

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

APROVEITAMENTO INTEGRAL DO ÓLEO DE PALMA

(*Elaeis guineensis*, Jacq.)

Paracer

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por José Anibal Trujillo
Quijano e aprovada pela Comissão Julga-
dora em 13.10.94.

Esteves

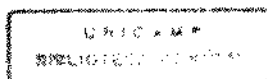
Por: José Anibal Trujillo-Quijano

Orientador: Dr. Walter Esteves

Co-Orientador: Dr. Gerhard F. Plonis (in memorian)

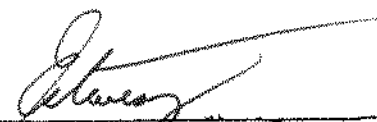
Trabalho apresentado à Faculdade de Engenharia de Alimentos pa-
ra obter o Título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Esteves
Campinas, setembro de 1994.

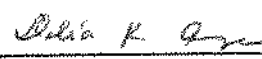


APROVEITAMENTO INTEGRAL DO ÓLEO DE PALMA
(*Elaeis Guineensis*, Jacq.)

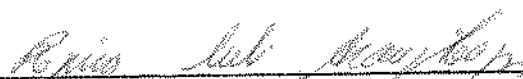
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Walter Esteves (FEA)
(Orientador)



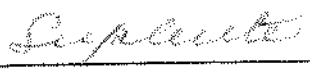
Profa. Dra. Délia Rodrigues Amaya (FEA)
(Membro)



Profa. Dra. Regina C.A. Lago (CTAA-EMBRAPA)
(Membro)



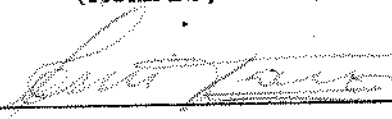
Prof. Dr. João Shijiro Tango (ITAL)
(Membro)



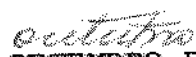
Prof. Dr. Gil Eduardo Serra (CTA-FEA)
(Membro)



Prof. Dr. Olavo Rusig (FEA)
(Membro)



Prof. Dr. José de Assis F. Faria (FEA)
(membro)


CAMPINAS, SETEMBRO DE 1994.

Dedico

a meus amores

Luisa e Mariana,

a meus pais e

irmãos.

Agradecimentos

Ao Prof.Dr. Walter Esteves (FEA/UNICAMP) pela orientação, incentivo e apoio durante o curso de doutorado.

A Profa.Dra. Dêlia Rodrigues Amaya, pelos ensinamentos e colaboração na análise de carotenóides.

Ao Prof.Dr. Gerhard F. Plonis (in memorian) pelos valiosos ensinamentos e co-orientação (GTZ-Brasil).

Ao Projeto GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) da República Federal da Alemanha pelo apoio técnico e financeiro.

Aos especialistas Dr. Artur Seher (GTZ-Alemanha), Dr. Valentino Hartmann (ex-GTZ-Brasil), Dr. Marcel Loncin (Universidade de Karlsruhe-Alemanha), Dra. Brigitte Jacobsberg (Tropical Product Sales-Belgica), Dr. Herbert Wirth (in memorian) (FEA-UNICAMP) pelas valiosas sugestões a este trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, Prof.Dr. João Shijiro Tango (ITAL), Dra. Regina Lago (CTAA-EMBRAPA), Prof.Dr. Olavo Ruisig (FEA-UNICAMP), Prof.Dr. Gil Eduardo Serra (CTA-FEA-UNICAMP) e Prof.Dr. José de Assis F.Faria (FEA-UNICAMP) pelas valiosas sugestões apresentadas.

A CEPLAC (Comissão Executiva da Lavoura Cocadeira) e Dr. Carlos Vianna pelas facilidades oferecidas no preparo de amostras.

CONTEÚDO

	Página
ÍNDICE DE QUADROS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMO	xix
SUMMARY	xxii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Óleo de palma	5
2.2. Composição do óleo de palma	9
2.2.1. Ácidos graxos	9
2.2.2. Triglicerídeos	14
2.2.3. Constituintes menores	14
a) Fosfolipídios	14
b) Glicolipídios	16
c) Esteróis	17
d) 4-Metilesteróis	17
e) Alcóis triterpênicos	19
f) Tocoferóis e tocotrienóis	19
g) Carotenóides	20
2.3. Processos e Produtos	25
2.3.1. Extração de óleo bruto	25
2.3.2. Refino do óleo.....	27
2.3.3. Fracionamento do óleo.....	31
a) Fracionamento a seco.....	32
b) Fracionamento com detergente	32
c) Fracionamento químico por transes- terificação	40

d) Fracionamento por gradiente de densidades	42
e) Fracionamento com solvente	43
f) Fracionamento de óleo de palma interesterificado	45
g) Considerações econômicas sobre o fracionamento do óleo de palma ...	46
2.3.4. Obtenção de extratos de carotenóides a partir do óleo de palma, através de...	54
a) saponificação.....	54
b) adsorção.....	55
c) transesterificação.....	56
d) extração líquido-líquido.....	57
e) extração super-crítica.....	57
f) destilação molecular.....	57
g) processo com ureia.....	58
h) precipitação com iodo.....	58
i) super-resfriamento.....	59
2.4. Aspectos nutricionais do óleo de palma	59
2.5. Extração líquido-líquido	62
2.5.1. Generalidades	62
2.5.2. Transferência de massa	65
2.5.3. Comparação de performance de extratores	67
2.5.4. Tipos de extratores	67
2.5.5. Extração líquido-líquido na indústria de óleos e gorduras	70

	Página
3. MATERIAL E MÉTODOS	74
3.1. Material	74
3.2. Métodos	74
3.2.1. Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos de polpa de fru- tos frescos e esterilizados de dife- rentes espécies de palmeira	74
a) Reagentes e aparelhos	74
b) Preparação das amostras	75
c) Separação de carotenóides	77
d) Identificação de carotenóides	78
e) Determinação quantitativa	79
f) Cálculo do valor de vitamina A ...	79
3.2.2. Refino do óleo de palma por extra- ção líquido-líquido	79
a) Extração por contato simples com etanol aquoso de diferentes concen- trações	79
b) Extração por contato simples de óleos contendo diferentes teores de ácidos graxos livres	80
c) Extração líquido-líquido por conta- to diferencial contínuo em contra- corrente	81
3.2.3. Fracionamento	84
a) Fracionamento seco	84
b) Fracionamento com acetona	84

	Página
3.2.4. Características das frações de óleo de palma obtidas por cristalização fracionada	94
a) Características químicas	94
b) Características físicas	95
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
4.1. Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos de polpa de frutos de diferentes palmeiras oleaginosas	96
4.1.1. Óleos de frutos frescos	96
4.1.2. Óleos de frutos esterilizados	100
4.2. Refino de óleo de palma por extração líquido-líquido (ELL) usando etanol aquoso ...	114
4.2.1. Extração por contato simples com etanol aquoso de diferentes concentrações	114
4.2.2. Extração por contato simples a partir de óleos contendo diferentes teores de ácidos graxos livres	118
4.2.3. Extração por contato diferencial contínuo em contracorrente	127
a) Pré-tratamento	127
b) Desacidificação/desodorização	131
4.3. Fracionamento	148
4.3.1. Fracionamento seco	148
4.3.2. Fracionamento em solução com acetona.	160

	Página
5. CONCLUSÕES	173
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

ÍNDICE DE QUADROS

		Página
QUADRO	1 - Produção mundial de óleos e gorduras	7
QUADRO	2 - Composição percentual do óleo de palma ...	9
QUADRO	3 - Composição de ácidos graxos de óleos de pal ma comerciais de várias procedências.....	10
QUADRO	4 - Composição de ácidos graxos de óleos de palma de frutas de diferentes palmeiras oleaginosas	12
QUADRO	5 - Composição dos triglicerídios de óleos de palma comerciais de várias procedências ..	15
QUADRO	6 - Composição de fosfolipídios do óleo de pal ma	16
QUADRO	7 - Glicolipídios do óleo de palma extraído com solvente	17
QUADRO	8 - Esteróis do óleo de palma	18
QUADRO	9 - 4-Metilesteróis do óleo de palma	18
QUADRO	10 - Alcoóis triterpênicos do óleo de palma ...	19

	Página
QUADRO 11 - Tocoferóis do óleo de palma	20
QUADRO 12 - Conteúdo de carotenóides de óleos de palma de várias origens	22
QUADRO 13 - Conteúdo de carotenóides de óleos de palma de vários genótipos	22
QUADRO 14 - Conteúdos de α - e β -caroteno em óleos de palma bruto de várias procedências	23
QUADRO 15 - Características do óleo de palma	31
QUADRO 16 - Composição em ácidos graxos de óleo de pal <u>ma</u> e frações obtidas por fracionamento quí <u>mico</u> por transesterificação	42
QUADRO 17 - Investimento fixo total em instalações de fracionamento de óleo de palma	47
QUADRO 18 - Custos diretos e indiretos de produção pa- ra fracionamento de óleo de palma	48
QUADRO 19 - Estimativa da receita total e do lucro bru <u>to</u> para uma produção de 100ton/dia, 30.000 ton/ano	49

Página

QUADRO 20 - Absorção máxima dos carotenóides de óleos de frutos de palmeiras oleaginosas	97
QUADRO 21 - Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos extraídos de óleos de frutos frescos de palmeiras oleaginosas	99
QUADRO 22 - Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos extraídos de frutos esterilizados de palmeiras oleaginosas	112
QUADRO 23 - Desacidificação de óleo de palma por ELL, por contato simples, usando etanol aquoso	115
QUADRO 24 - Teores de fósforo nos óleos de palma bruto pré-tratado e recuperados da torta	128
QUADRO 25 - Teor de gordura sólida a diferentes temperaturas do óleo de palma bruto e refinado por ELL	140
QUADRO 26 - Valores das constantes a e b e da regressão r, da equação de extração	147
QUADRO 27 - Composição em ácidos graxos das frações obtidas por fracionamento seco de óleo de palma refinado	157

Página

QUADRO 28 - Características do óleo de palma refinado por ELL e de suas frações obtidas por fracionamento seco	158
QUADRO 29 - Comparação em ácidos graxos das frações obtidas por fracionamento em acetona de óleo de palma refinado	162
QUADRO 30 - Características do óleo de palma refinado por ELL e suas frações obtidas por fracionamento em solução com acetona	163
QUADRO 31 - Rendimento das frações obtidas por fracionamento de óleo de palma refinado em solução com acetona	164

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Distribuição geográfica da deficiência de vitamina A e xerolftalmina	4
FIGURA 2 - Comparação do crescimento da produção do óleo de soja e do óleo de palma	8
FIGURA 3 - Comparação dos principais ácidos graxos de óleo de polpa de diferentes palmeiras oleaginosas procedentes da Bahia com as de procedência Malaia	13
FIGURA 4 - Fluxograma de uma instalação de extração de óleo de palma	26
FIGURA 5 - Esquema de uma instalação de pré-tratamento de óleo de palma	29
FIGURA 6 - Esquema de uma instalação de desacidificação/desodorização para óleo de palma ..	30
FIGURA 7 - Seção de cristalização de uma planta de fracionamento seco	33
FIGRUA 8 - Filtro da banda "florentino" usado no fracionamento do óleo de palma	35

Página

FIGURA 9 - Filtro de tambor rotativo	36
FIGURA 10 - Corte seccional de um filtro prensa com membrana	37
FIGURA 11 - Fluxograma do processo de fracionamento com detergente	39
FIGURA 12 - Fluxograma do método de fracionamento de óleo de palma por transesterificação	41
FIGURA 13 - Filtro de banda usado no fracionamento com acetona	44
FIGURA 14 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento com detergente	50
FIGURA 15 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento seco com filtro rotativo a vácuo	51
FIGURA 16 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento seco com filtro prensa com membrana	52
FIGURA 17 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento com hexana	53

Página

FIGURA 18 - Comparação de eficiências (NETM) e vazões específicas de vários tipos de extratores	68
FIGURA 19 - Investimento relativo de vários tipos de extratores em relação à capacidade e eficiência	69
FIGURA 20 - Diagrama de pressão e de temperatura em função do tempo do ciclo de esterilização	76
FIGURA 21 - Módulo de extração líquido-líquido em <u>con</u> tra-corrente em coluna empacotada.....	82
FIGURA 22 - Unidade pré-piloto de fracionamento	85
FIGURA 23 - Curvas de resfriamento para cristalização a seco do óleo de palma, em duas etapas sucessivas	87
FIGURA 24 - Unidade pré-piloto de filtração a elevadas pressões	88
FIGURA 25 - Unidade pré-piloto de fracionamento com solvente	91

FIGURA 26 - Unidade pré-piloto de cristalização a baixas temperaturas	92
FIGURA 27 - Curvas de resfriamento para cristalização fracionada do óleo de palma em solução de acetona	93
FIGURA 28 - Espectro de absorção do cis -fitoflueno..	101
FIGURA 29 - Espectro de absorção do 13- cis - α -carote- no antes e depois de isomerização cataliza- do com I_2	102
FIGURA 30 - Espectro de absorção de α -caroteno (trans) antes e depois de isomerização catalizado com I_2	103
FIGURA 31 - Espectro de absorção de 13- cis - β -carote- no antes e depois de isomerização catali- zada com I_2	104
FIGURA 32 - Espectro de absorção de β -caroteno (trans) antes e depois de isomerização cataliza- da com I_2	105

FIGURA 33 - Espectro de absorção de 9- <u>cis</u> - β -caroteno antes e depois de isomerização cataliza- da com I_2	106
FIGURA 34 - Espectro de absorção de ζ -caroteno	107
FIGURA 35 - Espectro de absorção de poli- <u>cis</u> -licope- no antes e depois de isomerização catali- zada com I_2	108
FIGURA 36 - Espectro de absorção de mono- <u>cis</u> -licope- no antes e depois de isomerização catali- zada com I_2	109
FIGURA 37 - Espectro de absorção de licopeno (<u>trans</u>) antes e depois da isomerização cataliza- da com I_2	110
FIGURA 38 - Separação cromatográfica de componentes de óleo de palma bruto e de extratos e refinados obtidos por ELL, por contato simples, com etanol aquoso de diferentes concentrações	117
FIGURA 39 - Variação do teor de AGL no refinado e no extrato, com o teor de AGL do óleo ini- cial	119

FIGURA 40 - Variação do rendimento do refinado e do extrato, com o teor de AGL do óleo inicial	120
FIGURA 41 - Variação da massa de AGL no extrato e no refinado com o teor de AGL no óleo inicial	
FIGURA 42 - Variação do coeficiente concentração de AGL por concentração de óleo neutro, com o teor de AGL do óleo inicial	124
FIGURA 43 - Variação do coeficiente de distribuição de massas de AGL no extrato refinado, com o teor de AGL no óleo inicial	125
FIGURA 44 - Interdependência das massas de AGL dos extratos e refinados obtidos por ELL de óleos de diferentes teores de AGL inicial	126
FIGURA 45 - Pré-tratamento do óleo de palma bruto ...	130
FIGURA 46 - Variação do teor de AGL nos refinados durante o processo de ELL	131
FIGURA 47 - Variação do teor de AGL nos extratos durante o processo de ELL	134

FIGURA 48 - Separação cromatográfica de componentes de óleo de palma pré-tratado e de extratos e refinados obtidos por ELL por contato diferencial contínuo com diferentes proporções de etanol/óleo	135
FIGURA 49 - Separação cromatográfica (Iatroscan TLC/FID Analyser) dos componentes de óleo de palma bruto, óleo de palma refinado e extrato alcoólico	
FIGURA 50 - Espectros de absorção do óleo de palma bruto, óleo de palma refinado por ELL e extrato alcoólico	141
FIGURA 51 - Variação da acidez nos extratos e refinados obtidos a partir de óleo de palma bruto de diferentes teores de AGL, com diferentes proporções de etanol/óleo	144
FIGURA 52 - Curvas de equilíbrio em relação aos AGL de extratos e refinados obtidos a partir de óleos de palma bruto de diferentes teores de AGL com diferentes proporções de etanol/óleo	145

FIGURA 53 - Variação da acidez nos refinados obtidos a partir de diferentes teores de AGL, com diferentes proporções de óleo/etanol.....	146
FIGURA 54 - Fluxograma de fracionamento seco de óleo de palma refinado por ELL	152
FIGURA 55 - Variação dos principais ácidos graxos do óleo de palma e suas frações com o índice de iodo	153
FIGURA 56 - Variação dos ácidos graxos insaturados e saturados totais com o índice de iodo ...	155
FIGURA 57 - Variação da % de gordura sólida com a temperatura do óleo de palma refinado por ELL, frações de óleo de palma obtidas por fracionamento seco em vários estágios e de manteiga de cacau	159
FIGURA 58 - Fluxograma do fracionamento do óleo de palma em solução com acetona	161
FIGURA 59 - Variação da % de gordura sólida com a temperatura do óleo de palma refinado por ELL, da fração intermediária do óleo de palma produzido pro fracionamento em acetona e de manteiga de cacau	168

FIGURA 60 - Variação do teor de carotenos totais nas oleinas com a % de óleo removido por cris- talização/filtração	169
FIGURA 61 - Diagrama de fase binária para fracionamen- to de óleo de palma em solução com aceto- na	170
FIGURA 62 - Variação dos principais ácidos graxos do óleo de palma e suas frações obtidas por fracionamento em acetona, com o índice de iodo	171
FIGURA 63 - Variação dos ácidos graxos insaturados e saturados totais com o índice de iodo das frações obtidas por fracionamento na solu- ção com acetona	172

Resumo

Este trabalho, basicamente, consistiu em 3 itens:

1. Análise qualitativa e quantitativa de carotenóides e determinação de valor de vitamina A de óleos extraídos de frutos frescos e esterilizados de diferentes palmeiras oleaginosas (*E. guineensis*, *dura dumpy*, *tenera* e *psifera* e *E. oleifera*).

