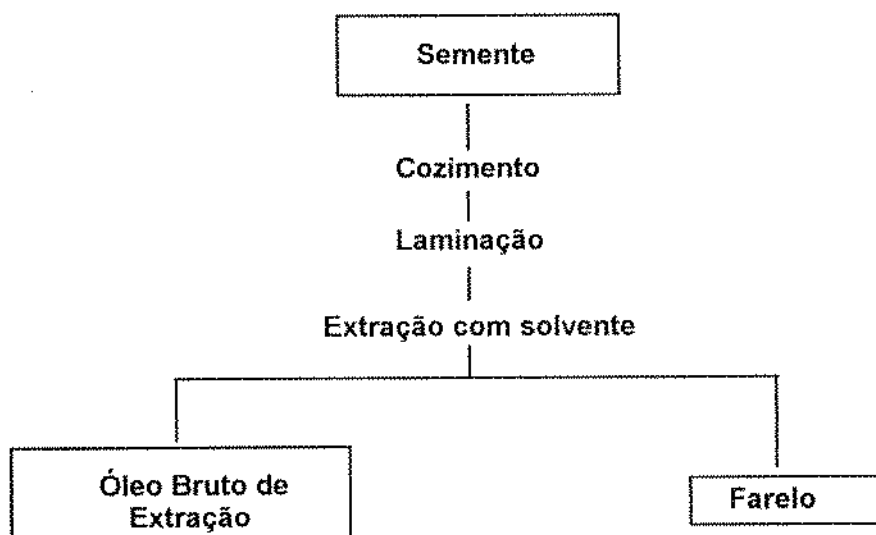


FIGURA 13 - Processamento nº 4.

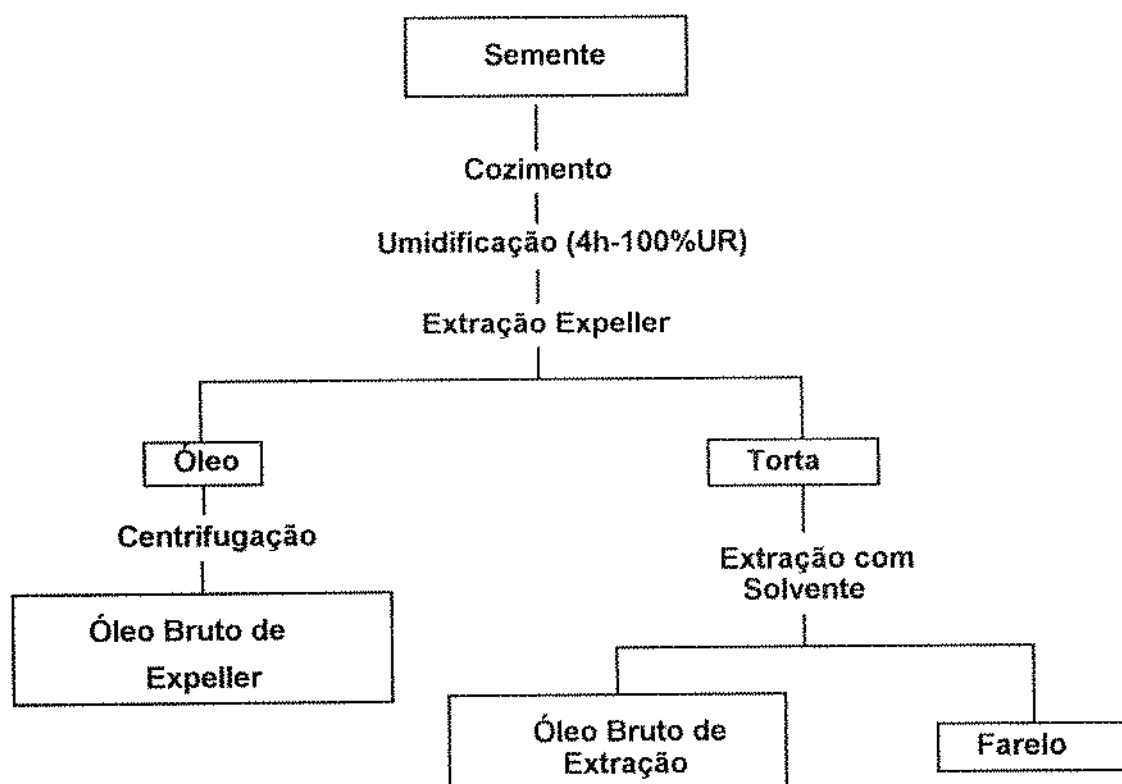


FIGURA 14 - Processamento nº 5.

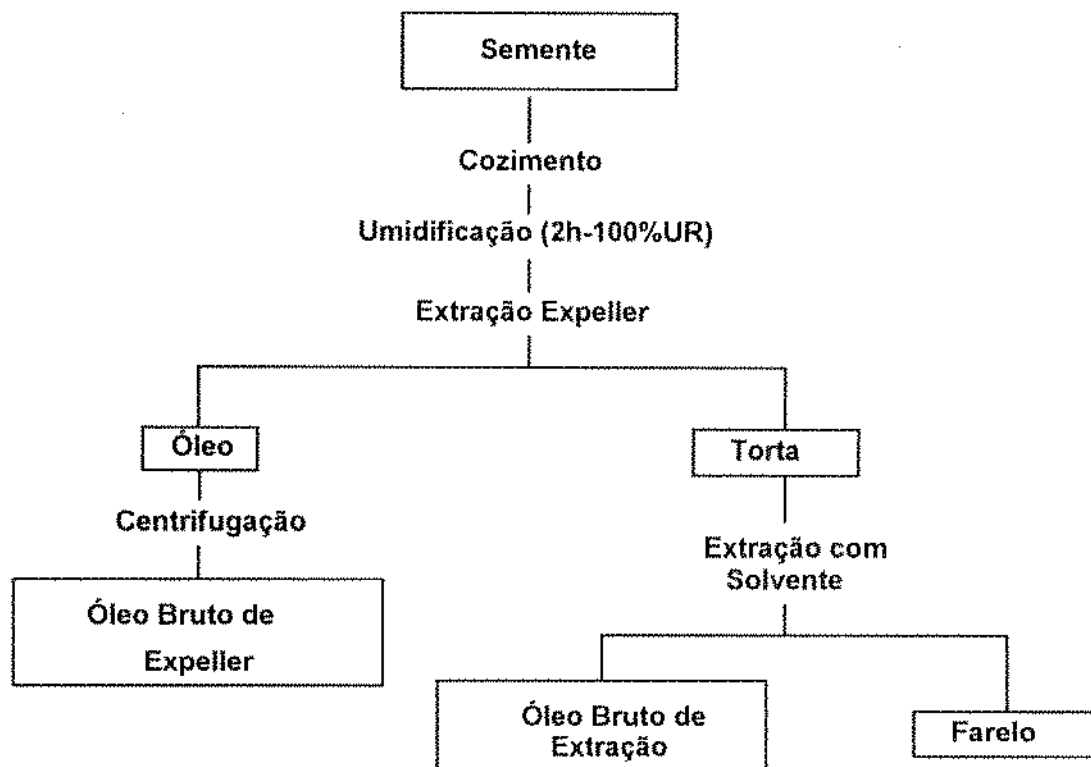


FIGURA 15 - Processamento nº 6.

Para cada etapa, efetuou-se o balanço de massa.

3.2.3. -Branqueamento do Óleo Bruto de Expeller

O branqueamento do óleo bruto de expeller foi dividido em várias etapas, cada qual com seus objetivos específicos e que são mostrados abaixo:

1ªEtapa

Objetivo : verificação da necessidade da utilização do ácido cítrico.

Condições :

1 - 0,10% de ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C

0,5% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C

Vácuo - 30 mmHg

2 - 0,5% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C

Vácuo - 30 mmHg

Análises de controle - ácidos graxos livres, clorofila, fósforo, ferro e cobre.

2ªEtapa

Objetivo : avaliação do teor de terra clarificante (Tonsil Supreme FF).

Em todas as condições, adicionou-se inicialmente 0,10% de ácido cítrico (50% p/v), com tempo, temperatura e vácuo semelhantes aos descritos na 1ªEtapa.

Condições :

1 - 0,5% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C.

2 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C.

3 - 1,0% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C.

Análises de controle - clorofila e cor Lovibond

3ªEtapa

Objetivo : avaliação da temperatura ideal de branqueamento.

Em todas as condições, utilizou-se 0,10% de ácido cítrico (50% p/v), com mesmo tempo e vácuo indicados na etapa anterior.

Condições :

1 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C.

2 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 15min - 100°C.

3 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 15min - 110°C.

Análises de controle - clorofila e cor Lovibond

4ªEtapa :

Objetivo : avaliação do tempo de branqueamento.

Em todas as condições, utilizou-se 0,10% de ácido cítrico (50% p/v), com teor de terra e vácuo iguais aos citados na etapa anterior.

Condições :

1 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 10min - 90°C.

2 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 20min - 90°C.

3 - 0,75% de Tonsil Supreme FF - 30min - 90°C. .

Análises de controle - clorofila e cor Lovibond

3.2.4. Processamento final do óleo bruto de Expeller

As etapas e as respectivas condições nesta etapa final foram:

3.2.4.1 - Extração do óleo - realizado segundo o processamento nº3

3.2.4.2. Branqueamento ácido

0,10% ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C

1,0% Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C

Vácuo - 30 mmHg

3.2.4.3. Desodorização / Destilação

Esta etapa foi realizada em equipamento de laboratório, com capacidade máxima de 500 mL, equipado com sistemas de geração de vapor, aquecimento, condensação dos vapores e vácuo. As condições de operação foram:

A - 1(uma) hora - 240-250°C; 13-15 mBar de vácuo.

B - 30(trinta) minutos - 240-250°C; 13-15 mBar de vácuo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados reportados neste trabalho foram obtidos através de análises de amostras em triplicata e portanto, representam um valor médio dessas determinações. A repetibilidade média situou-se na faixa de 3,0%.

O trabalho envolveu um estudo completo dos componentes lipídicos da colza, determinação do teor de glucosinolato na semente e um estudo completo do preparo, extração e refino do óleo de canola/colza.

4.1 -CARACTERÍSTICAS DAS SEMENTES DE COLZA

As variedades utilizadas conforme descrição nos materiais e métodos, foram provenientes do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA - UNICAMP) e são as seguintes: CTC 714 , CTC 5845 , CTC 4 , CTC RS84 e Niklas .