2. Refinação de óleo de palma por extração líquido líquido contra-corrente usando etanol aquoso.

3. Fracionamento seco usando filtro de alta pressão e fracionamento em solução de acetona.

Em óleos extraídos de polpa de frutos frescos e esterilizados 12 carotenóides foram identificados e quantificados: *cis*-fitoflueno, 13-*cis*- α -caroteno, α -caroteno, 13-*cis*- β -caroteno, β -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno, ζ -caroteno, zeaxantina, β -criptoxantina, poli-*cis*-licopeno, mono-*cis*-licopeno e licopeno. A separação feita por cromatografia em coluna aberta e a identificação por CCD, espectrofotometria UV/vis e reações químicas específicas.

A soma de α - e β -caroteno de todas as amostras analisadas foram superiores a 80% do total de carotenóides, a rela

ção α -/ β -caroteno para os óleos extraídos de frutos frescos de dura dumpy, psifera, tenera e E. oleifera foram de 1/1,9, 1/11,1, 1/2,2 e 1/2,6, respectivamente. Os teores de carotenos (ppm) e valores de vitamina A (E.R./100g) dessas amostras foram de 1,120,7 e 12.404 para dura dumpy, 283,2 e 3612 para psifera, 660,5 e 7.600 para tenera e 1576,8 e 21.691 para E. oleifera. A esterilização dos frutos (127C x 35min.) resulta em isomerização dos pigmentos e redução dos valores de vitamina A de aproximadamente 45% e 25%, respectivamente.

A simultânea desacidificação, desodorização e remoção de glicerídeos parciais do óleo de palma, foi conduzida por extração líquido-líquido (ELL) usando etanol aquoso. A ELL foi feita em contra-corrente em coluna empacotada. O refinado após evaporação do solvente produziu um óleo neutro, com sabor e odor brando.

As baixas temperaturas usadas no processo de refino por extração líquido-líquido preservam os pigmentos carotenóides, que se concentram no refinado em cerca de 6%. Por outro lado, no extrato alcoólico foram concentrados os ácidos graxos livres, mono e diglicerídeos e compostos responsáveis pelo odor e gosto do óleo (aldeídos, cetonas, etc). Parte dos triglicerídeos foi também extraída pelo álcool. O teor de água no etanol tem mostrado ter grande influência na eficiência da extração dos ácidos graxos livres.

O uso de filtros de alta pressão no fracionamento seco do óleo de palma, aumenta a seletividade da separação devido a redução da oleina ocluída nos cristais de gordura. Em dois estágios de cristalização/filtração, três frações foram obtidas : a) uma fração dura com índice de iodo de 19,5; b) uma fração intermediária com teor de gordura sólida (RMN) é ponto de es-

corregamento (35,3C) similar ao da manteiga de cacau, e c) uma fração oleica de baixo ponto de névoa (4C) e enriquecida em carotenóides (800ppm). A alta seletividade obtida no fracionamento seco de óleo de palma refinado por ELL é atribuída à redução dos ácidos graxos livres e glicerídeos parciais.

Devido à β -cristalização dos triglicerídeos do óleo de palma em solução de acetona, foi obtida uma separação seletiva no fracionamento em múltiplos estágios do óleo de palma refinado por ELL. Durante a cristalização os carotenóides são enriquecidos nos triglicerídeos líquidos. A concentração de carotenos depende da quantidade de triglicerídeos removidos por cristalização/filtração. Foi obtida uma fração oleica contendo 40.800ppm de carotenos totais (valor de vitamina A de 383.560 E.R./100g). Esse valor representa um enriquecimento de 62,4 vezes em relação ao óleo de palma refinado e 75,4 vezes em relação ao óleo de palma bruto. O rendimento de extração dos carotenóides foi de 93,6%. Foi obtida uma estearina dura (E-1) com 93,09% de ácidos graxos saturados (índice de diodo = 7,9), dos quais 89,62%, é o ácido palmítico. A estearina intermediária (E-2) apresentou um melhor perfil de fusão que da manteiga de cacau. Oleinas com diferente índice de iodô foram também obtidas.

Devido aos elevados valores de vitamina A das frações oleicas obtidas a partir do óleo de palma refinado (ELL), sugere-se neste trabalho que estes concentrados sejam suministrados a crianças com problemas de xerofthalmia e deficiência de vitamina A. Essas frações podem também ser usadas como corantes naturais em muitos produtos alimentícios (ex. margarina, maionese, queijos, etc.).

SUMMARY

This work basically consisted of three items:

1) The qualitative and quantitative analyses of carotenoids and the vitamin A determination of oils extrated from fresh and sterilized fruits of different oil palms (*Elaeis guineensis*, *dura dumpy*, *tenera* and *psifera* and *E. oleifera*).

2) Refining of palm oil by counter-current liquid-liquid extraction (LLE) using aqueous ethanol.

3) Dry fractionation of palm oil (LLE) using high pressure filters and fractionation in acetone solution.

In oils extracted from fresh and sterilized palm fruits, twelve carotenoids were identified and quantified: *cis*-phytofluene, 13-*cis*- α -carotene, α -carotene, 13-*cis*- β -carotene, β -carotene, 9-*cis*- β -carotene, ζ -carotene, zeaxanthin, β -cryptoxanthin, poly-*cis*-lycopene, mono-*cis*-lycopene and lycopene. Separation was done by normal phase open column chromatography (stepwise-elution). Identification was carried out by TLC, UV/vis spectroscopy and specific chemical reactions.

The sum of α - and β -carotene in all samples analysed

was higher than 80% of the total carotenoid content, while the α -/ β -carotene ratios were 1/1.9, 1/11.1, 1/2.2 and 1/2.6 for oils extracted from fresh fruits of dura dumpy, psifera, tenera and E. Oleifera, respectively. Total carotenoid contents ($\mu\text{g/g}$) and vitamin A values (R.E./100g) of these samples were 1,120.7 and 12,404 for dura dumpy, 283.2 and 3,612 for psifera, 660.5 and 7,630 for tenera and 1,576.8 and 21,691 for E. oleifera. The sterilization of fruits (127 C x 35 min.) resulted in isomerization of pigments and reduction of vitamin A values of approximately 45% and 25%, respectively.

A counter-current liquid-liquid extraction (LLE) process was developed for simultaneous deacidification, deodorisation and partial glycerides removal. The liquid extraction was carried out using aqueous ethanol in a packed column. The raffinate after solvent evaporation yields a neutral oil with bland taste and odour. The low temperature process preserves the carotenoids, which are enriched by about 6% in the refined oil. On the other hand, the free fatty acids, mono-; diglycerides and odour/flavour compounds are concentrated in the extract. Part of the triglycerides is also extracted by the alcohol. The water content in ethanol has shown to have a great influence on the extraction efficiency of the free fatty acids.

The use of high pressure filters in dry fractionation of palm oil increases the selectivity of the separation due to reduction of the retained olein in the fat crystals. In two crystallization/filtration steps, three fractions were obtained: a) hard stearin fraction, with iodine value (I.V.) of 18.5; b) a mid fraction with solid fat content (NMR) and slip melting point (35,3C) similar to cocoa butter, and c) a cold stable

(4C) and carotene (800ppm) enriched olein. The high selectivity obtained in dry fractionation of palm oil refined by LLE is attributed to the reduction of FFA and partial glycerides.

Due to the β -crystallization of palm oil triglycerides in acetone solution, a high separation selectivity was obtained in the multi-step fractionation of refined palm oil by LLE. During crystallization the carotenoids are enriched in the liquid triglycerides. The carotene concentration depends on the amount of triglycerides removed by crystallization/filtration. An olein having 40,800ppm of total carotenoids (vitamin A value of 383.560 R.E./100g) was obtained. This value represents an enrichment ratio of 62,4 in relation to refined palm oil, and 75,4 in relation to crude palm oil. The carotene extraction yield from the refined palm oil was 93,6%. A hard stearin (E-1) with 93,0% of saturated fatty acids (I.V. = 7,9) was obtained. From these total 89,62% are comprised by palmitic acid. A mid stearin with better melting profile (solid fat content, NMR) than cocoa butter was obtained. Oleins with different high iodine values were also produced.

Due to the high vitamin A values of the palm oil carotene enriched oleins, it is suggested this work to supply this concentrate to children with xerophthalmia or vitamin A deficiency. These fractions can also be used as natural sources of colorant in several food products (ex. margarine, mayonnaise, cheese, etc.).

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o óleo de palma, conhecido como azeite de dendê, é relegado à condição de condimento essencial na cozinha baiana. Contudo, hoje ele representa uma ameaça à hegemonia do óleo de soja, sendo forte candidato à liderança do mercado mundial de óleos vegetais até o final do século.

O óleo de palma é o segundo colocado no mercado mundial de gorduras industrializadas, detendo cerca de 14% da produção mundial (85,5 milhões de toneladas) e apresenta um ritmo de crescimento anual de cerca de 11%. Incluindo o óleo de palmiste perfaz 15,9% da produção mundial de óleos e gorduras. A Malásia é responsável por mais de 50% da produção mundial de óleo de palma, seguida da Indonésia e de alguns países da África, como Costa do Marfim, Camarões, Nigéria, etc. Na América do Sul, os maiores produtores são: Colômbia, Costa Rica, Venezuela, Equador, Brasil e Peru.

Apesar do grande potencial brasileiro para a cultura do dendê, a produção atual desse óleo é ainda pequena (cerca de 70.000 ton/ano); as regiões de maior produção são Pará e Bahia, e o total da área plantada é de aproximadamente 100.000Ha.

Devido à grande atividade enzimática desenvolvida nos frutos após a colheita dos cachos, a acidez do óleo de palma é

geralmente maior que a da maioria dos outros óleos vegetais e situa-se entre 2 e 5%. A acidez se desenvolve pela hidrólise dos triglicerídeos e, juntamente com os ácidos livres, são produzidos os glicerídeos parciais (mono e diglicerídeos).

Tendo em vista a desacidificação do óleo de palma, a neutralização com soda cáustica foi amplamente utilizada, mas devido as grandes perdas de óleo neutro e a poluição gerada pela descarga de pasta de neutralização ou dos despejos resultantes da hidrólise dos sabões formados, este método de refino é pouco usado atualmente. Para superar esses problemas, foi desenvolvido o refino físico, onde os ácidos graxos livres são removidos por destilação.

Na Malásia, mais de 90% do total do óleo de palma produzido é exportado sob a forma refinada, e deste total mais de 50% é fracionado.

Seja no refino químico, seja no refino físico, os monoglicerídios são removidos quase que totalmente, enquanto que os diglicerídios remanecem em sua maioria.

Os glicerídeos parciais têm efeito prejudicial nas operações de cristalização dos triglicerídeos, inibindo a formação de cristais, estabilizando os cristais na forma polimórfica β' , diminuindo a seletividade e prolongando as operações de cristalização. Tendo em vista o aprimoramento dos processos de fracionamento, a remoção de glicerídeos é de grande interesse industrial.

A cor vermelha-alaranjada do óleo de palma bruto é devido ao seu alto teor de pigmentos carotenóides. Plantações comerciais produzem óleos com concentrações de carotenóides de 500-700ppm, das quais os maiores constituintes são o α -e β -carotenos e seus isômeros (ONG & GOH, 1983).

Os altos níveis de α -e β -caroteno tornam o óleo de palma uma rica fonte de pró-vitamina A. Durante o processo de refinção, estes pigmentos são destruídos para a produção de óleo de cor clara e de melhor aceitação. Considerando a produção estimada de 1992/1993 12,024 milhões de toneladas de óleo de palma bruto (AOCS, 1993), a quantidade de caroteno inutilizada foi da ordem de 6.000-7.200 toneladas.

Em países em desenvolvimento, o suprimento inadequado de vitamina A é um dos problemas de saúde mais sérios. A organização Mundial de Saúde (WHO, 1985) estima que a cada ano, aproximadamente, 1,2 milhão de crianças perdem a visão como resultado dessa deficiência. Observando a distribuição geográfica da deficiência de vitamina A e xeroftalmia (Figura 1), pode-se notar que a maioria dos países com problema significativo desta deficiência se encontram localizados em áreas com alta produção de óleo de palma ou com enorme potencial para essa cultura. Por esta razão, este óleo pode ser uma importante fonte de pró-vitamina A, nesses países. A Indonésia, por exemplo, segundo produtor de óleo de palma, é um dos países com os problemas mais graves de falta de vitamina A, o que ocorre também com a Malásia, primeiro produtor, porém, não tão sérios quanto na Indonésia.

No Brasil, nota-se que no Pará, embora sendo o estado produtor de óleo de palma, a deficiência de vitamina A gera graves problemas de saúde, o que não ocorre na Bahia, possivelmente devido aos hábitos alimentares dessa região, onde é elevado o consumo de óleo de palma *in natura*.

Com todos esses dados, este trabalho visa o de-

envolvimento de um processo de refino e fracionamento do óleo de palma que permita o seu aproveitamento integral.