4.1.1 - Teor de umidade

O teor de umidade de sementes constitui-se em um importante parâmetro de qualidade. Segundo DAUN & BUSHUK (1982), a relação ideal entre o teor de umidade e a fragilidade da semente deve ser entre 6 e 8% para se permitir um manuseio mais seguro durante a etapa de preparação para a extração. Sementes frágeis ou quebradas contém altos teores de ácidos graxos livres o qual prejudica a qualidade do óleo. A tabela abaixo mostra os teores de umidade das variedades utilizadas neste trabalho.

TABELA 20 - Teor de umidade das 5 variedades de colza

VARIEDADE	UMIDADE (%)
CTC 714	6,77
CTC 5845	7,09
CTC 4	7,04
CTC RS84	7,18
Niklas	7,05

Os níveis de umidade encontrados estão na faixa indicada como ideal para o manuseio da colza/canola. Níveis acima de 12% provocam o início da hidrólise do glucosinolato presente no grão, através da enzima mirosinase, o qual libera compostos a base de enxofre, que irão contaminar o óleo. (PICKARD, 1989).

4.1.2 - Composição Centesimal

As sementes foram comparadas sob vários aspectos. Um aspecto muito importante foi a composição centesimal (Tabela 21) que serviu para distinguir as variedades de colza pelo teor dos componentes presentes nas mesmas.

TABELA 21 - Composição Centesimal das 5 variedades de colza

Variedade	Umidade	Óleo	Carboidratos	Proteína	Cinzas
CTC 714	6,77	34,97	30,12	23,82	4,32
CTC 5845	7,09	34,50	29,95	24,26	4,20
CTC 4	7,04	37,60	29,06	22,03	4,27
CTC RS84	7,18	36,05	30,06	22,53	4,18
Niklas	7,05	34,69	30,44	23,75	4,07

Observa-se na tabela acima que as variedades não apresentaram diferenças marcantes. O teor de carboidratos foi determinado por diferença e inclui o teor de fibras presentes. Um aspecto importante aqui é o nível de óleo presente, pois o trabalho visa principalmente o aproveitamento deste componente, o que põe em destaque a variedade CTC-4, enquanto as demais apresentaram níveis semelhantes do componente lipídico.

4.1.3 - Composição em ácidos graxos

Para a determinação da composição em ácidos graxos dos óleos obtidos (Tabela 22), foi utilizada extração direta com solvente, o que difere do processo industrial que inclui uma etapa inicial de pré-prensagem devido o alto teor de óleo presente na semente.

TABELA 22 - Composição em ácidos graxos em óleo de 5 variedades de colza

Variedade	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:0	C22:1	Saturados
CTC 714	4,43	0,19	1,88	58,29	19,64	12,77	–	2,80	6,31
CTC5845	3,76	0,26	1,42	24,45	15,28	23,13	0,15	31,55	5,30
CTC 4	4,39	0,28	1,98	62,11	19,34	9,45	0,10	2,45	6,47
CTCRS84	3,69	0,18	1,39	25,73	15,33	22,85	–	30,83	5,08
NIKLAS	5,04	0,38	1,88	58,64	21,41	11,69	–	0,95	6,92

A tabela acima mostrou que as variedades com baixos teores de ácido erúico (CTC 714, CTC 4 e Niklas) apresentam grau de saturação maior que as outras duas (CTC 5845 e CTCRS84). Outro ponto a ser destacado é a alta incidência do ácido linolênico (C18:3) nas variedades com alto ácido erúico (C22:1), o que torna o óleo produzido mais suscetível à oxidação.

As variedades CTC 5845 e CTCRS84, com alto teor de ácido erúico, são classificadas como colza, não sendo adequadas para fins alimentícios. Com relação as outras três, apenas a variedade Niklas apresentou teor de erúico abaixo do especificado para óleo de canola, que é de 2%. Apesar de exibirem níveis de ácido erúico acima de 2%, as variedades CTC 714 e CTC 4 possuem composição lipídica apropriada para fins alimentícios, cujo limite é de 5%.

4.1.4 - Determinação do teor de glucosinolatos

O teor de glucosinato na colza é outro importante parâmetro de qualidade quando a intenção é utilizar o farelo para consumo animal, como suplemento proteico em rações.

A Tabela 23 mostra os resultados encontrados utilizando-se a enzima endógena presente no grão, outro com adição de uma enzima exógena, isolada a partir de semente de mostarda amarela, segundo metodologia de APPELQVIST & JOSEFSSON(1967) e, a título de comparação, a análise realizada no Bundesanstalt für Getreide, Kartoffel und Fettforschung, Instituto localizado em Münster, Alemanha.

TABELA 23 - Teor de glucosinolatos totais (μ moles / g semente) nas 5 variedades de colza.

Variedade	c/Enzima endógena	c/Enzima exógena	Instituto Alemão
CTC 714	47	50	51
CTC 5845	76	82	79
CTC 4	60	62	52
CTC RS 84	65	86	80
Niklas	87	86	80

Os resultados acima indicam que todas as variedades estudadas possuem teores de glucosinolatos além do limite especificado para semente de canola, que é de 30 μ moles de glucosinolatos/g. Segundo DAUN(1986), o nível máximo de glucosinato permitido na semente é o mesmo do farelo, pois durante o processamento ocorre a destruição de grande parte desse composto. Os farelos obtidos dessas variedades terão que sofrer tratamentos especiais para poderem ser utilizados em rações animais.

A reprodutibilidade, ou seja, variação encontrada em duas determinações realizadas em laboratórios diferentes, na mesma amostra, no caso da enzima exógena e o Instituto Alemão não ultrapassou, com exceção da variedade CTC 4, os 7,5%, o que parece bastante satisfatório, levando-se em conta as diferenças nas metodologias. No caso da análise realizada na Alemanha, o método utilizado foi o proposto por FIEBIG (1988).

O método proposto tem a intenção de estimar os valores de glucosinolatos presentes. A determinação de glucosinolatos totais através da glicose liberada enzimaticamente é o método mais usado para a medida dos glucosinolatos totais, mas para se conseguir uma boa reprodutibilidade, todas as etapas devem ser padronizadas: tipo de moinho; tempo de moagem e tempo de hidrólise (DIETZ & HARRIS, 1990; MAILER & VONARX, 1989).

Em todos os casos, houve um aumento nos valores de glucosinato, quando adicionou-se a enzima mirosinase, o que mostra que a enzima presente no grão não possuía uma atividade máxima.

O teor de glucosinolatos foi calculado em relação ao teor de glucose e convertido para glucosinolatos utilizando-se o fator de 2,37, proposto por VanETTEN et alii (1974), valor considerado médio entre os diferentes tipos de glucosinolatos presentes em sementes de colza/canola. O fator exprime a relação entre o peso molecular dos glucosinolatos e da glucose.

Para a determinação do teor de glucose foi feita uma curva padrão, com valores entre 10 e 110 µg de glucose e que pode ser vista abaixo:

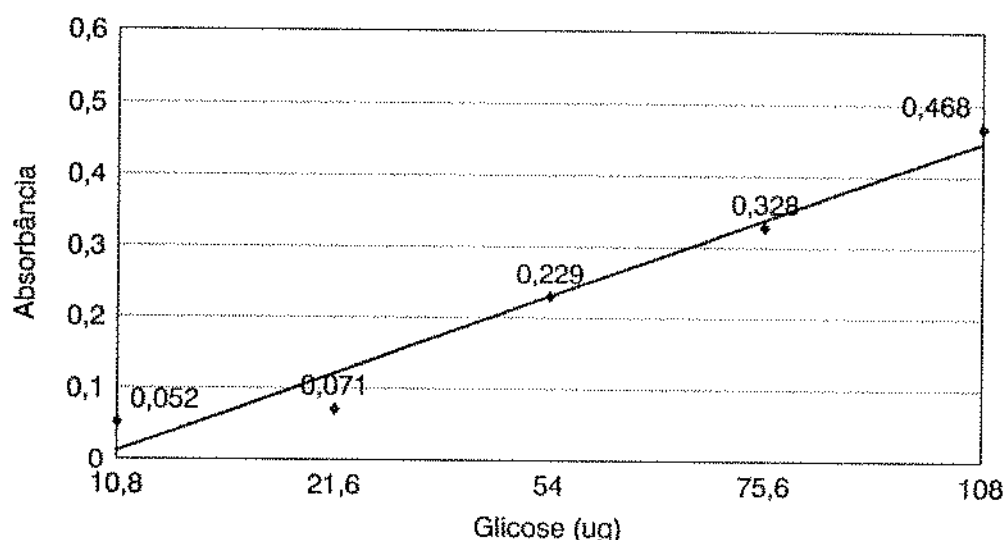


FIGURA 16 - Curva padrão de glucose (Método da glucose-oxidase).

4.2 - SELEÇÃO DAS VARIEDADES

A composição lipídica das variedades de colza foi determinada somente para as variedades CTC 4 e Niklas, as quais foram as variedades selecionadas com base nos teores de ácido erúico (C22:1) e ácido linolênico (C18:3). Tais dados podem ser vistos na Tabela 24. O teor de glucosinato não foi um parâmetro de qualidade, pois o trabalho se propõe a desenvolver uma tecnologia mais apropriada para o óleo de canola. Contudo, como afirmamos no item 4.1.4, o alto teor de glucosinato em todas as variedades, impede que o farelo possa ser utilizado em escala industrial para fins alimentícios, sem o devido tratamento.

TABELA 24 - Teor de ácido erúico (C22:1) e ácido linolênico (C18:3) em lipídeos livres de 5 variedades de colza.

Variedade	C22:1	C18:3
CTC 714	2,80	12,77
CTC 5845	31,55	23,13
CTC 4	2,45	10,32
CTC RS 84	30,83	22,85
NIKLAS	0,96	11,16

Estes dados mostram claramente que as variáveis que possuem alto teor de ácido erúico também possuem altos teores de ácido linolênico. A única variável que poderia ter seu óleo chamado de Canola é a Niklas , pois seu valor está abaixo dos 2% regulamentados pelo Governo Canadense (CANOLA, 1990).

4.3 - ESTUDO DOS LIPÍDEOS DAS VARIEDADES CTC 4 E NIKLAS

4.3.1 - Composição lipídica

As variedades selecionadas (CTC 4 e Niklas), conforme descrito no item 4.2, foram avaliadas quanto ao teor de lipídeos livres, obtidos da extração exclusiva com hexana, e de lipídeos ligados, extraídos com solventes de maior polaridade (clorofórmio/metanol), a partir do farelo obtido da extração com hexana. Os valores encontrados são mostrados na tabela abaixo.