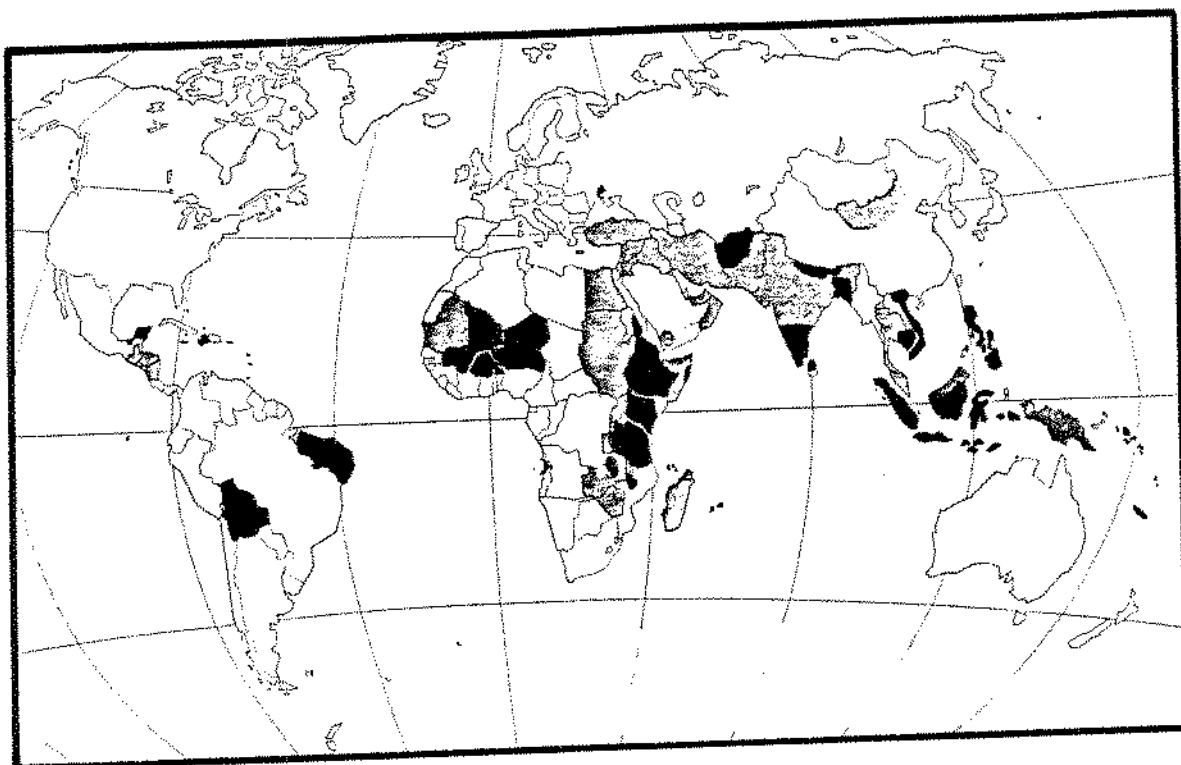


Figura 1 Distribuição geográfica da deficiência de vitamina A e xerolftalmia. (WHO, 1985)

■ = Países ou regiões onde a xerolftamia é um problema significativo de saúde pública.

▨ = Países ou regiões onde a xerolftamia tem sido reportada, porém inspeções recentes têm indicado não haver ou não ser mais um problema público de saúde.

□ = Países ou regiões onde é provável que ocorra a xerolftamia, porém não há informação sobre a importância do problema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleo de palma

O óleo de palma conhecido na cozinha baiana como dendê, é obtido da polpa do fruto da palmeira *E. guineensis*, o qual é originário da região Oeste da Guiné, de onde foi levado para outras partes da África, Sudeste da Ásia e América Latina, ao longo da faixa equatorial (LONCIN *et alii*, 1970).

Baseado nas características internas de seu fruto, essas palmeiras são classificadas em dura, tenera, e psífera. Os frutos dura apresentam um endocarpo grosso envolvendo a amêndoa, a psífera carece de endocarpo. O híbrido entre os dois, o fruto tenera, apresenta um endocarpo de espessura intermediária (LONCIN *et alii*, 1970).

A palmeira americana *E. oleífera*, também denominada *E. melanococca* ou *Coroso oleífera*, é nativa dos trópicos úmidos da América do Sul. Esta palmeira é caracterizada pela sua elevada resistência a pragas, por sua árvore de menor tamanho e pela produção de um óleo com grande proporção de ácidos graxos insaturados e elevado teor de pigmentos carotenóides (MEUNIER & BOUTIN, 1975, CORNELIOUS, 1974).

O desenvolvimento agrônomo de palmeira oleaginosas tem resultado num constante melhoramento, tanto no rendimento quanto na qualidade do óleo, principalmente no que se refere ao incremento do grau de insaturação dos ácidos graxos. A variação da *E. guineensis* é limitada. Porém, com o cruzamento de *E. guineensis* com *E. oleífera* são produzidos óleos com elevados teores de ácido gra

xos insaturados, além de maiores rendimentos alcançados. As árvores deste híbrido são de pequeno porte, facilitando as condições de colheita (GASCON & WUIDART, 1975, Ng et alii, 1976, JONES, 1984).

Em decorrência do alto rendimento de óleo por hectare (6 ton de óleo por hectare / ano), esta curva vem tendo um crescimento vertiginoso e hoje ocupa o segundo dentre as oleaginosas, perdendo apenas para a soja. No Quadro 1 é mostrada a produção mundial de óleos e gorduras e na Figura 2 é comparado o crescimento da produção do óleo de soja e do óleo de palma e sua projeção para os próximos anos.

Aliado à sua alta produtividade, os custos de produção do óleo de palma são inferiores as outras oleaginosas. Este fato vem preocupando os países produtores de soja, principalmente os E.U.A. que vem desestimulando o consumo de "óleos tropicais" com propaganda nos centros de consumo, apontando estes óleos como sendo prejudiciais à saúde, como promotores de doenças do coração e arteriosclerose (BERGER, 1989).

Ao contrário de outros países, o Brasil, não obstante ter a maior área apropriada para o cultivo da palmeira oleaginosa, não vem fazendo muito esforço para ampliar as áreas cultivadas. A própria Malásia, embora limitada territorialmente, está empenhada em aumentá-la (DAMASCENO, 1990). A Indonésia, o segundo produtor de óleo de palma, vem também fazendo grandes esforços no desenvolvimento da palmeira oleaginosa e acredita-se que inclusive deva superar a Malásia que até agora lidera o mercado. Nos últimos anos, grandes investimentos vem sendo realizados na Indonésia em razão dos incentivos fiscais, baixo preço da terra e mão-de-obra barata, US\$2,00/dia (MIKLOS, 1990).

Os dados para o consumo mundial são bastante animadores. Entre 1992 e 1993, a demanda de óleos vegetais ficou em 85,5 milhões de toneladas e desse total de óleo de soja respondeu por 19,8%. O óleo de palma participou com 14%. No próximo século, para o ano de 2.007, as projeções revelam crescimento acelerado da produção e consumo do óleo de palma, passando para 22% da demanda global de óleos e gorduras, igualando-se desta forma, ao óleo de soja. Para essa época estima-se que a demanda global de óleos e gorduras será de 104 milhões de toneladas (DAMASCENO, 1990).

QUADRO 1 - Produção mundial de óleos e gorduras, em milhares de toneladas métricas

	1992/93
Soja	16.947
Palma	12.024
Colza/Canola	9.409
Girassol	8.080
Amendoim	3.961
Algodão	4.265
Côco	2.894
Oliva	2.174
Palmiste	1.560
Outros óleos	23.132
TOTAL:	85.500

FONTE: AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1993

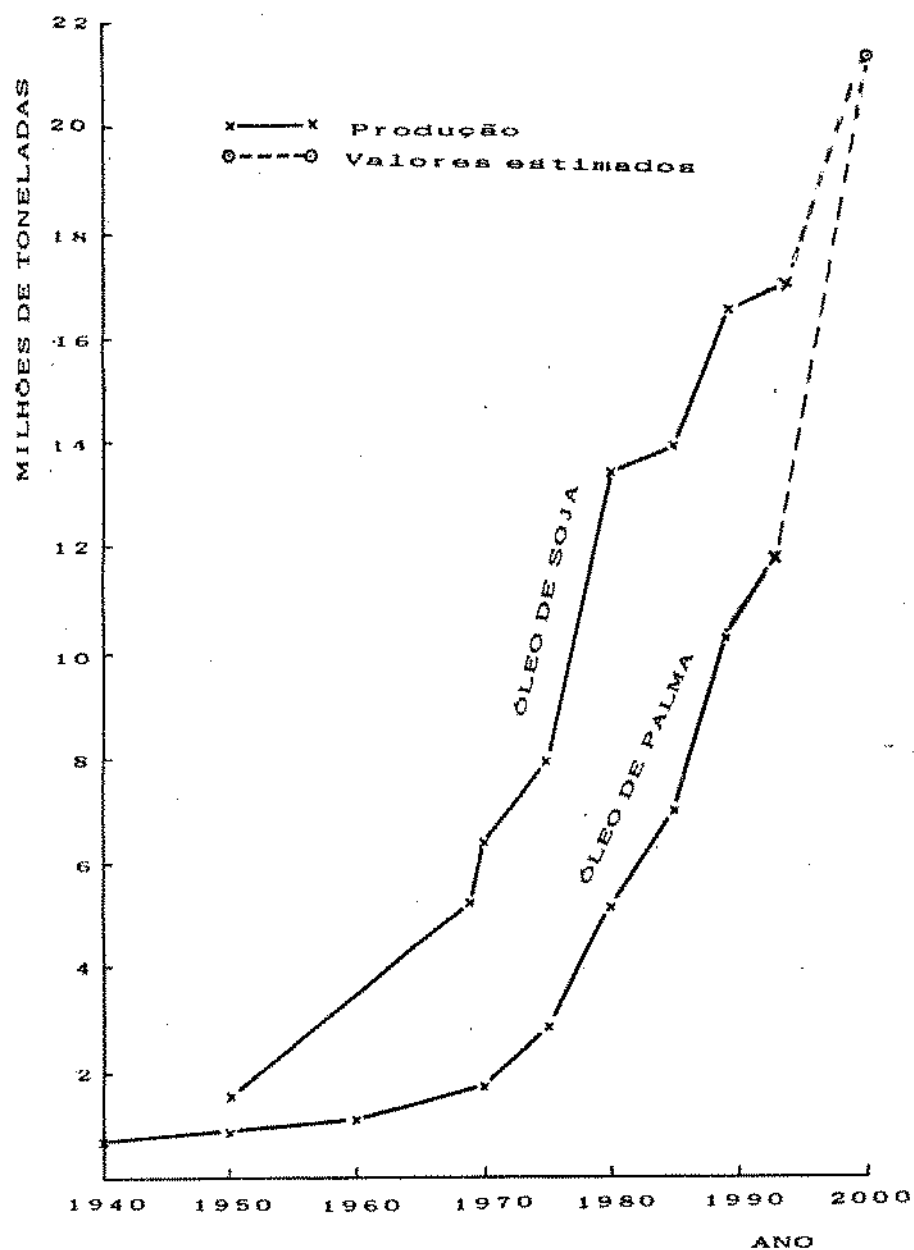


Figura 2 - Comparação do crescimento da produção do óleo de soja e do óleo de palma. Gráfico construído a partir de dados publicados por : PLONIS, 1985; AOCS, 1989 e DAMASCENO, 1990, HOCS, 1993.

2.2. Composição do óleo de palma

A composição típica do óleo de palma comercial é apresentada no Quadro 2.

Como resultado da ação enzimática na polpa dos frutos, o óleo de palma apresenta geralmente teores de ácidos graxos livres maiores que 3%. Isso acarreta um proporcional acrêscimo de glicerídeos parciais e uma correspondente diminuição dos triglicerídios.

QUADRO 2 - Composição percentual do óleo de palma (TRUJILLO-QUIJANO, 1988a).

Componente	%
Triglicerídeos	88,7
Ácidos graxos livres	3,5
Diglicerídeos	6,5
Monoglicerídeos	0,3
Constituintes menores	< 1

2.2.1. Ácidos graxos

O ácido palmítico, oléico e linoléico são os principais ácidos graxos do óleo de palma. Os ácidos graxos saturados e insaturados nesse óleo encontram-se numa relação aproximada de 1:1.

A composição porcentual dos ácidos graxos de óleos de palma comerciais de diversas procedências, é apresentada no Quadro 3.

QUADRO 3 - Composição de ácidos graxos de óleos de palma comerciais de várias procedências.

Ácido graxo	Porcentagem				
	Malásia (a)	Zaire (b)	Indonésia (c)	Sumatra (d)	Camarão (d)
C 8:0	tr	0,01			
C10:0	tr	0,01			
C12:0	0,1	0,12	tr		
C14:0	1,3	1,02	0,7	2,5	1,1
C16:0	46,5	45,50	48,6	41,8	45,1
C16:1	0,1	0,10			0,8
C18:0	4,6	5,90	3,1	4,2	4,1
C18:1	37,1	34,60	39,8	42,1	38,6
C18:2	9,9	11,81	7,8	9,4	10,3
C18:3	0,2	0,29			
C20:0	0,2	0,36			
Índice de Iôdo calculado	52,0	53,5	49,8	54,9	54,1

(a) JACOSBERG (1975); (b) LONCIN et alii (1970); (c) CLEGG (1973); (d) GASCON & WUIDART (1975).

TRUJILLO-QUIJANO et alii (1992) analisaram a composição de ácidos graxos de óleos de polpa de frutas de diferentes palmeiras (*E. guineensis*, Jacq. *tenera*, *dura dumpy* e *psifera* e *E. oleífera*), colhidas no sul da Bahia. Os resultados estão mostrados no Quadro 4. Das variedades de *E. guineensis*, o óleo de *psifera* apresentou maior conteúdo de ácido linoléico do que as variedades *dura dumpy* e *tenera*, com valores de 13,8%, 9,7% e 8,5%, respectivamente. Por outro lado, o óleo de *E. oleífera* exibiu teor mais alto deste ácido graxo (17,5%) que os óleos de

E. guinensis. O óleo de *E. oleífera* apresentou níveis mais altos de ácidos graxos insaturados seguidos, em ordem decrescente, pelos óleos dumpy, psífera e tenera. O óleo de psífera revela um conteúdo mais baixo de ácido palmítico (35,5%) e mais alto de ácido esteárico (6,4%) que os óleos de tenera (47,0% e 4,6%) e dura dumpy (36,9% e 4,5%). Estes ácidos graxos saturados estão presentes em concentrações menores no óleo de *E. oleífera* (28,2% e 1,99%). O óleo de dura dumpy apresentou teor mais alto de ácido oleico (49,1%) que os óleos de tenera (36,3%) e psífera (43,3%) e aproximadamente o mesmo nível que a *E. oleífera* (49,9%). Outros ácidos graxos presentes em menor concentração foram os ácidos láurico, mirístico, palmitoleico, linoleico, araquidônico, assim como também alguns ácidos graxos comumente não mencionados em óleos de palma como $C_{15:0}$, $C_{15:1}$, $C_{17:0}$ e $C_{17:1}$.

Os mesmos autores compararam os valores encontrados por JACOBSBERG (1975) e NG et alii (1976) em óleos procedentes da Malásia. Os dados estão representados na Figura 3. De modo geral, nos óleos *E. guineensis* procedentes da Malásia, o ácido oléico se apresenta aproximadamente no mesmo nível, em torno de 40%, enquanto que nos óleos de procedência baiana, existe uma diferença pronunciada entre as variedades da *E. guineensis*. Referente ao ácido palmítico, os óleos baianos mostram valores inferiores aos seus similares da Malásia, com exceção da tenera. Os óleos de *E. oleífera* exibem níveis inferiores destes ácidos graxos aos óleos de *E. guineensis*. Similarmente aos óleos malasianos, o óleo da *E. oleífera* procedente da Bahia foi o que apresentou maior concentração de ácido linoléico. No caso das variedades *E. guineensis*, psífera é a que produz óleo com maior teor desse ácido. Os óleos baianos, em geral, possuíram concentrações

maiores de ácido linoleico. Quanto ao ácido esteárico, grandes diferenças foram notadas nos óleos malaios analisados por JACOBSBERG (1975) e NG et alii (1976), mas pode se verificar que a tendência é a mesma. Concentrações mais elevadas tem os óleos de psifera, seguidos de tenera, dura dumpy e *E. oleífera*.

Quadro 4 - Composição de ácidos graxos (%) de óleos de polpa de frutos de diferentes palmeiras oleaginosas. Amostras colhidas no Estado da Bahia (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1992).