TABELA 25 - Composição lipídica das variedades CTC 4 e Niklas

Variedade	Lipídeos Livres(%)	Lipídeos Ligados (%)	Lipídeos Totais (%)
CTC 4	36,5	2,5	38,2
NIKLAS	35,8	2,2	37,2

4.3.2 - Composição em ácidos graxos

Os lipídeos quantificados acima foram analisados quanto a composição em ácidos graxos (Tabela 26), no sentido de se verificar a diferença proporcionada quando se utiliza diferentes tipos de solventes.

TABELA 26 - Composição em ácidos graxos dos lipídeos livres, ligados e totais de 2 variedades de colza

Ác.graxo	CTC 4			Niklas		
	Livre	Ligado	Total	Livre	Ligado	Total
C14:0	–	0,23	–	0,10	0,34	–
C16:0	4,41	8,90	4,59	5,13	9,16	4,98
C16:1	0,34	1,00	0,26	0,40	1,08	0,34
C18:0	2,00	1,50	2,01	1,96	1,50	2,04
C18:1	59,93	52,16	59,94	58,44	51,81	58,75
C18:2	19,48	27,05	19,56	20,85	27,67	20,82
C20:0	0,67	0,41	0,81	0,66	0,49	0,69
C18:3	10,32	7,03	9,95	11,16	7,29	10,95
C20:2	0,11	0,21	0,14	–	–	–
C22:0	0,29	0,30	0,30	0,34	0,25	0,37
C22:1	2,45	1,21	2,44	0,96	0,41	1,06
Saturados	7,37	11,34	7,71	8,19	11,74	8,08
Insaturados	92,63	88,66	92,29	91,81	88,26	91,92

Observou-se, em ambas as variedades, as seguintes características: os ácidos graxos mirístico, palmítico e linoléico ocorrem em maior proporção nos lipídeos ligados, enquanto que os lipídeos livres apresentam maiores concentrações de ácidos oléico e linolênico. Por outro lado, a variedade CTC 4 apresenta, em mínima proporção, o ácido eicosadienóico em ambas as classes de lipídeos.

O grau de saturação nos lipídeos ligados se mostrou superior para as duas variedades, fato esse proporcionado pela maior quantidade de ácido palmítico (C16:0). O teor de ácido erúico (C22:1) foi maior nos lipídeos livres.

4.3.3 - Fracionamento dos lipídeos totais

Os lipídeos totais das variedades CTC 4 e Niklas foram fracionados em lipídeos neutros e polares segundo método proposto por ESTEVES et alii, 1991(Tabela 27).

TABELA 27 - Composição lipídica dos lipídeos totais das variedades CTC 4 e Niklas

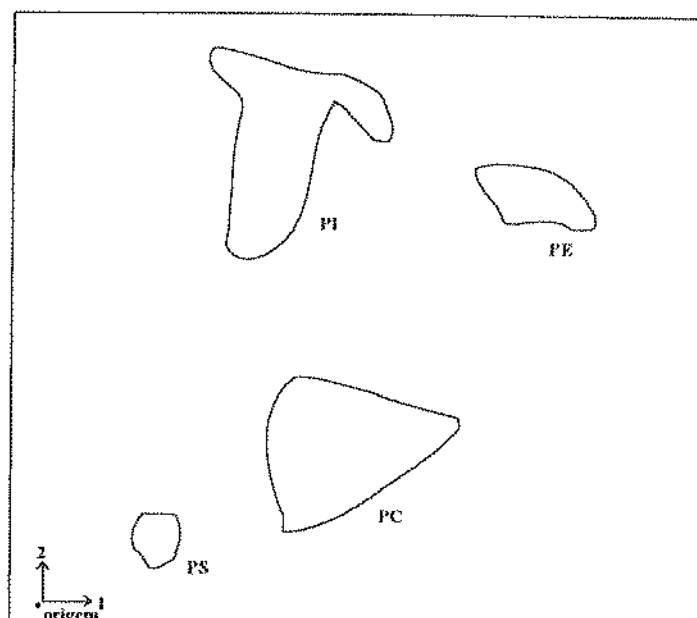
Variedade	Lipídeos Neutros	Lipídeos Polares
CTC 4	97,3	2,7
Niklas	97,2	2,8

Os valores obtidos mostraram que não existem diferenças de composições entre as duas variedades e os mesmos são semelhantes aos valores citados por SOSULSKI et alii (1981). Os lipídeos polares são representados na sua maioria por fosfatídeos. O teor de gomas no óleo bruto de canola se aproxima ao de óleo de soja.

4.3.4 - Composição fosfolipídica

O conhecimento da composição fosfolipídica presente em óleos é muito importante pois, além do lado científico, nos possibilita estimar o fator de conversão de fósforo em fosfatídeos totais, fator esse requerido no processamento (degomagem) dos óleos em geral.

A partir dos lipídeos polares, utilizou-se a técnica de CCD-bidimensional para a identificação dos fosfolipídeos presentes nas 2 variedades (BUNN et alii, 1969). As figuras 17 e 18 mostram os cromatogramas obtidos através dessa técnica.



Fases móveis:

1ª dimensão - Clorofórmio : metanol : NH_4OH 7N (60:35:5)

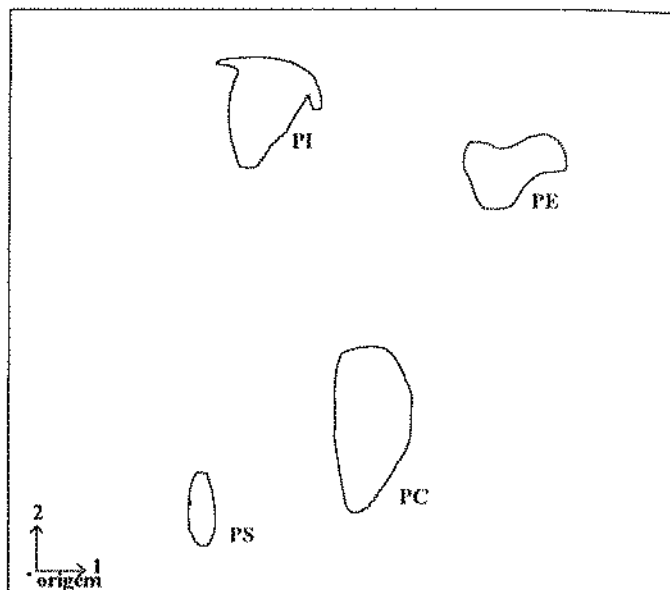
2ª dimensão - Clorofórmio : metanol : NH_4OH 7N (35:60:5)

Agente revelador: DITTMER & LESTER, 1964.

Fase estacionária: placas de sílica gel G impregnadas com solução tampão de borato com pH 8.

Siglas: PC-Fosfatidilcolina; PI - Fosfatidilinositol; PE - Fosfatidiletanolamina; PS - Fosfatidilserina

FIGURA 17- Cromatograma de CCD bi-dimensional dos lipídeos polares de colza (Variedade CTC-4)



Fases móveis:

1ª dimensão - Clorofórmio : metanol : NH_4OH 7N (60:35:5)

2ª dimensão - Clorofórmio : metanol : NH_4OH 7N (35:60:5)

Agente revelador: DITTMER & LESTER, 1964.

Fase estacionária: placas de sílica gel G impregnadas com solução tampão de borato com pH 8.

Siglas: PC-Fosfatidilcolina; PI - Fosfatidilinositol; PE - Fosfatidiletanolamina; PS - Fosfatidilserina

FIGURA 18- Cromatograma de CCD bi-dimensional dos lipídeos polares de colza (Variedade Niklas)

A partir dos cromatogramas de CCD obtidos, fez-se a identificação dos fosfolipídeos de acordo com BUNN et alii (1969) e a quantificação, através das análises de fósforo das manchas reveladas (ROUSER et alii, 1969). Os resultados obtidos para as 2 variedades podem ser vistos na tabela a seguir.

TABELA 28 - Composição fosfolipídica dos lipídeos polares das variedades Niklas e CTC-4.

Fosfolipídeo (%)	CTC-4	Niklas
PC	59,35	63,64
PI	24,51	17,59
PE	15,22	18,77
PS	0,92	nd

Obs: PC - Fosfatidilcolina; PI - Fosfatidilinositol; PE - Fosfatidiletanolamina;
PS -Fosfatidilserina; nd - não detectado.

A tabela acima mostrou que existem diferenças entre as composições fosfolipídicas das duas variedades. Em ambos os casos, contudo, houve predominância do PC (fosfatidilcolina). Este fato, favorece o processo da degomagem, visto que a PC é o fosfatídeo com maior velocidade relativa de hidratação com água e difere da composição fosfolipídica da soja, onde o teor de fosfatidilcolina(PC) é praticamente o mesmo da fosfatidiletanolamina (PE). Em termos nutricionais, as gomas do óleo de canola são mais importantes, também devido a incidência da fosfatidilcolina (SMILES & KAKUDA, 1986).

Os valores, se comparados com os descritos por SOSULSKI et alii (1981) são bastante semelhantes. No caso da variedade Niklas, apesar da identificação da mancha da fosfatidilserina, não foi possível a quantificação da mesma.

4.3.5 - Determinação dos fatores de conversão fósforo-fosfolipídeos

A Tabela 29 mostra os fatores de conversão de fósforo em fosfatídeos calculados a partir dos resultados da tabela anterior. Além disso, efetuou-se os cálculos usando os valores descritos por SOSULSKI et alii (1981), para variedades de colza com baixo e médio teor de ácido erúico, denominadas LEAR (Low erucic acid rapeseed) e MEAR (Medium erucic acid rapessed).

TABELA 29 - Fatores de conversão em variedades de colza

Variedade	Fator
CTC-4	25,74
Niklas	25,52
LEAR	25,82
MEAR	25,78

O fator de conversão foi calculado levando-se em conta a porcentagem de fósforo em cada um dos fosfolipídeos presentes. A quantificação dos componentes de cada uma das variedades foi através de uma curva padrão de fósforo. Assim, o teor de fosfolipídeos no óleo é igual ao produto do teor de fósforo pelo fator de conversão.

Verifica-se que os fatores encontrados para as variedades estudadas são praticamente coincidentes, e reproduzem os fatores obtidos para as variedades LEAR e MEAR descritos por SOSULSKI et alii (1981).

Por outro lado, o fator encontrado é diferente do fator "30" usado para o óleo de soja (AOCS, 1988), cujo conhecimento é utilizado na estimativa dos fosfatídeos presentes no óleo ao longo dos processamentos. Esse dado também é importante para a adequação e quantificação dos agentes degomantes no processo.

Após essas caracterizações, o trabalho prosseguiu na área de tecnologia apenas com a variedade Niklas, visando uma melhor adequação do processamento já existente.

4.4 - PROCESSAMENTOS DAS SEMENTES

No sentido de se avaliar o manuseio ideal da semente, para se obter óleos de alta qualidade, foram feitos 6 tipos de processamentos, descritos no item material e métodos. A tabela 30 mostra a unidade das amostras antes da extração com expeller.

TABELA 30 - Teores de umidade em sementes de colza antes dos processamentos

Processamento	Umidade (%)
1	8,95
2	3,25
3	6,43
4	7,05
5	9,47
6	7,91

Todas as umidades foram determinadas antes da etapa de extração, ou seja, após os tratamentos iniciais.

4.5 - BALANÇO DE MASSA DAS EXTRAÇÕES

Em todos os processamentos, realizou-se o controle dos rendimentos obtidos em cada etapa e os resultados são expressos a seguir, através do balanço de massa.

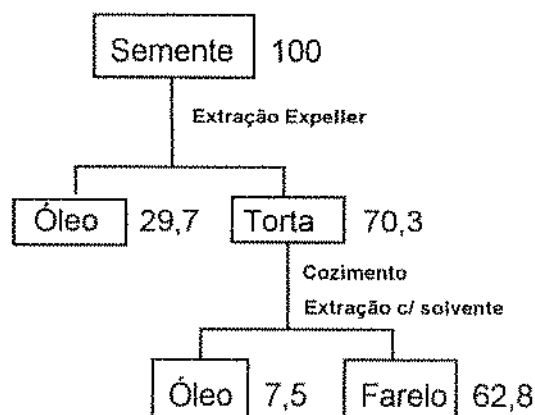


FIGURA 19 - Balanço de massa do processamento 1 .

No processo 1, a amostra não sofreu nenhum tratamento antes da prensagem. Esse processamento é o denominado "Cold Press" que, segundo PRIOR et alii (1991) é que produz óleo com menores teores de componentes não-triglicerídicos. Ainda segundo os mesmos autores, o tempo de residência no extrator, temperatura de

operação e umidade de semente afetam a qualidade do óleo, destruindo as estruturas celulares e solubilizando fosfolipídios e pigmentos, contribuindo para um aumento no teor de componentes não-triglicerídicos. O maior problema nesse processamento é que produz óleos com maiores teores de enxofre, devido à falta de tratamento térmico da semente.

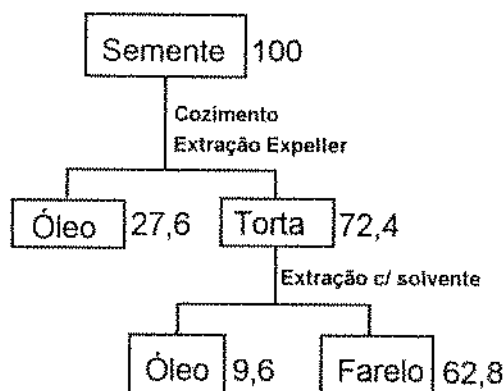


FIGURA 20 - Balanço de massa do processamento 2.

No processamento 2, realizou-se uma etapa de cozimento. A proposta do mesmo é desnaturar a atividade enzimática que irá influenciar a qualidade do óleo e do farelo. Em presença de umidade, a enzima mirosinase irá hidrolisar o glucosinolato presente na semente, produzindo isotiocianatos, tiocianatos, nitrilas e compostos de enxofre. O cozimento utilizado foi de 25 minutos a 100-105°C, condições consideradas ideais, segundo PICKARD (1989). Neste processamento, foi omitida a etapa de laminação usada nos processos industriais.

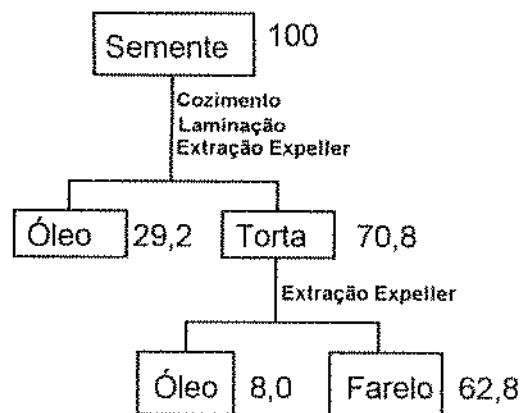


FIGURA 21 - Balanço de massa do processamento 3.

A etapa de laminação foi adicionada no processamento 3, fazendo com que se reproduza as etapas utilizadas no processamento industrial. Em virtude da dificuldade em se proceder o cozimento em grande quantidade de semente, a etapa de laminação foi efetuada após o mesmo, para se evitar um possível início da hidrólise dos glucosinolatos.

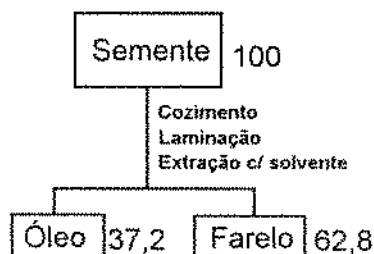


FIGURA 22 - Balanço de massa do processamento 4.

A título de comparação dos óleos obtidos, inclusive para o cálculo do balanço de massa, realizou-se uma extração apenas com solvente. Este tipo de extração não é utilizado sozinho com sementes contendo altos teores de óleos (acima de 20%), pois acarretaria um alto consumo de energia e de solvente no extrator, além do baixo rendimento devido à saturação do mesmo com óleo, gerando um alto teor de óleo residual no farelo.

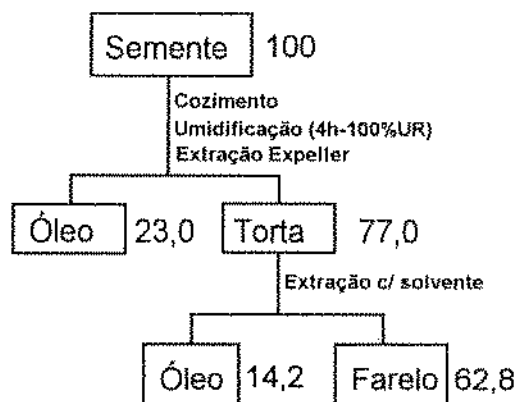


FIGURA 23 - Balanço de massa do processamento 5 .

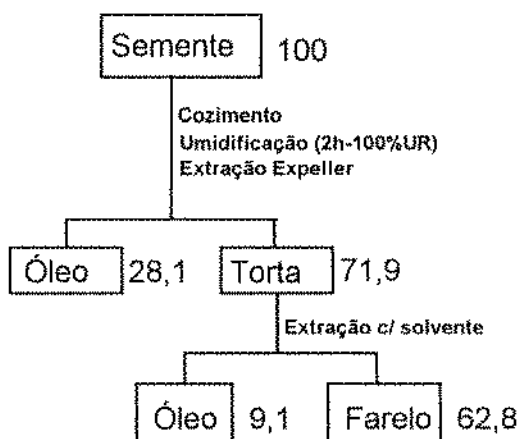


FIGURA 24 - Balanço de massa do processamento 6.

Nos processamentos 5 e 6, realizou-se uma umidificação artificial da semente, com intuito de se verificar o efeito do alto teor de umidade no rendimento e na qualidade dos óleos obtidos. As sementes foram submetidas a uma atmosfera com 100% de umidade relativa e agitadas ocasionalmente.

O melhor resultado em termos de rendimento foi no processamento 1, apesar da semente ter sido processada inteira. Entre os processamentos 2 e 3, a diferença com a inclusão da etapa da laminação, favoreceu o rendimento, visto que a destruição das estruturas celulares facilita a extração. No processamento 5, a umidificação excessiva da semente prejudicou a extração, notada pelo baixo

rendimento obtido no expeller, enquanto que no número 6, o efeito da umidade não foi tão prejudicial.

4.6 - AVALIAÇÕES DAS AMOSTRAS OBTIDAS

Os óleos obtidos nos 6 processamentos foram analisados quanto ao teor de ácidos graxos livres, clorofila e fósforo. Para facilitar a identificação, as amostras foram codificadas de 1 a 6. A letra "A" significa óleo obtido por extração com expeller, enquanto que a letra "B" é o óleo obtido da extração da torta com solvente. A única exceção é a número 4, já que a mesma foi obtida da extração direta com solvente, a partir da semente. As figuras a seguir, mostram os resultados analíticos das amostras processadas.

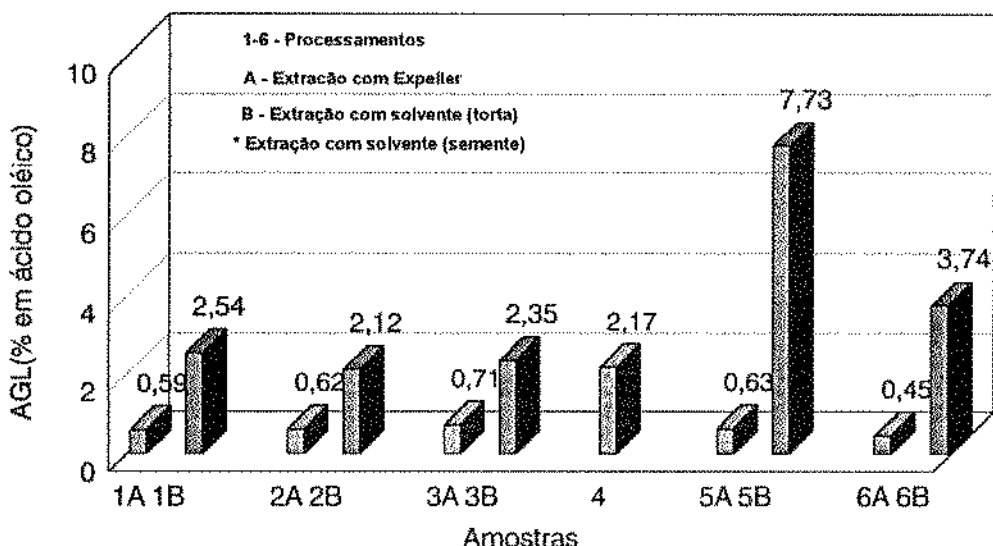


FIGURA 25 - Teor em ácidos graxos livres em amostras de óleo de colza.