Ácido graxo	<i>E. guineensis</i>			<i>E. oleífera</i>
	Psifera	Tenera	Dura dumpy	
C _{12:0}	tr	tr	tr	tr
C _{14:0}	0,6	1,5	0,4	0,5
C _{15:0}	tr	tr	tr	0,1
C _{15:1}	—	tr	tr	tr
C _{16:0}	35,3	47,0	36,9	28,2
C _{16:1}	0,3	—	—	0,8
C _{17:0}	0,1	0,1	tr	0,1
C _{17:1}	tr	0,1	tr	0,1
C _{18:0}	6,4	4,6	4,5	1,9
C _{18:1}	43,3	36,3	49,1	49,9
C _{18:2}	13,8	9,7	8,5	17,5
C _{20:0}	0,2	0,3	0,2	—
C _{18:3}	tr	0,4	0,3	0,8
<i>Índice de Iodo</i>				
* Calculado	61,4	49,2	57,7	76,2
* Determinado por titulação	63,6	51,1	56,0	77,2
% AGI	57,4	46,5	57,9	69,1
% AGS	42,6	53,5	42,1	30,9
AGI/AGS	1,35	0,87	1,38	2,24

AGI — Ácidos graxos insaturados;
AGS — Ácidos graxos saturados.

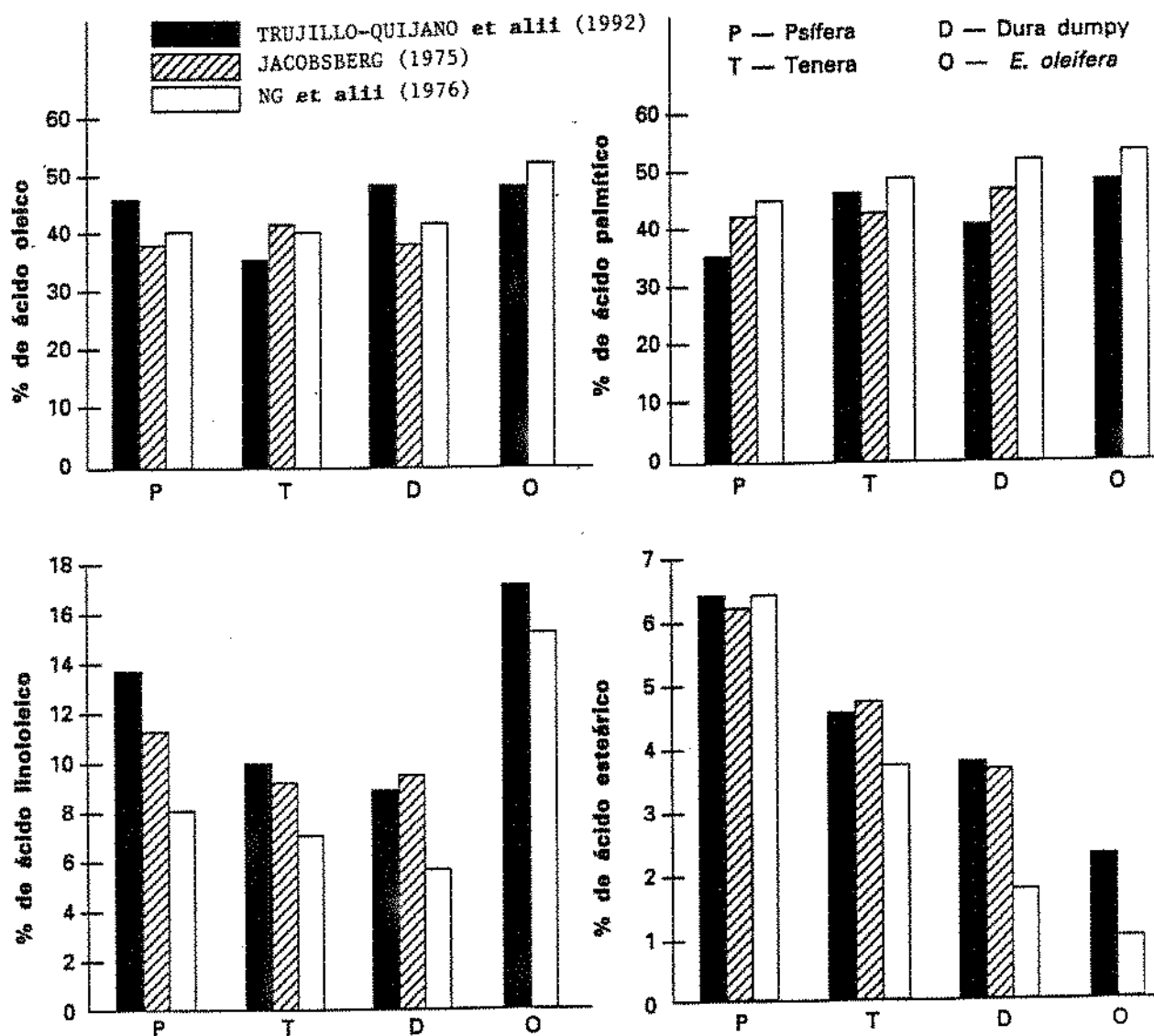


Figura 3 - Comparação dos principais ácidos graxos de óleos de polpa de diferentes palmeiras oleaginosas procedentes da Bahia com as de procedência malaia.

2.2.2. Triglicerídios

Os principais triglicerídios do óleo de palma são: o POP (palmítico-oléico-palmítico); POO (palmítico-oléico-oléico) e POL (palmítico-oléico-linoléico). A composição triglicerídica de óleos de palma comerciais de várias origens é mostrada no Quadro 5.

2.2.3. Constituintes menores

Os constituintes menores mais significativos no óleo de palma compreendem os fosfolipídios, glicolipídios e os representados pela fração insaponificável e que, por sua vez, é constituída principalmente de carotenóides, tocoferóis e esteróides. A quantidade total destes componentes representa menos que 1% do óleo. Ainda assim esses compostos desempenham papel importante na estabilidade e no curso do processamento do óleo. Alguns deles, consequentemente conferem ao óleo maior valor nutricional.

a) Fosfolipídios

Os fosfolipídios, no óleo de palma, estão presentes em níveis de 20-80ppm (GOH et alii, 1982; 1984a, 1984b; SIEW & ONG, 1985). Segundo estes autores a maior parte do fósforo total determinado no óleo, é fósforo inorgânico. O conteúdo deste fósforo inorgânico é 8 vezes superior ao do fósforo proveniente dos fosfolipídios e, portanto, o fator 24 usado na conversão de fósforo em fosfolipídios, conduz a resultados incorretos.

A fosfatidilcolina, a fosfatidiletanolamina e o fosfa-

QUADRO 5 - Composição dos triglicerídios de óleos de palma comerciais de várias procedências.

Número de ligações duplas	Triglicerídios	Porcentagem		
		Sumatra ^(a)	Malásia ^(b)	Zaire ^(c)
0	PPP	0,3	0,5	0,3
	MPP	0,6	0,2	0,2
	PPP	6,1	4,8	4,3
	PPS	0,9	0,8	1,1
	PSP	0,3	1,2	0,4
	Outros	0,3	0,4	0,3
	Sub total	8,5	7,9	6,6
1	MOP	1,3	0,9	1,2
	POP	25,9	28,7	24,1
	POS	3,1	4,7	7,0
	SOS	-	0,2	0,5
	PIO	6,0	3,5	3,6
	SPO	0,5	0,3	0,5
	PSO	0,5	0,8	-
	Outros	0,8	0,6	1,2
	Sub total	37,9	39,7	38,1
2	MOO	-	0,4	0,6
	POO	18,9	19,6	18,9
	SOO	2,6	1,8	2,8
	OPO	1,2	0,5	1,0
	PLO	1,7	0,9	0,4
	MLP	-	0,3	0,5
	PLP	6,8	6,9	7,8
	PLS	1,9	1,2	2,3
	Outros	1,9	0,8	0,7
	Sub total	35,0	32,4	35,0
3	OOO	3,2	3,3	2,7
	MOO	-	0,1	0,2
	POO	2,6	5,5	4,0
	SOO	-	0,5	0,6
	MOO	-	0,1	0,3
	PIO	4,3	4,8	4,5
	SPO	0,5	-	0,6
	OPI	0,5	0,4	0,3
	Outros	0,6	0,1	0,1
	Sub total	11,7	14,8	13,3
4 ou mais	OOL	1,5	1,9	1,8
	OLO	1,3	0,8	1,4
	PLL	2,6	1,4	2,2
	SLI	0,5	0,1	-
	LPI	-	-	0,4
	OSLe	0,8	}	0,7
	SOLe			
	SLeO			
	Outros	0,2	1,0	0,5
	Sub total	6,9	5,2	7,0

* P = palmítico; M = mirístico; S = esteárico; O = oleico; L = linoleico e Le = linolênico
 (a) JURRIENS & KROESEN (1965); (b) JACOBSBERG (1975); (c) LONCIN *et alii* (1970).

tidilinositol são os principais fosfolipídios presentes no óleo de palma. A composição dos fosfolipídios deste óleo é apresentada no Quadro 6.

QUADRO 6 - Composição de fosfolipídios do óleo de palma (GOH et alii, 1982).

Fosfolipídeo	Mol %
Fosfatidilcolina (PC)	36
Fosfatidiletanolamina (PE)	24
Fosfatidilinositol (PI)	22
Fosfatidilglicerol (PG)	9
Difosfatidilglicerol (DPG)	4
Ácido fosfatídico (AP)	3
Lisofosfatidiletanolamina (LPE)	2
Fosfatidilserina (PS)	tr
Lisofosfatidilcolina (LPC)	tr

b) Glicolipídios

De acordo com GOH et alii (1984, 1985), os glicolipídios no óleo de palma estão presentes na faixa de 1000 - 3000 ppm, sendo estes removidos nas primeiras etapas do refino.

Em óleos de palma extraídos com solvente, o conteúdo de glicolipídios é em torno de 1,4% (KNOR et alii, 1980). Os principais glicolipídios presentes neste óleo são o monoglicosil diglicerídeo e o diglicosil diglicerídeos. No Quadro 7 é apresentada a composição dos glicolipídios deste óleo.

QUADRO 7 - Composição dos Glicolipídios do Óleo de palma ex
traído com solvente (KNOR, et alii, 1980).

Glicolipídios	%
Monoglicosil diglicerídio	26,8
Diglicosil diglicerídio	23,1
Cerebrosídeos	12,9
Esteril glucosídio	20,7
Não identificado	16,5

c) Esteróis

Os esteróis (4-desmetilesteróis) na maioria dos óleos vegetais compreendem a maior porção da fração insaponificável. No óleo de palma estes encontram-se em concentrações próximas a 300ppm (LONCIN et alii, 1970).

Os principais esteróis do óleo de palma são o β -sistosterol, o campesterol e o estigmasterol. No Quadro 8 é apresentada a composição dos esteróis do óleo de palma.

d) 4-Metilesteróis

Estes componentes de acordo com KOCHHAR (1983) es
tão presentes no óleo de palma em teores em torno de 360ppm. No Quadro 9 é mostrada a composição dos 4-metilesteróis des
te óleo.

QUADRO 8 - Composição dos esteróides do óleo de palma.

Esterol	Porcentagem			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Colesterol	4	6,6	4,3	2,7 - 7,0
Campesterol	21	21,4	19,8	19,0-24,3
Estigmasterol	21	12,1	12,0	10,0-13,2
β -Sitosterol	63	59,9	61,7	61,0-64,0
Δ^5 -Avenasterol			1,7	
Brassicasterol			tr	0-tr
Δ^7 Estigmasterol				0-tr

(a) LONCIN et alii (1970); (b) WEIR (1975); (c) WEIHRAUCH & GARDNER (1978); (d) KOCHHAR (1983).

QUADRO 9 - Composição dos 4 - Metilesteróis do óleo de palma.

4-Metilesterol	Porcentagem	
	(a)	(b)
Obtusifoliol	17	14,4
Cicloeucaleanol	67	
Gramisterol		56,3
Citrostadienol	9	23,8
Não determinado	7	5,5

(a) ITOH et alii, (1973); (b) FAULKNER et alii, (1978).

e) Álcoois triterpênicos

Segundo KOCHHAR (1983) os álcoois triterpênicos (4,4'-dimetilesteróis) estão presentes no óleo de palma em teores de 320ppm aproximadamente. Os principais álcoois triterpênicos presentes neste óleo são apresentados no **Quadro 10**.

QUADRO 10 - Composição dos Álcoois triterpênicos do óleo de palma.

Álcool triterpênico	Porcentagem		
	(a)	(b)	(c)
Cicloartanol	2	4,7	16,7
β -Amirina			20,1
Cicloartenol	60	57,1	50,1
24-Metilenecicloartanol	34	35,1	13,1
Não determinado	4	3,1	

(a) ITOH et alii, (1973); (b) FAULKNER et alii, (1978); (c) ONG & GOH (1983).

f) Tocoferóis e tocotrienóis

Estes compostos estão presentes no óleo de palma bruto em níveis de 600-1000ppm (Mac LELLAN, 1983). Neste óleo, diferentemente da maioria dos óleos vegetais, os tocotrienóis são compostos predominantes desta classe (70%) (JACOBSEGERG et alii, 1978).

Os tocoferóis, que além de atuarem como antioxidantes naturais, são fisiologicamente ativos como vitamina E, alcançam nos óleos de palma comerciais atividade E entre 210 - 460 U.I./g (CLEGG, 1973).

Os principais tocoferóis do óleo de palma são: γ -tocotrienol, α -tocoferol e α -tocotrienol. No processamento do óleo

de palma as perdas de tocoferóis variam entre 15-60% (MacLELLAN, 1983).

QUADRO 11 - Composição dos tocoferóis do óleo de palma.

Tocoferol	Porcentagem					
	(a)		(b)		(c)	
	T	T3	T	T3	T	T3
α (5,7,8-Trimetil)	29,4	17,2	19,3	16,9	20,5	26,9
β (5,8-Dimetil)		5,4	1,7	3,1		tr
γ (7,8-Dimetil)		37,7	1,0	41,5	tr	35,4
δ (8-Metil)	-	10,3	2,2	14,4	-	17,2
TOTAL	29,4	70,6	24,2	75,9	20,5	79,5

T-tocoferol; T3-tocotrienol; (a) JUILLET (1975); (b) MORDRET & LAURENT (1978); (c) JACOBSBERG et alii, (1978).

g) Carotenóides

Um dos constituintes menores do óleo de palma de maior significado são os carotenóides. Sua ocorrência em óleos comerciais está situada na faixa de 500-700ppm MACLELLAN, 1983).

O teor de carotenos totais também varia com a origem e espécie de palmeira oleaginosa (CLEGG, 1973, ARGOUD, 1958), assim como com as condições de extração e estocagem do óleo (JACOBSBERG, 1975).

O conteúdo de carotenóides em óleos de palma de algumas origens e diferentes variedades são apresentadas nos Quadros 12 e 13.

α - e β -caroteno são os principais carotenóides presentes no óleo de palma, sendo a relação α/β caroteno de aproxima-

damente 1/2. Outros carotenos identificados em menor concentração são o γ -caroteno, fitoflueno, licopeno, ζ -caroteno e xantofilas (LOW & ARGOUD, 1950, ARGOUD, 1954a, 1954b, 1958, LONCIN et alii, 1970, MÜLLER-MULOT, 1976, 1988). Estes autores separaram os pigmentos em coluna aberta, sendo os parâmetros de identificação o espectro de absorção UV/vis, posição na coluna, valores de Rf em CCD e reações químicas específicas.

Teores de α - e β -caroteno em óleos de palma bruto de várias procedências estão mostrados no Quadro 14.