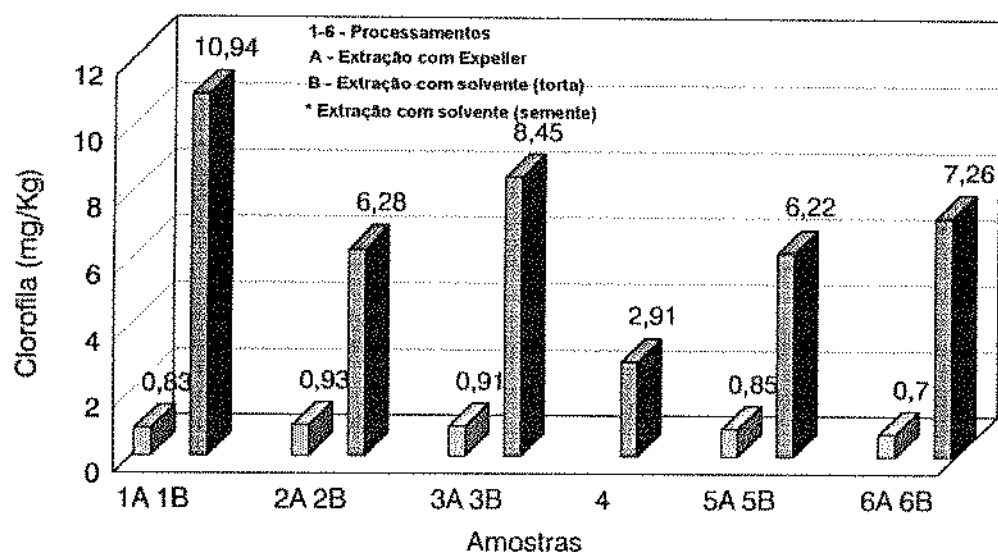


FIGURA 26 - Teor de clorofila em amostras de óleo de colza.

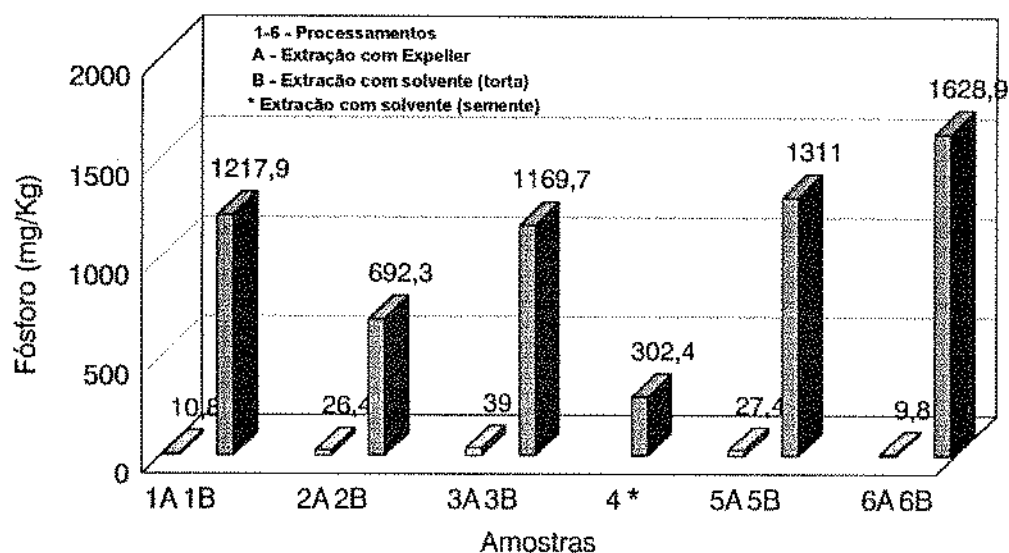


FIGURA 27 - Teor de fósforo em amostras de óleo de colza.

Todas as amostras obtidas da extração com expeller apresentaram teores mais baixos de ácidos graxos livres, fósforo e clorofila do que as respectivas extrações com solvente da torta. Essas diferenças de qualidade dos dois tipos de óleos são mostrados

por UNGER (1990), apesar dessas diferenças não serem tão significantes. No caso do processamento 4, os teores estão praticamente num nível intermediário.

Um ponto primordial na canola é o seu conteúdo de clorofila, que é dependente do grau de maturação e qualidade da semente inicial. Existem especificações para a canola, que são classificadas de acordo com teores de sementes danificadas, verdes, quebradas, queimadas e pela presença de materiais estranhas (DAUN & BURCH, 1984).

A presença de pigmentos clorofilóides presentes na canola e em outras oleaginosas é um importante parâmetro de qualidade pois, além de propiciarem cores indesejáveis aos óleos, podem também promover oxidação na presença de luz e inibir a ação do catalisador no processo de hidrogenação (ENDO et alii, 1992).

Neste caso, as amostras apresentaram teores bem mais baixos de clorofilas se comparados aos dados apresentados por UNGER (1990).

Outro fator importante na extração com expeller é o teor de ácidos graxos livres e fósforo no óleo bruto. Em todos os casos, independente do tratamento realizado, os valores foram bem inferiores se comparados aos óleos extraídos da torta.

A prensagem sempre produz óleos com qualidade bem superior, apresentando níveis inferiores de ácidos graxos livres, enxofre, clorofila e fósforo, o que está em concordância com os valores citados por NIEWIADOMSKI (1990).

Os processamentos 5 e 6 apresentaram valores bem superiores de ácidos graxos livres nos óleos extraídos da torta, pois a extração com solvente não foi realizada logo após a prensagem, o que provocou uma hidrólise parcial dos triglicerídios presentes. Além disso, houve um aumento considerável no conteúdo de óleo na torta no processamento 5, devido o alto teor de umidade da semente.

4.7 - SELEÇÃO DO PROCESSAMENTO PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO

O processo de seleção levou em consideração o maior rendimento obtido na extração com expeller e os menores teores obtidos de ácido graxos livres, clorofila e fósforo no óleo bruto de expeller. Como as diferenças entre os processamentos 1, 2 e 3 não foram tão marcantes, a escolha recaiu sobre o nº3, por ser o que mais se assemelha ao processo industrial.

É importante citar que a idéia foi mostrar as diferenças existentes entre os óleos obtidos por expeller e solvente e, selecionar um processamento para a continuidade do trabalho.

Depois da escolha do melhor processamento (nº3), começou-se o processamento da semente, visando a obtenção de óleo em maiores quantidades para as etapas de refino. As amostras foram identificadas por lotes, pois as extrações não foram feitas no mesmo dia. Esses lotes representam óleos obtidos da extração com expeller (óleo bruto de expeller), principal objetivo desse estudo. As identificações usadas para os mesmos foram:

TABELA 31 - Identificações dos lotes de óleos bruto de expeller.

Lote	Data de extração
I	21/09/92
II	02/10/92
III	05/10/92
IV	16/10/92
V	26/10/92
VI	02/05/94

Obs: Os lotes foram numerados de I a VI, para identificar diferentes dias de extração. A semente usada no lote VI foi uma amostra comercial, gentilmente cedida pela COCAMAR - Maringá.

4.8. - AVALIAÇÕES DOS LOTES

4.8.1 - Óleo bruto de expeller

Os lotes produzidos foram analisados, mediante características físico-químicas mostradas na tabela a seguir:

TABELA 32 - Características dos óleos brutos de expeller.

Lote	Ácidos graxos livres (%)	Clorofila (mg/kg)	Fósforo (mg/kg)
I	0,73	1,56	9,26
II	0,66	1,34	8,74
III	0,75	1,43	8,35
IV	0,70	1,30	5,42
V	0,64	1,33	5,94
VI	0,60	4,16	18,54

Os lotes I a V mostraram resultados bem semelhantes. O ponto marcante é o baixo conteúdo de clorofila e fósforo, mostrando que esse óleo possui características ideais para o refino físico. O lote VI mostrou que a realidade comercial, em termos de clorofila, é outra, mas esse é um problema que pode ser contornado ao longo dos anos, pelo controle mais efetivo do grau de maturidade e qualidade do grão inicial, como foi citado por THOMAS (1982). Ainda segundo o mesmo autor, é muito importante reduzir a incidência de sementes imaturas a níveis mínimos, pois a clorofila presente irá migrar para o óleo, catalisando a deterioração oxidativa e aumentando as perdas de óleo durante o refino. Ainda segundo o mesmo autor, a presença de grãos danificados e verdes tendem a aumentar a oxidação e o conteúdo de ácidos graxos livres, prejudicando a qualidade e o rendimento do óleo.

4.8.2 - Óleos brutos de extração

As tortas obtidas das extrações dos 5(cinco) primeiros lotes foram extraídas juntas, para a produção de um único lote de óleo bruto de extração. Os resultados das análises são mostradas na tabela 33, além do óleo obtido da semente comercial.

TABELA 33 - Características dos óleos brutos de extração

Característica	Lote único	Comercial
Ácidos graxos livres (% em ácido oléico)	10,95	3,63
Clorofila (mg/kg)	12,66	39,66
Fósforo (mg/kg)	1358,50	1687,50

A qualidade dos óleos obtidos pela extração com solvente da torta apresentam características bem diferentes aos óleos brutos de expeller. O nível de ácidos graxos livres, além de ser superior, depende também do tempo em que a torta permaneceu em repouso antes da extração. A extração ideal deve ser realizada imediatamente após a extração por prensagem. O lote único foi produzido 01(mes) após a extração com expeller, o que justifica seu alto teor de ácidos graxos livres. A estocagem da torta residual do expeller foi em refrigerador.

Os teores de clorofila e fósforo nos óleos obtidos pela extração com solvente são bem superiores aos obtidos pela extração por prensagem. A presença do solvente, temperatura e do maior tempo de contato faz com que esses compostos sejam extraídos em maior quantidade. A amostra comercial, mais uma vez, indicou que o grau de maturidade da mesma foi bem diferente ao da semente utilizada nesse trabalho.

4.8.3 - Teor de tocoferóis

Além dessas características, foi também analisado o teor de tocoferóis totais e a composição em ácidos graxos dos 3 tipos de óleos obtidos e que podem ser vistos nas tabelas a seguir.

TABELA 34 - Teor de tocoferóis totais (mg/100g) presente em óleos brutos de colza.

Óleo	Tocoferol (mg/100g)
Óleo Bruto de Expeller	86,40
Óleo Bruto de Extração (torta)	150,74
Óleo Bruto de Extração (semente)	117,05

Os resultados apresentados acima foram coerentes e estão relacionados com os rendimentos obtidos no processamento da semente. Como ocorreu no caso dos teores de clorofila e fósforo, o maior teor foi encontrado no óleo bruto de extração.

4.8.4 - Composição em ácidos graxos

Os mesmos óleos brutos foram avaliados quanto à composição em ácidos graxos, mostrada na Tabela abaixo.

TABELA 35 - Composição em ácidos graxos em óleos brutos de colza.

Ácido Graxo	Óleo bruto de Expeller	Óleo bruto de Extração (torta)	Óleo bruto de Extração (semente)
C14:0	0,11	0,33	0,18
C16:0	4,90	6,41	5,12
C16:1	0,33	0,83	0,34
C18:0	2,02	2,12	2,08
C18:1	58,73	54,41	58,21
C18:2	20,85	23,79	20,85
C18:3	10,91	10,04	10,96
C20:0	0,72	0,79	0,76
C22:0	0,34	0,41	0,38
C22:1	1,09	0,87	1,12
Saturados	8,09	10,06	8,52
Insaturados	91,09	89,94	91,48

O óleo bruto de expeller apresentou teores mais baixos de ácidos saturados e linoléico, se comparados com os óleo extraídos da torta e da semente, enquanto que seu nível de ácido oléico se mostrou superior ao produto obtido da extração da torta. As composições se mostraram semelhantes as citadas por DICK(1993).

4.9 - BRANQUEAMENTO DO ÓLEO BRUTO DE EXPELLER

O processamento do óleo bruto de expeller foi dividido em quatro etapas, conforme descrição feita no item materiais e métodos. Os resultados encontrados, para as respectivas etapas, foram os seguintes:

4.9.1 - Influência da adição de ácido cítrico

A primeira etapa no processamento foi a verificação do efeito causado pelo ácido cítrico, cuja utilização é recomendada em várias etapas do refino de óleos vegetais, como na degomagem, branqueamento e na desodorização (SANG, 1984). A Tabela 36 mostra os resultados obtidos nesse ensaio.

TABELA 36 - Influência da adição de ácido cítrico .

Característica	Óleo Inicial (lote IV)	Óleo tratado	
		com ácido	sem ácido
AGL (% em ácido oléico)	0,70	0,85	0,85
Clorofila (mg/kg)	1,30	0,04	0,13
Fósforo (mg/kg)	5,4	2,3	3,1
Ferro (mg/kg)	1,1	0,2	0,6
Cobre (mg/kg)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02

Condições - 0,10% solução de ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C;
0,5% Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C
Vácuo - 30 mmHg

A presença do ácido cítrico se mostrou eficaz principalmente na redução dos níveis de ferro, um conhecido pró-oxidante. A efetividade da ação do ácido cítrico na remoção de fósforo e metais (ferro, cálcio), nos óleo de colza/canola, foi comprovada por SANG (1984). Segundo o mesmo autor, o uso mais importante do ácido cítrico é como agente complexante de metais e no sinergismo de antioxidantes, no sentido de prevenir a oxidação dos óleos e gorduras durante os vários estágios de processamento.

SMILES et alii (1988) verificaram que o ácido cítrico é o agente degomante mais efetivo em termos da habilidade de remoção de fósforo e ferro em óleos brutos de canola, girassol e soja.

4.9.2 - Influência do teor de terra clarificante.

O uso de terras ácido-ativadas é essencial na remoção da clorofila, pois essa condição desestabiliza os pigmentos (MAG, 1983).

A escolha do Tonsil Supreme FF foi baseada em um estudo realizado por ZSCHAU & ORTIZ (1992) para branqueamento de óleo de canola. Além disso, essa terra é a mais recomendada pelo fabricante para o branqueamento do óleo de canola, devido sua excelente capacidade de remoção da clorofila. O teor de terra é dependente do teor de clorofila presente e deve ser monitorado a cada lote de óleo, se a matéria-prima original não for a mesma. A Tabela 37 mostra os resultados encontrados com três níveis de terra.

TABELA 37 - Influência do teor de terra clarificante.

Característica	Óleo Inicial	Óleo Tratado		
		0,5%	0,75%	1,0%
Clorofila (mg/kg)	1,30	0,080	0,013	0,005
Cor Lovibond (5 ¼")	—	20Y /2,9R	20Y / 1,1R	20Y / 0,9R

Obs: 1- Cor Lovibond - Y= amarelo; R=vermelho.

2 - 0,10% solução de ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C;
0,5%, 0,75%, 1,0% de Tonsil Supreme FF - 15min - 90°C;
Vácuo - 30 mmHg

Os valores encontrados de clorofila e cor Lovibond, nos 3 níveis de terra, mostraram o grande poder de remoção de cor por parte da terra utilizada e estão dentro dos padrões citados por DICK (1993) para o óleo de canola branqueado. Apesar das diferenças encontradas, optou-se pelo valor intermediário para o prosseguimento do trabalho.

4.9.3 - Influência da temperatura de branqueamento.

Nesta etapa, estudou-se o comportamento da terra ativada em diversas temperaturas, cujos valores basearam-se em níveis citados por MAG (1990b). A tabela a seguir mostra os resultados encontrados.

TABELA 38 - Influência da temperatura de branqueamento.

Característica	Óleo Inicial	Óleo Tratado		
		90°C	100°C	110°C
Clorofila (mg/kg)	1,30	0,020	0,016	0,005
Cor Lovibond (5 ¼")	—	20Y / 1,0R	20Y / 1,0R	20Y / 1,0R

Obs: 1 - Cor Lovibond - Y=amarelo; R=vermelho

0,05% solução de ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C;

0,75% Tonsil Supreme FF - 15min - (90°C; 100°C; 110°C)

Vácuo - 30 mmHg

De modo geral, 0,5-1,5% de terra ativada e temperatura de 105°C, durante 15-45 minutos é suficiente para se obter óleo branqueado com qualidade similar ao óleo de soja (CARR, 1989).

É interessante observar que a variação de temperatura afeta somente a clorofila, não influenciando, neste caso, o valor de outros pigmentos (carotenóides), o que resulta na permanência da cor amarela. A escolha das condições neste trabalho, sempre que possível, recaíram sobre as mais brandas (90°C), tentando se prevenir ao máximo a oxidação do óleo e reduzir custos de energia.

4.9.4 - Influência do tempo de branqueamento.

O tempo de contato óleo-argila é outro importante parâmetro no branqueamento. O tempo deve ser suficiente para que ocorra adsorção máxima dos compostos indesejáveis. A Tabela 39 mostra os resultados obtidos com os 3 tempos do processo.

TABELA 39 - Influência do tempo de branqueamento.

Característica	Óleo Inicial	Óleo Tratado		
		10min	20min	30min
Clorofila (mg/kg)	1,30	0,020	0,010	0,005
Cor Lovibond (5 ¼")	—	20Y / 1,3R	20Y / 1,2R	20Y / 1,2R

Obs: Cor Lovibond - Y=amarelo; R=vermelho

0,05% solução de ácido cítrico (50% p/v) - 20min - 40°C;

0,75% Tonsil Supreme FF - (10min; 20min; 30min - 90°C)

Vácuo - 30 mmHg

O tempo mais usado em branqueamento tipo batch é de 20 minutos. Os 3 tempos (10, 20 e 30) minutos, utilizados neste trabalho mostraram excelentes resultados. Segundo MAG(1990b), nos branqueamentos usuais a temperaturas de 90-110°C, a adsorção máxima ocorre em menos de 20 minutos.

Após todos esses estudos para adequação do melhor processamento do óleo bruto de expeller, as condições selecionadas foram:

0,05 % de solução de ácido cítrico 50% (p/v) - 20min - 40°C;

0,75 % de Tonsil Supreme FF - 20min - 90°C;

Vácuo - 30 mmHg.

4.10.-PROCESSAMENTO FINAL DO ÓLEO BRUTO DE EXPELLER

Após todos os ensaios realizados, optou-se pela utilização de uma variedade comercial de semente para dar continuidade ao trabalho, pelos seguintes motivos: ela demonstra a realidade do mercado; o óleo extraído da variedade Niklas encontrava-se estocado desde outubro de 1992, apresentando condições impróprias para o processamento.

4.10.1 - Extração do Óleo

Utilizando-se o processamento nº3, fez-se a extração do óleo de Expeller e as características desse óleo podem ser vista na tabela abaixo.

TABELA 40 - Características do óleo bruto de Expeller (lote final)

Característica	Valor
Ácidos graxos livres (% em ácido oléico)	0,82
Clorofila (mg/Kg)	5,74
Índice de Peróxido (meq O ₂ / kg óleo)	1,91
Fósforo (mg/Kg)	24,7

4.10.2 - Branqueamento ácido

As condições de temperatura utilizadas foram as mesmas dos testes de branqueamento, com exceção do teor de terra, já que o teor de clorofila encontrado no

óleo proveniente da semente comercial foi superior ao da variedade Niklas. Os resultados encontrados para o óleo branqueado podem ser vistos na Tabela a seguir.

TABELA 41 - Características do óleo branqueado

Característica	Valor
Ácidos graxos livres (% em ácido oléico)	0,92
Clorofila (mg/Kg)	0,010
Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg óleo)	0,78
Fósforo (mg/Kg)	1,50

Obs: Condições do branqueamento ácido:

- 0,10% de solução de ácido cítrico 50% (p/v) - 20min - 40°C
- 1,0% de Tonsil Supreme FF - 20min - 90°C
- Vácuo - 30mmHg

Os resultados encontrados estão de acordo com os valores citados por DICK(1993). O aumento da acidez em relação ao óleo bruto se deve à utilização do ácido cítrico e da argila ácido-ativada. O valor de fósforo está abaixo do limite usado nos processos industriais, antes da etapa de desodorização, que é de 5ppm. É fundamental a retirada dos fosfatídeos no branqueamento, pois a presença dos mesmos podem deteriorar a qualidade do óleo na etapa final do processo que, nesse caso, é a desodorização/destilação.

4.10.3 - Desodorização / Destilação

A etapa de desodorização foi realizada em um equipamento de laboratório. Optou-se por 2 tempos de processo, e os resultados podem ser vistos na Tabela a seguir, que inclui também um óleo comercial para comparação.