TAN et alii, (1986) identificaram e quantificaram em óleos de palma bruto: fitoeno, fitoflueno, ζ -caroteno, α -caroteno, β -caroteno, licopeno, neurosporeno, β -zeacaroteno, δ -caroteno, e xantofilas. A separação foi realizada em coluna aberta usando óxido de alumínio como adsorvente, comparando resultados com e sem adição de BHT. A identificação foi baseada somente no espectro de absorção e comportamento cromatográfico.

Mais recentemente NG & TAN (1988) separaram os pigmentos do óleo de palma por CLAE, provido com detector fotodiodo. Baseados somente no espectro de absorção e tempo de retenção, estes autores identificaram os seguintes carotenóides: 3-dehidroretinol, ζ -caroteno-dione, autocromo, ζ -caroteno 1,2 epoxi, α -caroteno 5,8 epoxi, α -caroteno 5,6-epoxi, criptoxantina, β -caroteno 5,6 epoxi, cis- γ -caroteno, ζ -caroteno, ϵ -caroteno, cis- α -caroteno, α -caroteno, β -caroteno e fitoflueno.

Do ponto de vista industrial, os carotenóides, longe de serem uma vantagem, resultam num inconveniente para os refinadores, que objetivam produzir um óleo de cor clara. No refino físico do óleo, parte dos pigmentos são destruídos no pré-tratamento com

QUADRO 12. Conteúdo de carotenóides de óleos de palma de várias origens (CLEGG, 1973).

País de origem	Conteúdo de carotenóides (ppm)
Malásia	500 - 700
Indonésia	400 - 600
Zaire	500 - 700
Costa do Marfim	390 - 610

QUADRO 13. Conteúdo de carotenóides de óleos de palma de vários genótipos.

Genótipo	Conteúdo de carotenóides (ppm)	
	Malásia ^(a)	Angola ^(b)
Dura nigrescens	700 - 1000	800
Dura virescens	200 - 500	800
Tenera nigrescens	500 - 800	600
Tenera virescens	400 - 600	400
Dura albo-nigrescens		80
Dura albo-virescens		90
Elaeis oleífera	>2000	

(a) CLEGG (1973); (b) ARGOUUD (1958).

QUADRO 14. Conteúdo de α e β -caroteno em óleos de palma bruto de várias procedências (MÜLLER-MULOT, 1976).

Procedência	α -caroteno (%)*	β -caroteno (%)*	α + β -caroteno (mg/kg)	Relação α -caroteno: β -caroteno
Zaire I	31,8	62,7	536	1:1,97
Zaire II	31,3	63,3	444	1:2,02
Camarão	26,4	67,8	381	1:2,57
Costa do Marfim	26,6	62,3	481	1:2,34
Dahomey	26,2	64,3	750	1:2,45
Sumatra I	27,7	57,1	380	1:2,06
Sumatra II	-	-	344	1:2,13
Malásia I	28,1	60,5	395	1:2,15
Malásia II	-	-	273	1:2,25
New Britain	25,9	64,4	451	1:2,49

* % do total de carotenóides.

terras ativadas e eliminados totalmente pelo calor durante a de sacidificação/desodorização, a temperatura de 240-270°C (ATHANA-
-SSIADIS, 1978, LURGI UMWELT UND CHEMOTECHNIK GmbH, 1981, TRU-
JILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1986).

Em 1975-1976, pensava-se que a destruição térmica des-
ses pigmentos formava compostos policíclicos não voláteis, fi
cando estes remanescentes no óleo refinado (LONCIN, 1975,
SULLIVAN, 1976). Assim SULLIVAN (1976), sugeriu que tais pigment
tos fossem primeiramente eliminados no pré-tratamento antes da
desodorização/desacidificação para evitar esses problemas. Nes-
se mesmo ano, ROST analisou amostras submetidas a vários trata-
mentos, percebendo que os compostos policíclicos aromáticos di-
minuíam durante processos de neutralização. Esses resultados,
segundo JACOBSBERG (1984) e PLONIS (1987) não indicam que o
tratamento térmico seja acompanhado pela formação desses compos-
tos, ou se ocorrer, eles são destilados na desodorização.

Estudos toxicológicos conduzidos por DAVIES et alii
(1979) em óleos de palma tratados termicamente, concluem que, a
presença de traços de compostos policíclicos aromáticos não acar-
reta problemas de toxicidade. Por outro lado, a quantidade des-
ses compostos remanescentes no óleo de palma refinado fisicament
te são geralmente da mesma magnitude que os encontrados em ou-
tros óleos comestíveis como soja, milho e amendoim (ROST, 1976).

2.3. Processos e Produtos

2.3.1. Extração do óleo bruto

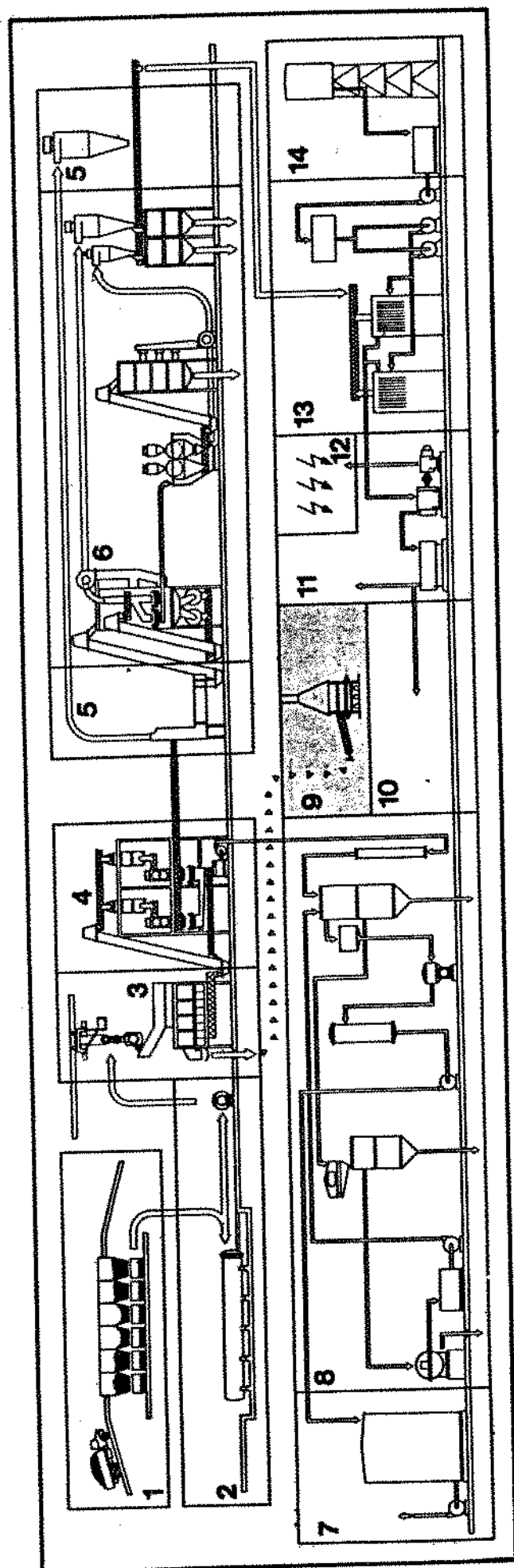
Do fruto da palmeira *E. guineensis* podem ser obtidos dois tipos de óleo : o óleo de palma (da polpa) e o óleo de palmiste (da amêndoa), ambos com características físicas e químicas diferentes. O rendimento do óleo de palma e do óleo de palmiste corresponde respectivamente a 22% e 2,5% do peso dos cachos frescos, na variedade tenera.

O processo de extração envolve as etapas básicas de esterilização, destacamento dos frutos dos cachos, digestão, prensagem e clarificação do óleo. Uma revisão ampla sobre a extração de óleo de palma apresentada por TRUJILLO-QUIJANO (1988 a). Na figura 4 é mostrado o fluxograma de uma planta de extração de óleo de palma.

A esterilização é conduzida em autoclaves, onde é injetado vapor direto (2,5 - 3,0 kg/cm² de pressão) por 50 - 60 minutos. Os principais objetivos de esterilização são : a inativação enzimática; facilitar o destacamento dos frutos dos cachos; amolecimento das frutas para posterior digestão; desidratação parcial das amêndoas e coagulação das proteínas e mucilagens, o que facilita a etapa posterior de clarificação (OLIE & TJENG, 1974; FONADE, 1979; BERGER, 1983).

Os frutos são destacados dos cachos num debulhador e levados ao digestor. A digestão tem por finalidade quebrar a estrutura das células da polpa, o que facilita a extração do óleo.

A extração é efetuada em prensas contínuas e resulta em uma fase líquida, constituída por uma mistura de óleo, água e impurezas. O óleo é purificado em um conjunto de operações denominadas "clarificação". O resíduo sólido da prensagem é constituído por fibras e nozes. As fibras são separadas pneumaticamente. As nozes, depois de secas, são quebradas e as cascas separadas das amêndoas, geralmente por sistemas hidropneumáticos. As amêndoas recuperadas são secas e armazenadas para posterior produção do óleo de palmiste e farelo (FONADE, 1979; BERGER, 1983).



- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Recepção e estocagem de cachos | 8. Clarificação do óleo |
| 2. Esterilização | 9. Incineração dos cachos vazios |
| 3. Debulhamento | 10. Tubulação |
| 4. Prensagem | 11. Casa de Força |
| 5. Desfibramento | 12. Instalação elétrica |
| 6. Recuperação de amêndoa | 13. Caldeiras |
| 7. Estocagem do óleo | 14. Suprimento de água |

Figura 4 - Fluxograma de uma instalação de extração de óleo de palma (STORK - AMSTERDAM, 1983)

2.3.2. Refino

O óleo de palma bruto além dos triglicerídios que são componentes predominantes, contém limitada quantidade de compostos que têm um efeito deletério sobre o seu gosto, odor e conservação. Estes devem ser removidos por tratamentos designados pelo termo genérico "refino".

Dentre as principais impurezas a serem removidas no processo temos : ácidos graxos livres, fosfatídios, pigmentos e traços de metais (YOUNG, 1981).

Os ácidos graxos livres e fosfatídeos são indesejáveis porque tornam o óleo sujeito a espumar, a produzir fumaça e precipitar materiais sólidos durante operações de aquecimento.

Metais como cobre e ferro, quando presentes, atuam como catalisadores do processo de oxidação, diminuindo a estabilidade do óleo (SWOBODA, 1985).

A presença de pigmentos carotenóides atribui ao óleo uma coloração vermelha. Não obstante sua ação provitaminica A, tais pigmentos devem ser eliminados na refinação para obtenção de um óleo de cor clara, de melhor aceitação. (JACOBSBERG, 1984).

A refinação química, convencional, envolve as etapas básicas de : condicionamento ácido, desacidificação, branqueamento e desodorização. A desacidificação é geralmente efetuada através da reação entre a soda e os ácidos graxos livres no óleo bruto, seguida da separação dos sabões produzidos por meio de centrifugação ou decantação, obtendo-se, desse modo o óleo neutro (PRITCHARD, 1975; YOUNG, 1981).

Para óleos de elevada acidez, como o óleo de palma, a refinação química convencional não é econômica pelas perdas envolvidas. Isso conduziu ao desenvolvimento de sistemas alternativos de refinação. Um dos mais importantes é a refinação física, onde a reação de neutralização é substituída pela destilação dos ácidos graxos livres.

A refinação física consta basicamente das seguintes etapas :

1. Pré-tratamento :

- . Condicionamento ácido
- . Pré branqueamento e filtração

2. Desacidificação/desodorização

O condicionamento ácido é efetuado com adição de 0,1% de ácido fosfórico concentrado (85%) ou de solução de ácido cítrico (50%), com a finalidade de remover impurezas que não são eliminadas na desodorização, como fosfatídeos e metais. A operação é conduzida a 80C durante 15 - 30 minutos. Segue-se o pré-branqueamento que consta da adição de 0,5 - 2,0% de terra ativada, esta operação é conduzida sob vácuo a 90 - 120C por 30 minutos. Após a filtração, o óleo é deaerado e introduzido no desodorizador. No desodorizador, o óleo é aquecido a 240 - 270C à pressão reduzida (2 - 4 mm Hg absoluto), há injeção direta de vapor (1 - 3% em relação ao óleo), o que torna o processo uma destilação por arraste. São destilados os ácidos graxos livres e os produtos voláteis responsáveis pelo sabor e odor indesejáveis no óleo: cetonas, aldeídos, etc... Concomitantemente, produz-se o "branqueamento térmico" no óleo de palma pela pirólise dos pigmentos carotenóides (ATHANASSIADIS, 1978; AALRUST, 1978; GAVIN, 1977; TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1986).

As Figuras 5 e 6 mostram as etapas de pré-tratamento e desodorização/desacidificação no refino físico do óleo de palma.

O Quadro 15 mostra algumas características do óleo de palma fisicamente refinado.

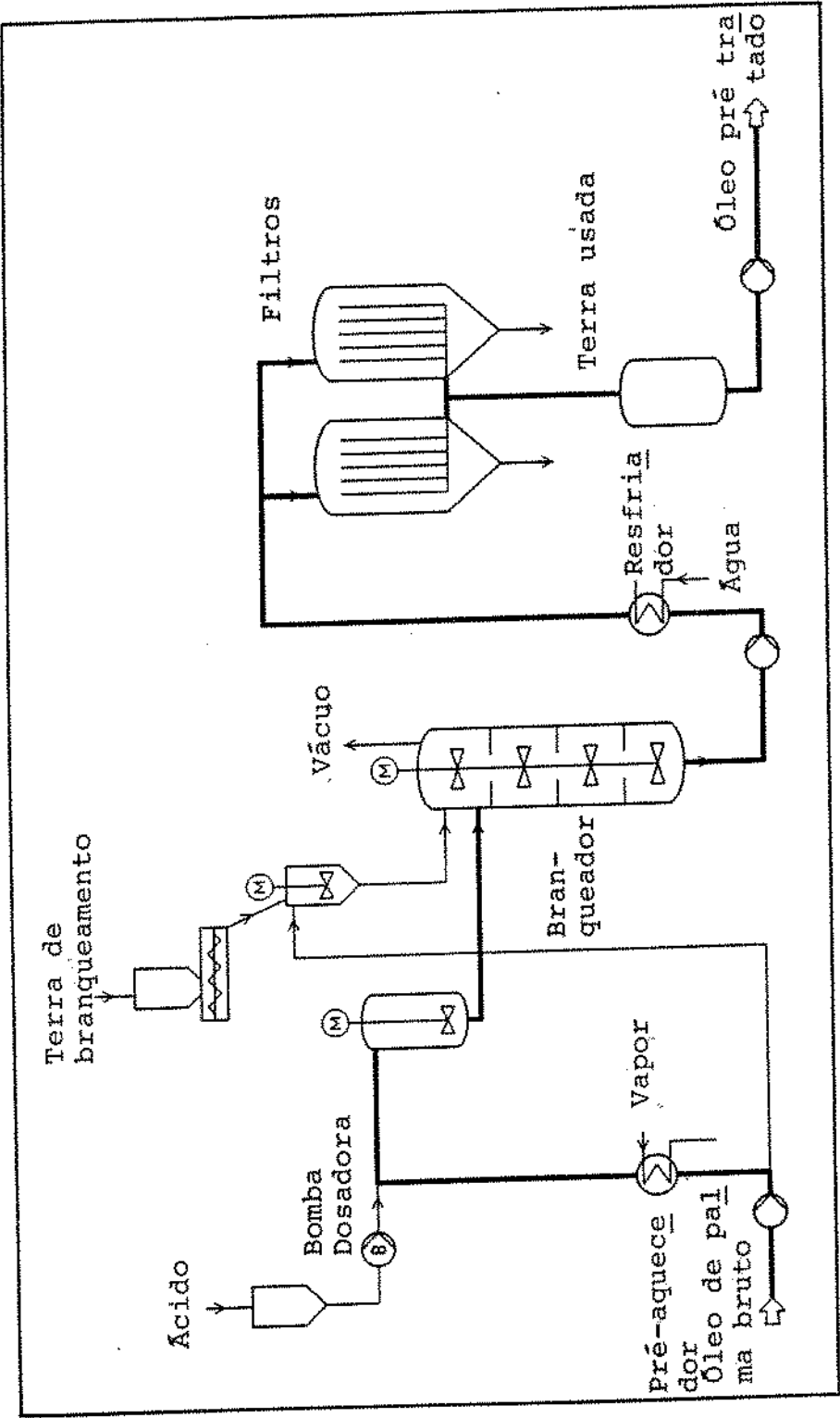


Figura 5 - Esquema de uma instalação de pré-tratamento de óleo de palma (LURGI CHEMIE UND HÜTTECHNIK GmbH, 1982 a)

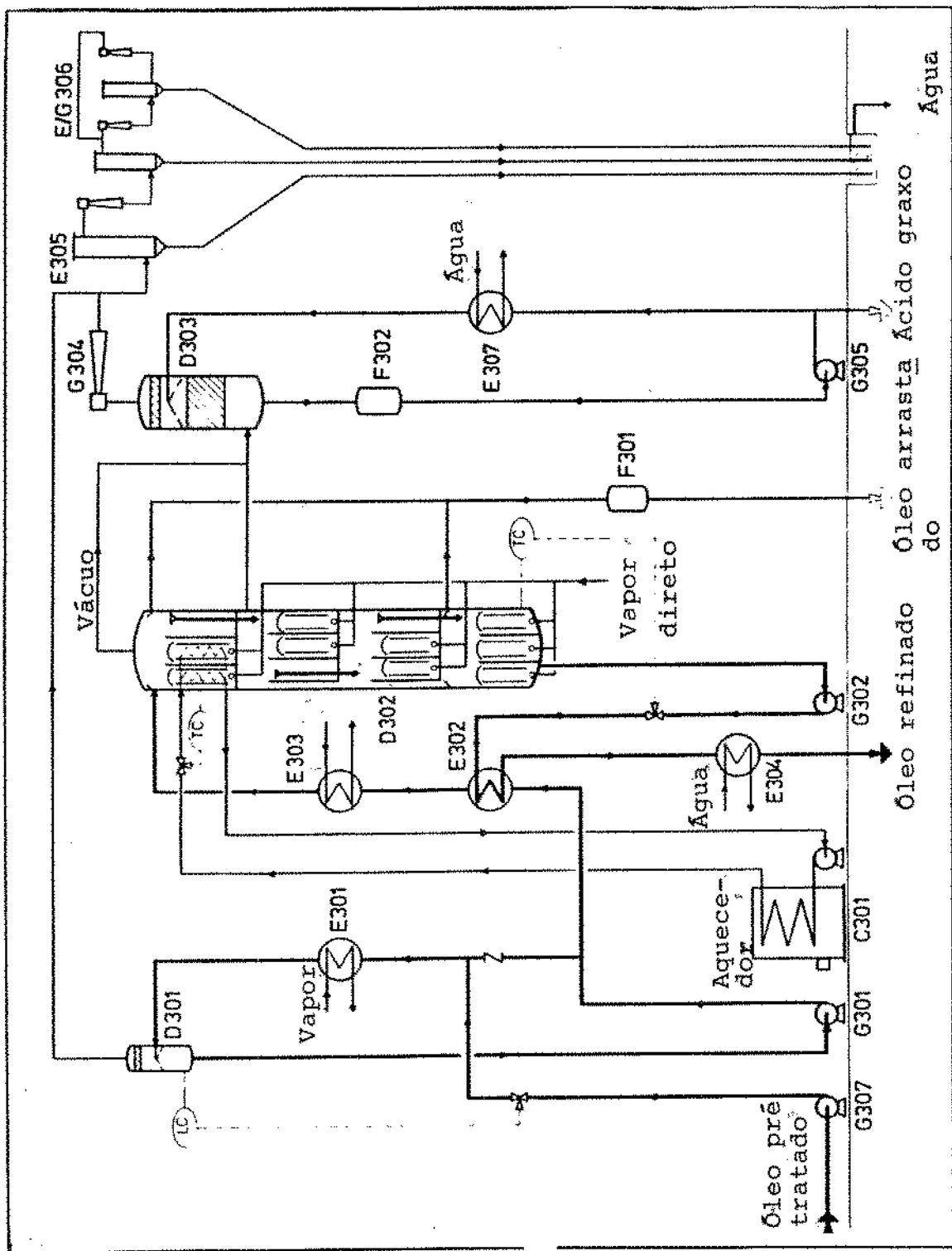


FIGURA 6 - Esquema de uma instalação de desacidificação/desodorização para óleo de palma
(LURGI CHEMIE UND HÜTTENTECHNIK GmbH, 1982 b)

Quadro 15 - Características do óleo de palma fisicamente refinado (TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1986)

Determinações	Resultado
Ácidos graxos livres	0,03 - 0,05%
Conteúdo de fósforo	5 ppm (máx.)
Índice de peróxido	0
Valor total da oxidação (2 ind. perox. + valor de anis.)	1,5 - 2,5 máx.
Cor Lovibond (5 1/4")	2 - 3 vermelho
Sabor e odor	Brando
Carotenóides	Zero

2.3.3. Fracionamento

As aplicações do óleo de palma, seja para fins técnicos ou na área de alimentos, requerem adequadas características físicas e químicas. Assim, um melhor aproveitamento deste óleo é obtido após o seu fracionamento, onde as frações sólidas (estearinas) podem ser utilizadas como substituto de gorduras hidrogenadas e as líquidas (oleínas), pela sua elevada resistência à oxidação são especiais para fritura. Oleínas com índice de iodo mais elevado apresentam características de óleo de mesa, por terem melhor resistência ao frio.

Processos de fracionamento podem fornecer frações específicas, como por exemplo a fração intermediária do óleo de palma, composta principalmente de triglicerídeos simétricos do tipo POP (palmítico-oleico-palmítico), que exibem características físicas similares às da manteiga de cacau (DEFFENSE, 1985).

Entre os tipos de fracionamento desenvolvidos para óleo de palma podemos citar :

- Fracionamento com detergente
- Fracionamento seco
- Fracionamento com solvente
- Fracionamento por gradiente de densidades
- Fracionamento químico por transesterificação

a. Fracionamento a seco

Cristalização

A cristalização é, com certeza, a operação mais delicada de uma planta de fracionamento. Além da variação da composição da matéria prima e das especificações dos produtos (frações oleica e esteárica), os fenômenos de polimorfismo e de intersolubilidade afetam a formação e crescimento dos cristais. Isso leva à necessidade de um contínuo ajuste dos parâmetros de cristalização.

A medição da seletividade de um fracionamento é talvez a forma mais adequada de avaliar a eficiência da operação.

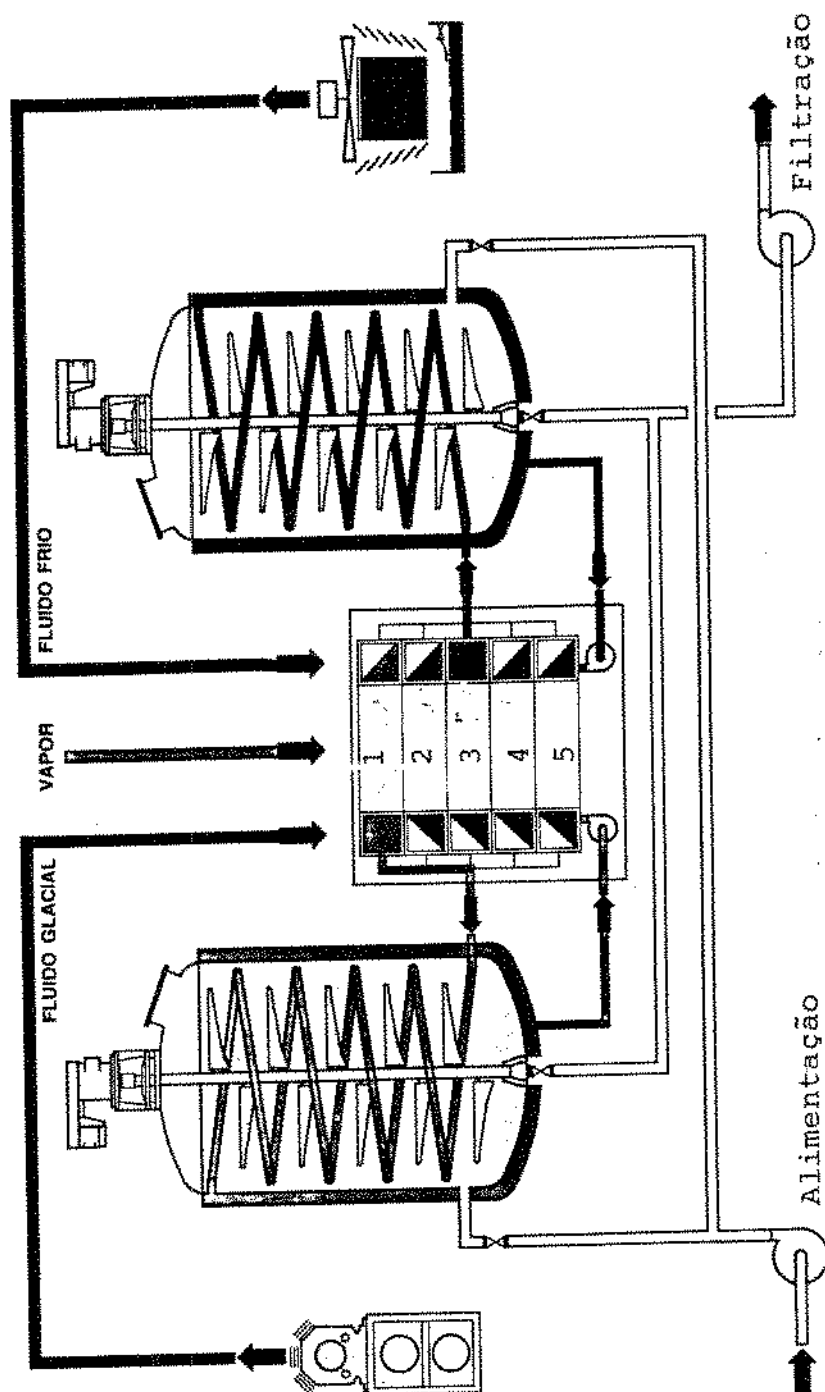
Uma seletividade de 0% representa uma composição igual ao da oleína e da estearina. Uma seletividade de 100% representa uma composição da oleína e da estearina com a diferença máxima da composição (PLONIS, 1989).

Para obter uma boa seletividade na cristalização é necessária uma correta nucleação, crescimento e maturação dos cristais. É prática comum para se obter uma cristalização com boa seletividade : a) fundir a gordura antes de submetê-la à cristalização, com a finalidade de eliminar qualquer cristal residual; b) o resfriamento deve ser gradual. A curva de resfriamento depende tanto do equipamento como do produto final requerido (TAYLOR, 1976). A diferença de temperatura entre o óleo e a água de resfriamento varia entre 2 - 10°C e a superfície específica de resfriamento de 3 - 10 m²/t (DE SMET Belgium, 1989; OILTEK, S.B., 1991, S.A. FRACTIONNEMENT TIRTIAX, 1989).

Um interessante trabalho sobre o efeito do gradiente de resfriamento e agitação durante a cristalização foi feito por TAYLOR (1976).

A influência da nucleação na cristalização de óleo de palma é descrita por RAPPARD & PLONIS (1985).

A seção de cristalização de uma planta de fracionamento é mostrada na Figura 7.



1. Aquecimento
2. Esfriamento rápido
3. Cristalização
4. Esfriamento final
5. Filtração

Figura 7 - Seção de cristalização de uma planta de fracionamento a seco (S.A. FRACTIONNEMENT TIRIAUX, 1989)

Filtração

A operação final do fracionamento é a filtração. Os filtros mais comuns usados no fracionamento do óleo de palma são os filtros de tambor rotativo, filtro de banda e filtro prensa com membrana. Os dois primeiros operam sob vácuo e a pressão diferencial (ΔP) varia com o tipo e consistência dos cristais filtrados. No fracionamento de óleo de palma os filtros a vácuo operam com ΔP de 200 - 300 mbar, enquanto que no fracionamento de oleína de palma são usados ΔP de 100 - 200 mbar (MICHALSKI, 1984).

O filtro de banda mais comumente usado em fracionamento é o "Florentino", construído pela FRACTIONNEMENT TIRTIAUX. Nesse filtro, o suporte de filtração é uma banda perfurada de aço inox. (DEFFENSE, 1989). A operação deste filtro pode ser facilmente entendida no diagrama mostrado na figura 8.

O óleo parcialmente cristalizado é derramado sobre a banda que se desliza sobre um tambor sob vácuo. Os cristais fluem livremente sobre esta área e depois de secos formam uma torta (estearina) uniforme de espessura de 5 - 30 mm. A estearina é raspada da banda, fundida com aquecimento indireto com vapor e bombeada para os tanques de estocagem.

Em filtros de tambor, o tambor gira em torno de um eixo horizontal fixo ou estacionário e a filtração ocorre de forma oposta à força gravitacional. A vantagem deste filtro em comparação ao filtro de banda é a utilização da maior área filtrante (75 - 90%), enquanto que a de banda usa apenas 50%.

A grande diferença de densidades entre as fases sólida e líquida do óleo parcialmente cristalizado favorece a formação da torta (MICHALSKI, 1984).

Os filtros de tambor no fracionamento seco giram a 1-4 rpm e são regulados de acordo com a concentração de cristais em suspensão e a espessura da torta. A Figura 9 mostra um filtro de tambor.