TABELA 42 - Características dos óleos desodorizados

Característica	A	B	C*
Ácidos graxos livres (%em ácido oléico)	0,08	0,25	0,019
Cor Lovibond (5 ¼)	6,0Y/0,5R	10Y/0,8R	7Y/0,7R
Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg óleo)	0	0,22	0,68
Período de Indução (h)**	12,4	nd	11,4

Obs: nd- não determinado

1 - Condições de Processo: Capacidade do batch - 300mL de óleo

A - 1 hora - 240-250°C; 13-15 mBar de vácuo

B - 30 minutos - 240-250°C; 13-15 mBar de vácuo

2* - Amostra C - óleo de canola comercial Ville - Premium Line (Ceval).

3** - Estabilidade oxidativa - Rancimat. As condições utilizadas foram:

Temperatura - 98°C; Fluxo de ar - 9,8L/ar.

Os resultados dos processamentos provaram que a melhor condição de desodorização foi com o tempo de 1 hora. É condição essencial nesta etapa que o óleo branqueado esteja com níveis de clorofila dentro do especificado, pois a remoção não ocorre na desodorização.

Observa-se que o tempo de 30 minutos é insuficiente para se completar a desacidificação destilativa, nas condições do processo. Por outro lado, uma hora foi suficiente para levar a acidez à níveis adequados em óleos desodorizados, e o índice de peróxido a zero, como convém aos óleos recém desodorizados.

Comparado com o óleo de canola da Ceval, a amostra A apresentou qualidade superior em quase os parâmetros analisados, com exceção do teor de ácidos graxos livres, apesar de que o óleo comercial foi fabricado em 16/05/94 e as análises realizadas em 17/06/94, ou seja, um mês após a fabricação da mesma.

5. CONCLUSÕES

1. As cinco variedades estudadas não podem ser classificadas como Canola, já que apresentaram teores de glucosinolatos bem superiores ao limite especificado, que é de 30µmoles de glucosinato / g de farelo. Com relação ao teor de ácido erúico, somente a variedade Niklas apresentou teores dentro do especificado (abaixo de 2% no óleo).

2. O método de determinação de glucosinolatos totais, com as modificações propostas, conseguiu uma boa correlação com as análises realizadas na Alemanha. A adição da enzima mirosinase exógena, apesar de não alterar o valor em alguns casos, é importante quando não se conhece a qualidade da semente a ser analisada.

3. As variedades estudadas que apresentaram baixos teores de ácido erúico (CTC 714, CTC 4 e Niklas) possuem maiores teores de ácidos graxos saturados em relação as outras duas. Por outro lado, as variedades CTC 5845 e CTC RS84 possuem elevados níveis de ácido linolênico.

4. A etapa de laminação, realizada nos processos industriais se mostrou importante quanto ao rendimento do óleo obtido no Expeller, apesar de prejudicar um pouco a qualidade do óleo.

5. Ficou evidenciada neste trabalho a qualidade superior do óleo bruto de Expeller, comparada ao óleo bruto de extração. Um fato importante a ser ressaltado é que o rendimento obtido nas prensas comerciais é inferior ao obtido neste trabalho.

6. O óleo bruto de Expeller possui grau de saturação inferior ao óleo bruto de extração, fator este importante para seu aproveitamento como óleo de salada.

7. A amostra de semente comercial apresentou teor de clorofila bem superior à variedade Niklas, devido a maior porcentagem de grãos imaturos.

8. O processamento do óleo bruto de Expeller, realizado em apenas 2(duas) etapas (branqueamento ácido e desodorização/destilação) produziu um óleo com qualidade similar aos obtidos comercialmente.

9. O teor elevado de fosfatídeos do óleo bruto de extração ($\cong$ 4,5%) apresenta-se como uma fonte potencial destes compostos (lecitina comercial), para possíveis aplicações alimentícias.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, V. & DeMAN, J. M. - Hydrogenation of canola as affected by chlorophyll. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(9):1185-1188, 1986.
- ACKMAN, R. G. - Rapeseed oil: chemical and physical characteristics. *Proc. Symposium on Rapeseed Oil, Meal and by-product utilization*. Rapeseed Association of Canada, n45, p.12, 1977.
- ACKMAN, R., G. - Chemical composition of rapeseed. IN: KRAMER, J.; SAUER, F. D. ; PIEDEN, W. J. "*High and low erucic acid rapeseed oils -production, usage, chemistry and toxicological evaluation*". New York, Academic Press, 1983, p.85-129.
- ANONIMOUS. - World fats, oils disappearance should continue to rise. *INFORM*(8): 902-906, 1993.
- AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 3ed. Champaign, 1988. v1-2.
- APPELQVIST, L. A. & JOSEFSSON, E. - Method for quantitative determination of isothiocyanates and oxazolidinethiones in digests of seed meals of rape and turnip rape. *Journal of Science Food Agriculture* 18:510-519, 1967.
- BARLOW, S. M. & DUTHIE, I. F. - Long chain monoenes in the diet. IN: PADLEY, F. B. & PODMORE, J. *The role of fats in human nutrition*. London, Ellis Horwood, 1985, chap.9, p.132-145.
- BUHR, N. - Mechanical pressing. IN: ERICKSON, D. R., ed. *Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices*. Champaign, Illinois, American Oil Chemist's Society, 1990. ses.3, p.43-48.
- BUNN, C. R.; KEELE JR., B. B.; ELKAN, G. H. - A technique for improved thin layer chromatography of phospholipids. *Journal of Chromatography* 45:326-328, 1969.

- CAMPBELL, L. D. & SLOMINSKI, B. A. - Extent of thermal decomposition of indole glucosinolates during the processing of canola seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67(2):73-75, 1990.
- CAMPBELL, S. J. - Quality control in a canola crushing plant. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(6) :1097-1101, 1984.
- CANADA'S CANOLA - *Canola Council of Canada*, 1991.
- CANOLA Oil - *Nutritional properties*. Canola Council of Canada, 1991.
- CANOLA Oil and Meal - *Standards and regulations*. Canola Council of Canada, 1990.
- CARR, R. A. - Refining and degumming systems for edible fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55(11):765-771, 1978.
- CARR, R. A. - Processing of oilseed crops. IN: RÖBELLEN, G.; DOWNEY, R. K.; ASHIRI, A., ed. *Oil crops of the world: their breeding and utilization*. McGraw-Hill, Inc., 1989. chap.11, p.226-259.
- CONTRERAS-GÚZMAN, E.; STRONG III, F. C.; SILVA, W. J. - Fatty acid and vitamin E content of Nutrimaiz, a sugary/opaque-2 corn cultivar. *Journal of Agriculture Food Chemistry, Washington*, 30: 1113-1117, 1982.
- DAUN, J. K. - The relation between rapeseed chlorophyll, rapeseed oil chlorophyll and percentage green seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 59(1):15-18, 1982.
- DAUN, J. K. - Glucosinolate levels in Western Canadian rapeseed and canola. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(5): 639-643, 1986.
- DAUN, J.K. & BURCH, L. D. - Oilseeds grading-quality control in oilseeds marketing. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(6):1117-1122, 1984.
- DAUN, J. K. & BUSHUK, W. - Rapeseed. IN: *Wolff Handbook of processing and utilization and agriculture*. Boca Raton, CRC, 1982, v.1, p.257-292.

- DeMAN, J. M. & CHO-AH-YING, F. - Sulfur and chlorophyll content of Ontario canola oil. *Canadian Institute Food Science Technology Journal* 22 (3): 222-226, 1989.
- DICK, J. - Canola oil processing requirements. IN: LUSAS, E.W.; HERNANDEZ, E.; WATKINS, L., ed. *Processing of vegetable oils manual for practical short course in processing of vegetable oils*. College Station, Texas A&M University, 1993. chap.25.
- DIETZ, H. M. & HARRIS, R. V. - Novel and rapid methods of glucosinolates analysis with particular reference to their application to 00-rapeseed. *Food Control* 1(4):84-97,1990.
- DIOSADY, L.; SLEGGGS, P.; KAJA, T. - Chemical degumming of canola oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 59(7):313-316, 1982.
- DIOSADY, L. - Scale-up of canola oil degumming. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(8):1366-1369, 1984.
- DIOSADY, L.; TAR, C. G.; RUBIN, L. J. and NACZK, M. - Scale-up of the production of glucosinolate-free canola meal. *Acta Alimentaria* 16(2):167-179, 1987
- DITTMER, J. D. & LESTER, L. R. - A simple, specific spray for the detection of phospholipids on thin-layer chromatograms. *Journal of Lipid's Research* 5(1): 126-127, 1964.
- DOWNEY, R. K. - Breeding for quality. *Proceedings 5th International Rapeseed Conf. , Malmo, Sweden*, v.1, p.106, 1978.
- DOWNEY, R. K. - Tailoring rapeseed oil and other oilseed crops to the market. *Chemistry Industrial*. 401, 1976.
- DOWNEY, R. K. & BELL, J. M. - New developments in Canola research. IN: SHAHIDI, F.,ed. *Canola and Rapessed: production, chemistry, nutrition and processing technology*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990. chap.4, p.37-46.

- ENDO, Y.; USUKI, R. and KANEDA, T. - Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(4) :781-784, 1984.
- ENDO, Y.; THORSTEINSON, C. T. and DAUN, J. K. - Characterization of chlorophyll pigments present in canola seed, meal and oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 69(6): 564-568, 1992.
- ESKIN, N. A. M. - Chemical and physical properties of canola oil products. IN: VAISEY-GENSER, M. & ESKIN, N. A. M. . *Canola oil: properties and performance*. Canola Council of Canada, 1989, chap.4.
- ESKIN, N. A. M. ; GROSSMAN, S. and PINSKI, A. - The biochemistry of lipoxygenase in relation to food quality. *CRC Critical Review in Food Science and Nutrition* 9: 1,1977.
- ESKIN, N. A. M. & BACCHUS, R. - Processing canola oil. IN: VAISEY-GENSER, M. & ESKIN, N. A. M. . *Canola oil: properties and performance*. Canola Council of Canada, 1989, chap.5.
- ESTEVEZ, W.; GRIMALDI, R.; MAGALHÃES, P. M. de; PRAÇA, E. F.; CARDOSO FILHO, N. - Lipid composition of rapeseed harvested in Campinas, Brazil. *Proceedings of the International Meeting on Fats & Oils*, Campinas, SP, 9-11 Jul, 1991, p.154-156.
- FAO. - Dietary fats and oil in human nutrition. *FAO - Foods and Nutrition Series* 3. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome, 1977.
- FAO. - Dietary fats and oil in human nutrition. *FAO - Foods and Nutrition Series* 20. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome, 1980.
- FENWICK, G. R.; HEANEY, R. K. and MULLIN, W. J. - Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Critical Review in Food Science and Nutrition* 18: 123, 1983.