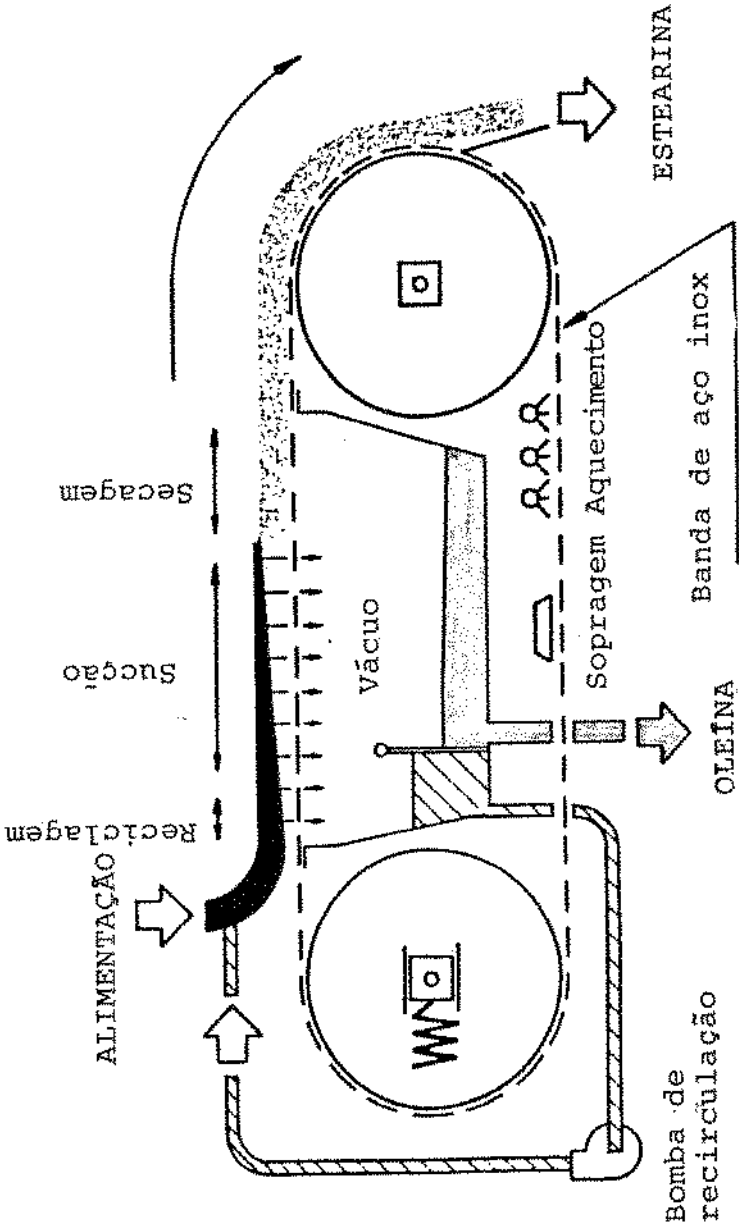


Figura 8 - Filtro de banda "Florentino" usado no fracionamento de óleo de palma
(S.A. FRACTIONNEMENT TIRTAUX, 1989)

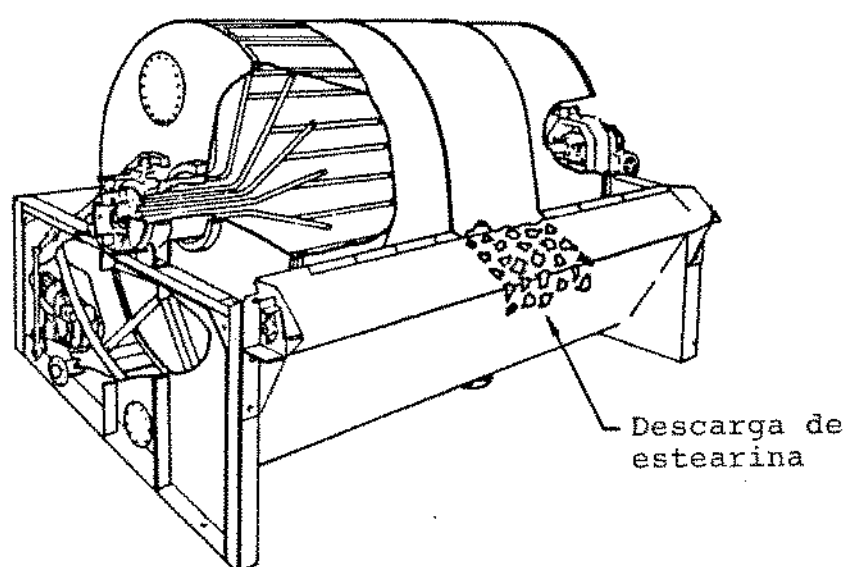


Figura 9 - Filtro de tambor rotativo (AMAFILTER B.V., 1986)

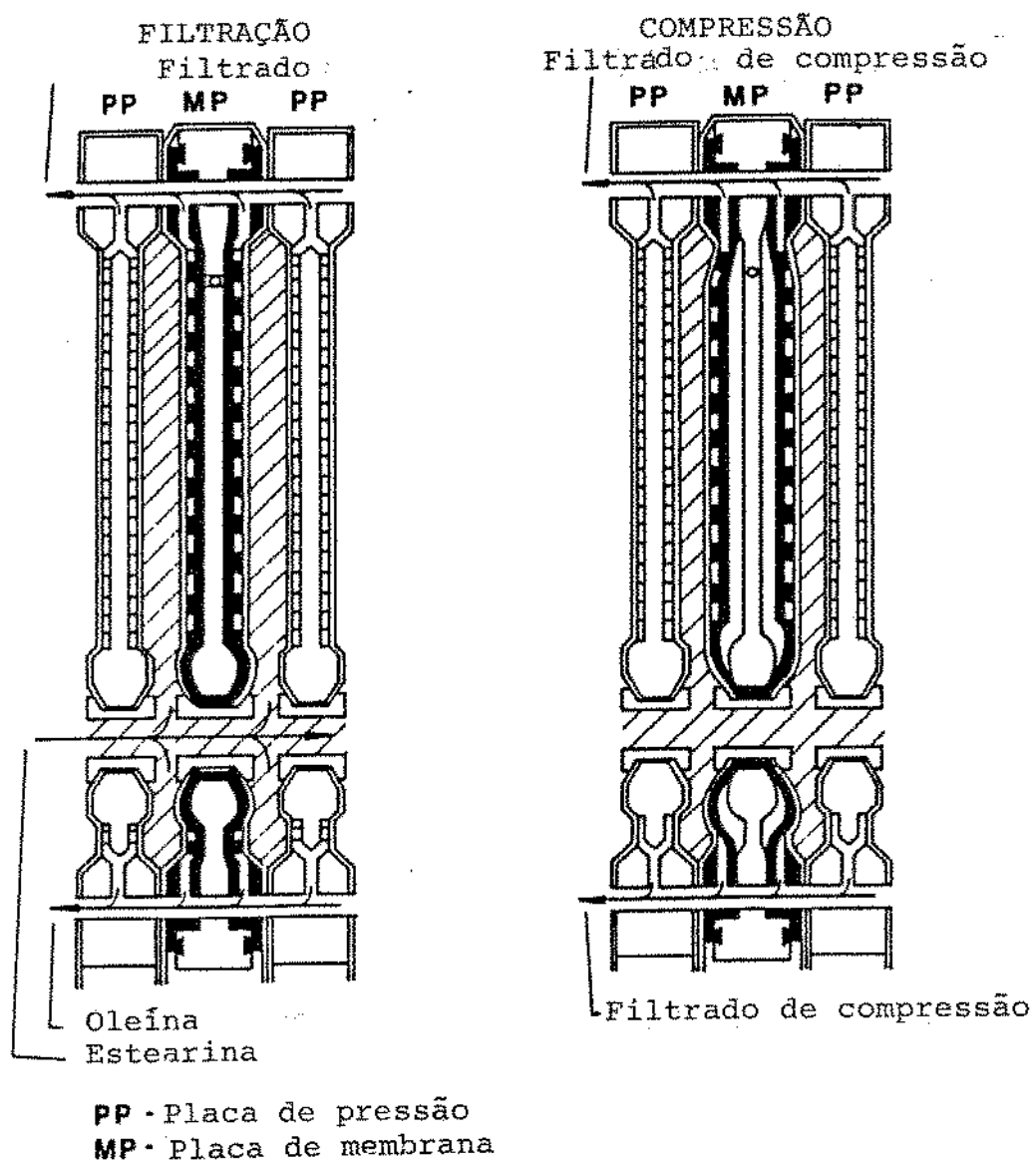


Figura 10 - Corte seccional de um filtro prensa com membrana
(HOESCH MASCHINENBAU + GIESSEREI, 1985)

Os filtros prensa com membrana são comumente usados na indústria de açúcar e têm sido recentemente introduzidos no fracionamento de óleo e gordura com muito sucesso, principalmente do óleo de palma (PLONIS, 1985).

Em razão da dupla prensagem exercida no mesmo filtro, é produzida uma torta (estearina) mais seca, ou seja com menor oleína retida entre os cristais. A primeira prensagem é feita como em filtro prensa convencional e a segunda com uma membrana flexível que exerce pressão estática na torta (HOESCH MASCHINENBAU + GIESSEREI, 1985, TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1990). O sistema operacional deste filtro pode ser claramente entendido no corte seccional da câmara do filtro na Figura 10.

A ilustração da esquerda mostra o volume da torta do filtro dentro da câmara de enchimento. A ilustração da direita mostra a membrana e a tela do filtro sendo forçada contra o lado oposto da câmara, apertando a torta. A compressão da membrana é realizada com ar comprimido.

No caso específico do fracionamento simples do óleo de palma (produção de duas frações) são obtidos grandes rendimentos da fração oleica.

As oleínas obtidas seja com filtro de banda, filtro de tambor ou filtro de membrana não diferem significativamente quanto às suas características físicas e químicas. Por outro lado, as estearinas diferem entre si em razão da quantidade de oleína ocluída entre os cristais (PLONIS, 1985; TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1989).

b. Fracionamento com detergente

No fracionamento do óleo de palma com detergente, a cristalização é feita em presença de solução aquosa de detergente (lauril sulfato de sódio) e um eletrólito (sulfato de magnésio).

A solução de detergente lava os cristais de gordura, que se deslocam para a fase aquosa. Dessa forma, a oleína ocluída entre os cristais é removida (ALFA LAVAL, 1980; BRAAE, 1976; HARALDSON, 1979; KREULEN, 1976; SEUGE & VINCONNEAU, 1975; WESTFALIA SEPARATOR, 1983; TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1987).

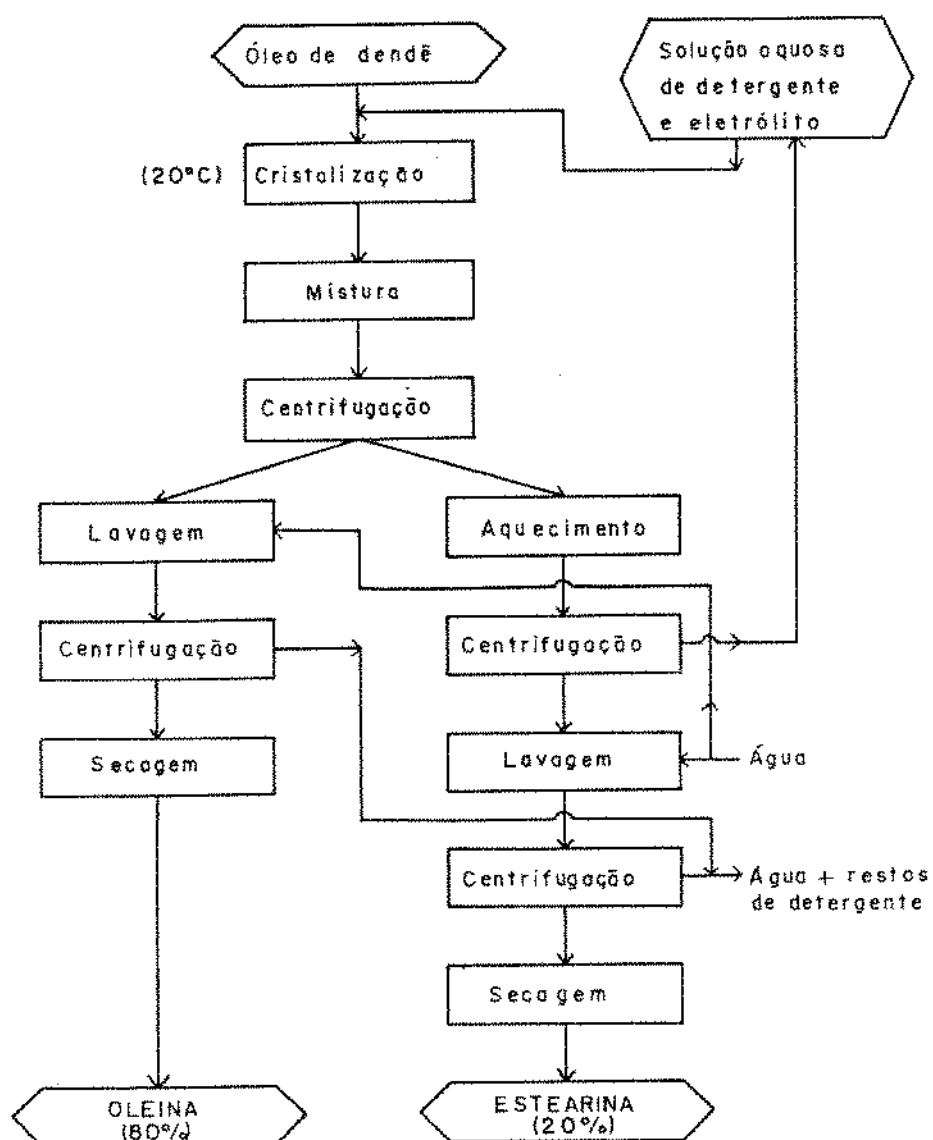


Figura 11 - Fluxograma do processo de fracionamento com detergente (TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1987).

Mesmo com uma área menor de resfriamento (cerca 1 m²/ton) o tempo de cristalização para o fracionamento com detergente é menor que o usado no fracionamento seco. Isso é conseguido resfriando a carga com uma grande diferença de temperatura do óleo/água de resfriamento (> 10°C).

O rápido resfriamento nesse processo deve-se ao fato de não haver um requerimento rígido da qualidade dos cristais. Embora se saiba que cristais α não são facilmente lavados e separados (BRAAE, 1976). Cristais muito pequenos podem reduzir a eficiência de separação, já que podem causar acréscimo de oleína emulsificada (GLASSNER et alii, 1984).

Industrialmente, o óleo parcialmente cristalizado/solução aquosa de detergente alimenta uma centrífuga, onde são separados em duas frações: a fase leve (oleína) e a fase pesada, que é uma suspensão de cristais (estearina) na solução aquosa. A estearina é fundida e novamente centrifugada para separar a solução de detergente que recicla no processo. As frações são lavadas para remover o resto de detergente. A água de lavagem é usualmente separada por centrifugação.

Entre as desvantagens deste processo estão: o alto investimento em relação ao grande número de centrífugas utilizadas; os custos operacionais por usar aditivos e por gerar efluentes. Porém, o fracionamento com detergente pode ter aplicação econômica no fracionamento de ácidos graxos (PLONIS et alii, 1989) e óleos de elevado teor de ácidos graxos livres (TRUJILLO-QUIJANO, 1988b,c). A Figura 11 mostra o fluxograma do processo de fracionamento com detergente.

c. Fracionamento químico por transesterificação

Neste processo os ácidos graxos são reorganizados entre as moléculas de glicerídeos para produzir frações líquida compostas principalmente de glicerídeos tri-insaturados e frações sólidas compostas de triglicerídeos trisaturados (KOSLOWSKY, 1972, 1974).

O princípio desta tecnologia está na Figura 12.

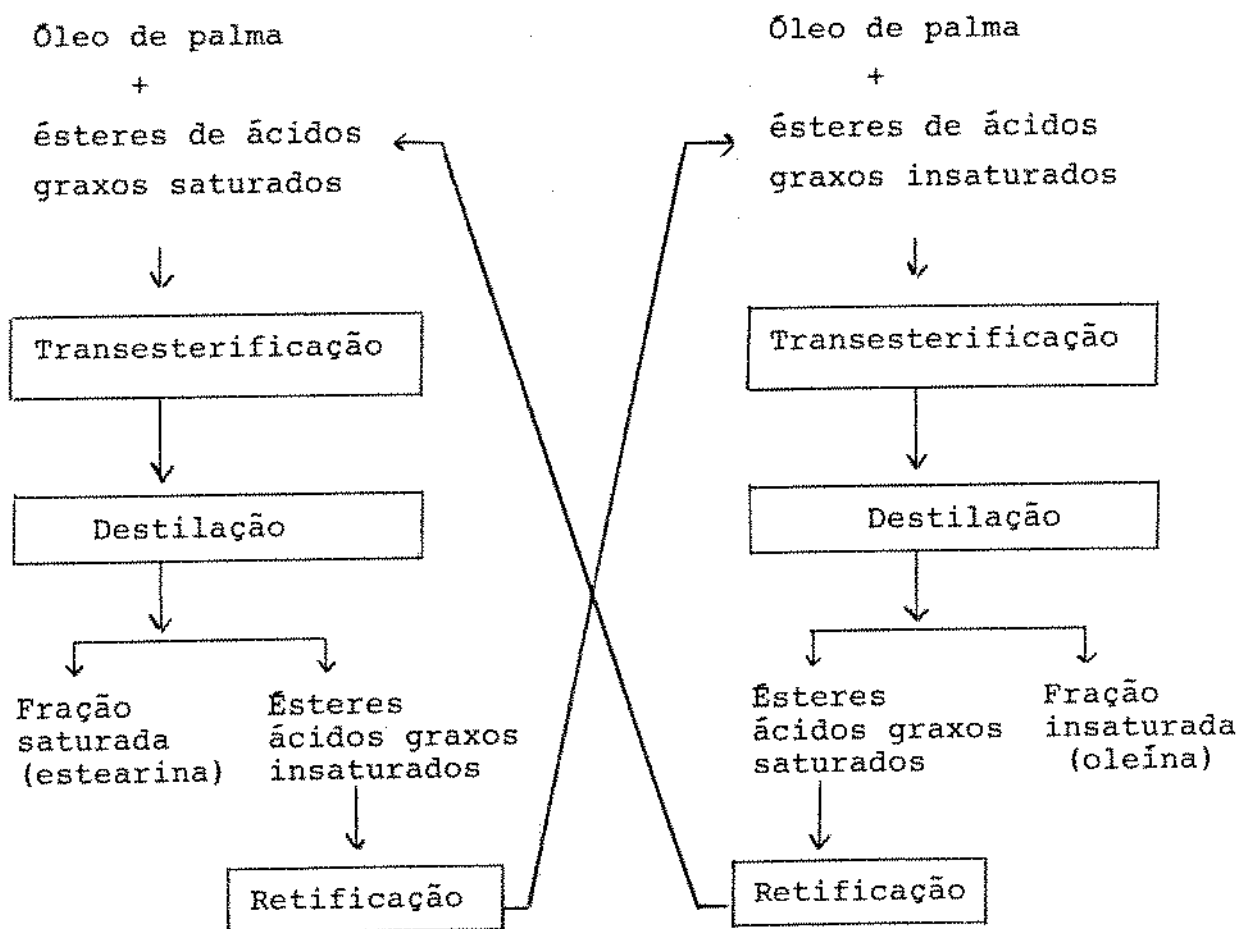


Figura 12 - Fluxograma do método de fracionamento de óleo de palma por transesterificação.