- FIEBIG, H. J. - Bestimmung des Gesamtglucosinolatgehaltes von Rapssamen durch Messung der enzymatisch freigesetzten Glucose. *Fat Science Technology* 90: 14-18, 1988.
- FORSTER, A. & HARPER, A. J. - Physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60(2): 265-271, 1983.
- GAVIN, A. M. - Edible oil deodorization. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55(11): 783-791, 1978.
- GURR, M. I. - *Role of Fats in Food and Nutrition*. London, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1986, chap.8, p.117-160.
- GURR, M. I. & JAMES, A. T. - *Lipid Biochemistry and Introduction*. London, Ed. Chapman and Hall, 1987. 247p.
- HARTMAN, L. & LAGO, R. C. A. -Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice* 22(8):475-476, 1973.
- HENDRIX, W. B. - Theory and practice of conventional caustic (NaOH) refining. IN: *American Oil Chemists'Society Meeting, 81*. Baltimore, Maryland, Apr.22-25, 1990.
- HOLSTEN, A. V. - Cellular structure of rapeseed. *Proceedings of the International Conference on the Science, Technology and Marketing of Rapeseed Products*. Winnipeg, Canada, Rapeseed Association of Canada, 1970. p.70-85.
- HVOLBY, A. - Removal of non-hidratable phospholipids from soybean oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 48(9):503-509, 1971.
- JOHANSSON, S. A. & APPELQVIST, L. A. - The effect of seed pretreatment and extraction conditions on the amount of minor components in seed oils. II - Chlorophyll and related pigments. *Fette Seifen Anstrichmittel* 86(8): 304, 1984.
- KAUFMAN, A. J. & RUEBUSCH, R. J. - Oleochemicals - a look at world trends. *INFORM I*: 1034, 1990.
- KOZLOWSKA, H.; NOWAK, H. and ZADERNOWSKI, R. - Rapeseed hulls fats characteristics. *Fat Science Technology* 90(6): 216 - 219, 1988.

- LAJARA, J. R. - Solvent extraction of oil from oilseeds: the real basics. IN: ERICKSON, D. R., ed. *Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices*. Champaign, Illinois, American Oils Chemist's Society, 1990. ses.3, p.49-55.
- LERCKER, G.; CAPELLA, P.; CONTE, L. and PASINI, P. - Oli di colza a diverse tenore in acide erucico. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* 55(2):130, 1978.
- LIST, G. R.; AVELLANEDA, J. M.; MOUNTS, T. L. - Effect of degumming conditions on removal and quality of soybean lecithin. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58(10):892-898, 1981.
- LIU, H.; BILIADERIS, C. G.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. - Phase transitions of canola oil sediment. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70(5):441-448, 1993.
- LIU, H.; BILIADERIS, C. G.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. - Effects of crystallization conditions on sedimentation in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71(4):409-415, 1994.
- LUSAS, E. W.; WATKINS, L. R.; RHEE, K. C. - Separation of fats and oils by solvent extraction: non-traditional methods. IN: ERICKSON, D. R., ed. *Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices*. Champaign, Illinois, American Oils Chemist's Society, 1990. ses.3, p.56-78.
- LÜTHY, B. & MATILE, P. - The mustard oil bomb: rectified analysis of the subcellular organization of the myrosinase system. *Biochem. Physiol. Pflanz.* 179: 5, 1984.
- MAG, T. K. - Canola oil processing in Canada. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60(2):380-384, 1983.
- MAG, T. K. -Bleaching - theory and practice. IN: ERICKSON, D. R., ed. *Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices*. Champaign, Illinois, American Oils Chemist's Society, 1990a. ses.4, p.107-116.

- MAG, T. K. - Further processing of canola and rapeseed oils. IN: SHAHIDI, F.,ed. *Canola and Rapessed: production, chemistry, nutrition and processing technology*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990b. chap.15, p.251-276.
- MAILER, R. J. & VONARX, M. M. - Errors in the determination of glucosinolate in rapeseed using glucose-peroxidase. *Analyst* 114(11): 1507-1508, 1989.
- MARTELLI, G. - Catalisadores II - Venenos. *Seminário sobre Hidrogenação de Óleos Vegetais*. Hotel San Raphael, SP. 14-15 abril, 1994.
- McDONALD, B. E. - *Canola Oil: Nutritional Properties*. Canola Council of Canada, 1991.
- McGREGOR, D. I.; MULLIN, W. J.; FENWICK, G. R. - Analytical methodology for determining glucosinolate composition and content. *Journal Official Analytical Chemistry* 66(4): 825-849, 1983.
- McLAUGHLIN, P. J. & WEIHRAUCH, J. L. - Vitamin E content of foods. *Journal of American Dietary Association* 75 : 647, 1979.
- MILLIGAN, E. D. & TANDY, D. C. - Field evaluation of extraction performance. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(8) : 1383-1387, 1984
- MOSER, H. A.; EVANS, L. D.; MUSTAKAS, G. and COWAN, J. C. - Flavor and oxidative stability of some linolenate containing oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 42(9): 811, 1965.
- NIEWIADOMSKI, H. -*Rapeseed: chemistry and technology*. Warsawa, Polish Scientific Publishers, Polônia, 1990. 433p.
- ORY, R. L. and StANGELO, A. J. - Lipxygenase activity in soybean peanut and rapeseed: inhibition by erucic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 52(2):130A, 1975.
- PATTERSON, H. B. W. - *Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal*. Elsevier Science Publishers Ltd, England, 1989. 394 p.

- PICKARD, M. D. - Quality and processing distinctions of canadian oil processing. IN: *American Oil Chemists Society Meeting, 80.*, Cincinnati, Ohio, May 3-6 1989.
- POSSCHELLE, G. L. - De Smet process for physical refining of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58(3): 203-205, 1981.
- PRIOR, E. M.; VANDE, V. S.; SOSULSKI, F. W. - Effect of heat treatments on canola press oils. I. Non-triglyceride components. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 68(6):401-406, 1991.
- PRITCHARD, J. R. - Oilseed quality requirements for processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60(2):322-332, 1983.
- ROUSER, G.; FLEISCHER, S.; YAMAMOTO, A. -Two dimensional thin layer chromatographic separation of polar lipids and determination of phospholipids analysis of spots. *Lipids* 5(5):494-496, 1969.
- SANG, L. K. - A review on the use of citric acid in the processing of oils and fats. *Oleagineux* 39(2): 89-95, 1984.
- SEGRS, J. C. - Pretreatment of edible oils for physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60(2): 262- 264, 1983.
- SEGRS, J. C. & VAN de SANDE, R. L. K. M. - Degumming-theory and practice. IN:ERICKSON, D. R., ed. *Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices*. Champaign, Illinois, American Oil Chemist's Society, 1990 ses.4, p.88-93.
- SEN GUPTA, A. K. - Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Raffination der Sperseöle. *Fette Seifen Anstrichmittel* 88(3):79-86,1986.
- SJÖBERG, P. - Deodorization technology. *Lipid technology* 3(2):52-57, 1991.
- SLOMINSKI, B. A.; ZALINSKI, M.; SLOMINSKI, E.; RAKOWSKA, M. - Reduction in the total glucosinolate in the dessolventized meal. *Hodwea Roslin Akimatydzacja J.Nasiennidwo* 29: 7-11, 1985.

- SMILES, A. & KAKUDA, Y. - *Chemical and functional properties of canola lecithins*. Final Report CUAP - 84-85. Canola Council of Canada, 1986.
- SMILES, A.; KAKUDA, Y.; MacDONALD, B. E. - Effect of degumming reagents on the recovery and nature of lecithins from crude canola, soybean and sunflower oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65(7):1151-1155, 1988.
- SMITH, C. A. & DACOMBE, C. - Rapid method for determining total glucosinolates in rapeseed by measurement of enzymatically released glucose. *Journal of Science Food Agriculture* 38: 141-150, 1987.
- SOSULSKI, F.; ZADERNOWSKI, R. and BABACHOWSKI, K. - Composition of polar lipids in rapeseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58: 561, 1981.
- SYVAOJA, E. L.; PIIRONEN, V.; VARO, P. and SALMINEN, K. - Tocopherols and tocotrienols in finish foods oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(3):328-329, 1986.
- TANDY, D. C. & McPHERSON, W. J. - Physical refining of edible oil - *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(7): 1253-1258, 1984.
- THOMAS, A. Desired quality attributes in winter and summer rapeseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 59 (1): 1-6, 1982.
- UNGER, E. H. - Commercial processing of Canola and Rapeseed: crushing and oil extraction. IN: SHAHIDI, F.,ed. *Canola and Rapessed: production, chemistry, nutrition and processing technology*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1990. chap.14, p.235-249.
- VAISEY-GENSER, M. & ESKIN, N. A. M. - *Canola oil - properties and performance*. Ottawa, Ed. Dawn F.G, Harris, 1989, 50p.
- VLES, R. O. & GOTTENBOS, J. J. - Nutritional characteristics and food uses of vegetable oils. IN: RÖBBELEN, G. ; DOWNEY, R. K. and ASHRI, A. ed, *Oils Crops of the World*. New York, McGraw-Hill Publishing Company, 1989. chap.4, p.63-86.

- VanETTEN, C. H.; McGREW, C. E. and DAXENBICHLER, M. E. - Glucosinolate determination in cruciferous seeds and meals by measurement of enzymatically released glucose. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 22(3): 483-487, 1974.
- WATKINS, L. - Receiving tests and factors affecting crude oil quality. IN: LUSAS, E.W.; HERNANDEZ, E.; WATKINS, L., ed. *Processing of vegetable oils manual for practical short course in processing of vegetable oils*. College Station, Texas A&M University, 1993. chap.4.
- WAN, P. J. - Properties of fats and oils. IN: WAN, P. J.ed.. *Introduction to fats and oils technology*. Champaign, Illinois. American Oil Chemists' Society, 1991. chap.2, p16-49.
- WARD, J. A. - Pre-pressing of oil from rapessed and sunflower. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(8): 1358-1361, 1984.
- ZEHNDER, C. T. - Deodorization and physical refining. IN: LUSAS, E.W.; HERNANDEZ, E.; WATKINS, L., ed. *Processing of vegetable oils manual for practical short course in processing of vegetable oils*. College Station, Texas A&M University, 1993. chap.29.
- ZSCHAU, W. & ORTIZ, J. A. -The bleaching of Canadian and European canola oil: a comparison. IN: *American Oil Chemists Society Meeting 83.*, Toronto, Ontario, May 10-14, 1992.