Os ácidos graxos são redistribuídos entre duas cargas de óleo com ésteres de ácidos graxos. Uma carga com ésteres de ácidos graxos insaturados (primeira transesterificação), sendo enriquecida com ácidos insaturados. Por outro lado, a segunda carga reage com ésteres de ácidos graxos saturados (segunda transesterificação) onde os glicerídeos se enriquecem com ácidos graxos saturados. Em ambas transesterificações são obtidas misturas de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados, os quais são fracionados por destilação a vácuo. Os ésteres saturados obtidos na primeira transesterificação alimenta a segunda e os ésteres insaturados obtidos na segunda transesterificação são transferidos para a primeira (KOSLOWSKY, 1972, 1974).

O Quadro 16 mostra a composição em ácidos graxos de frações de óleo de palma obtida por este processo.

Quadro 16 - Composição (%) em ácidos graxos de óleo de palma e frações obtidas por fracionamento químico por trases-terificação (KOSLOWSKY, 1974).

Ácidos Graxos	Óleo de palma	Fração Sólida	Fração Líq.
C _{14:0}	1,2	1,2	tr
C _{16:0}	44,8	91,3	12,7
C _{18:0}	2,6	2,3	6,4
C _{18:1}	40,7	4,4	66,2
C _{18:2}	10,7	0,8	13,7
Índice de iodo	53	5,1	80

d. Fracionamento por gradiente de densidades

O fracionamento por gradiente de densidades tem sido usado no fracionamento de espécimes bioquímicas. Os gradientes mais usados são soluções aquosas de açúcares ou sais inorgânicos (THACH & NEWBURGER, 1972).

Para o fracionamento de óleo de palma vários gradientes foram testados (ex. misturas de glicerina-isopropanol, água-isopropanol, propileno-glicol-etanol, etc.).

Neste processo, o óleo de palma parcialmente cristalizado é misturado com a solução gradiente e seguidamente centrifugado. Devido às diferenças de densidades, a oleína e estearina são facilmente separadas (ONG & CHUAH, 1978).

Este sistema tem sido testado apenas a nível de laboratório e planta piloto.

A adição de bases na solução gradiente tem sido proposta para a simultânea desacidificação e fracionamento do óleo de palma (ONG & BOEY, 1978).

e. Fracionamento com solvente

O fracionamento com hexana tem sido usado para o fracionamento de óleo de palma. Com o desenvolvimento do fracionamneto seco, este sistema foi abandonado, devido principalmente aos altos custos operacionais, sem desconsiderar as implicações do uso de solventes em instalações industriais (PLONIS, 1989; TRUJILLO-QUIJANO et alii (1989).

BERNARDINI & BERNARDINI (1968, 1975) decrevem o fracionamneto de óleo de palma com hexana. Neste processo, a cristalização/filtração é favorecida pela redução de viscosidade. A baixa polaridade da hexana implica no uso de baixas temperaturas para saturar a solução óleo-solvente, e portanto induzir a cristalização. O uso de hexana na lavagem de gordura cristalizada não é conveniente em razão da elevada solubilidade da gordura nesse solvente (PLONIS, 1989).

A produção de frações específicas do óleo de palma, como a fração rica em triglicerídeos simétricos de tipo POP (palmitico-oleico-palmitico) é possível com o uso de solventes seletivos como : acetona, álcool isopropílico, nitropropano, triclorotrifluoretano, etc.

O uso de isopropanol no fracionamento de óleo de palma é descrito por KOSLOWSKY, (1972, 1973, 1975). A cristalização neste processo é feita em um ou dois estágios e a separação dos cristais é feita por decantação.

O uso de acetona como solvente promove uma β - cristalização. Os cristais são formados rapidamente após atingir a supersaturação da solução, a mesma que pode ser acelerada, semeando cristais. Os cristais em processos de fracionamento com acetona podem ser facilmente la-

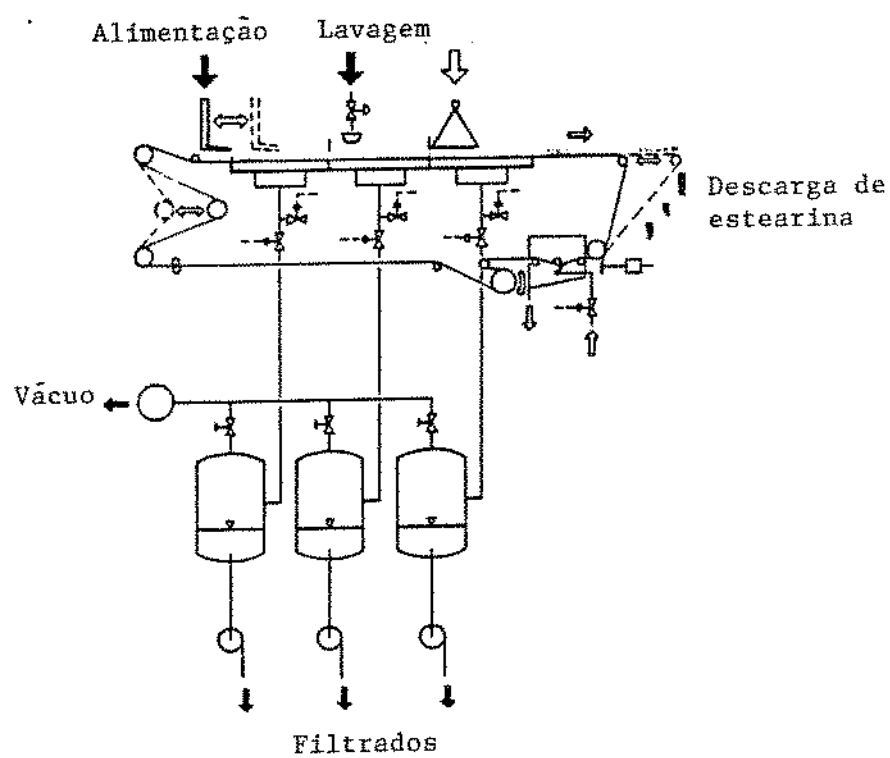


Figura 13 - Filtro de Banda usado no fracionamento com acetona (BHS - VERFAHRENSTECHNICK, 1988)

vados no mesmo filtro. A Figura 13 mostra esquema de filtro de banda conveniente, usado neste processo. É também comum o uso de filtros de tambor rotativo. Para facilitar a lavagem de cristais em ambos os filtros, a rotação é regulada para obter uma espessura de torta preferivelmente não maior que 2 cm (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1990). Processos usando acetona são descritos por RAPPARD & PLONIS, 1979; BAKER & WEITZEL, 1985.

O uso de triclorotrifluoretano é descrito por KLEIN & LACOME, 1981.

f. Fracionamento de óleo de palma interesterificado

A combinação da interesterificação com o fracionamento é uma prática usual para produzir oleínas resistentes ao frio. BABIN (1974) descreve a combinação da interesterificação dirigida e casual com o fracionamento com detergente. LAGO (1985) estudou o uso de alcóxidos de sódio, sódio metálico e liga sódio-potássio como catalisadores da interesterificação dirigida, combinando o fracionamento do óleo interesterificado em solução de éter de petróleo. KLEIN & LACOME (1981) descreve o uso de metilato de sódio na interesterificação dirigida do óleo de palma e fracionamento em solução com triclorotrifluoretano.

g. Considerações econômicas sobre o fracionamento do óleo de palma

Uma avaliação técnica-econômica sobre o fracionamento do óleo de palma foi feita por TRUJILLO-QUIJANO et alii (1988). Foram comparados os processos de fracionamento a seco com detergente, usando filtro a vácuo e filtro prensa com membrana e processo com solvente (hexana), visando apenas a produção de duas frações. As estimativas foram baseadas numa instalação com capacidade de 100 ton/dia, operando 300 dias por ano. Foi também assumido um valor da fração oleica sendo 25% maior que óleo de palma refinado (300 US\$/ton) e a estearina tendo o mesmo valor que do óleo de palma.

Os investimentos fixos, custos diretos e indiretos de produção, estimativa da receita total e lucro bruto são apresentados nos Quadros 17, 18 e 19, respectivamente.

Os pontos de equilíbrio para as instalações de fracionamento em diversos processos estão mostrados nas Figuras 14 - 17.

Nos processos comparados, a maior parcela do investimento total é dada pelo capital circulante, sendo o investimento fixo menor para os processos de fracionamento seco.

. QUADRO 17 - Investimento fixo total em instalações de fracionamento de óleo de palma, capacidade de 100 ton/dia - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

Item	Método de Fracionamento				
	Seco (a)		c/ deter- gente (b)	c/ solvente (c)	U.S.\$
	c/ filtro rotativo a vácuo	c/ filtro prensa com membrana			
	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$
1) Custos dos equipa- mentos	481.000	584.000	905.300		800.000
2) Transporte maríti- mo incluindo segú- ros e frete	72.200	87.600	135.800		120.000
3) Instalação dos equipamentos	144.300	175.200	271.600		240.000
4) Obras civis	86.600	86.600	86.600		86.600
5) Serviços	120.000	120.000	120.000		120.000
6) Imprevistos	90.900	105.600	151.700		136.400
TOTAL	995.000	1.159.000	1.671.000		1.503.000

(a) Preço F.O.B. Bélgica
 (b) Preço F.O.B. Alemanha
 (c) Preço F.O.B. Itália

OBS.: Não estão incluídas as taxas consulares aduaneiras ou cambiais.

QUADRO 18 - Custos diretos e indiretos de produção para fracionamento de óleo de palma, capacidade 100 ton/dia - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

Item	Método de Fracionamento				
	Seco			c/ deter- gente	c/ solvente
	c/filtro rotativo a vácuo	c/ filtro prensa com membrana			
	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$
Custo indireto/ano	486.000	535.200	688.800	638.400	
Custo indireto/ton	16,2	17,8	23,0	21,3	
Custo direto/ano*	165.000	135.000	339.000	1.089.000	
Custo direto/ton*	5,5	4,5	11,3	36,3	

* Não está incluído o valor do óleo processado (U.S.\$ 9.000.000/ano).

• QUADRO 19 - Estimativa da receita total e do lucro bruto para uma produção de 100 ton/dia, 30.000 ton/ano - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

Método de Fracionamento					
Item	Seco			c/ deter- gente	c/ solvente
	c/ filtro rotativo a vácuo	c/ filtro prensa com membrana			
	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$	U.S.\$
Receita total anual	10.494.000	10.755.000	10.800.000	10.800.000	
Custo total anual	9.651.000	9.670.000	10.028.000	10.727.000	
Lucro bruto anual	843.000	1.085.000	772.000	73.000	
Lucro bruto/ton	28,1	36,2	25,7	2,4	

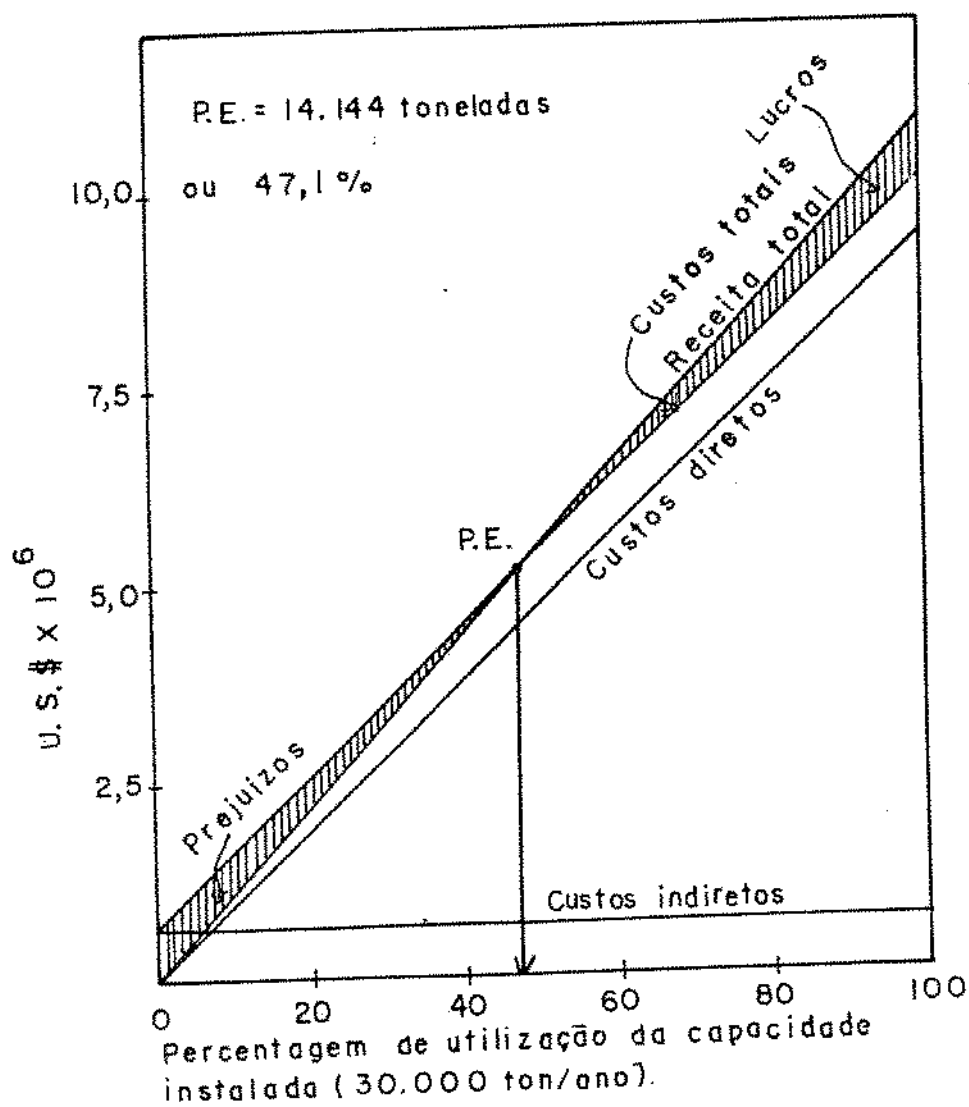


FIGURA 14- Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento com detergente... - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

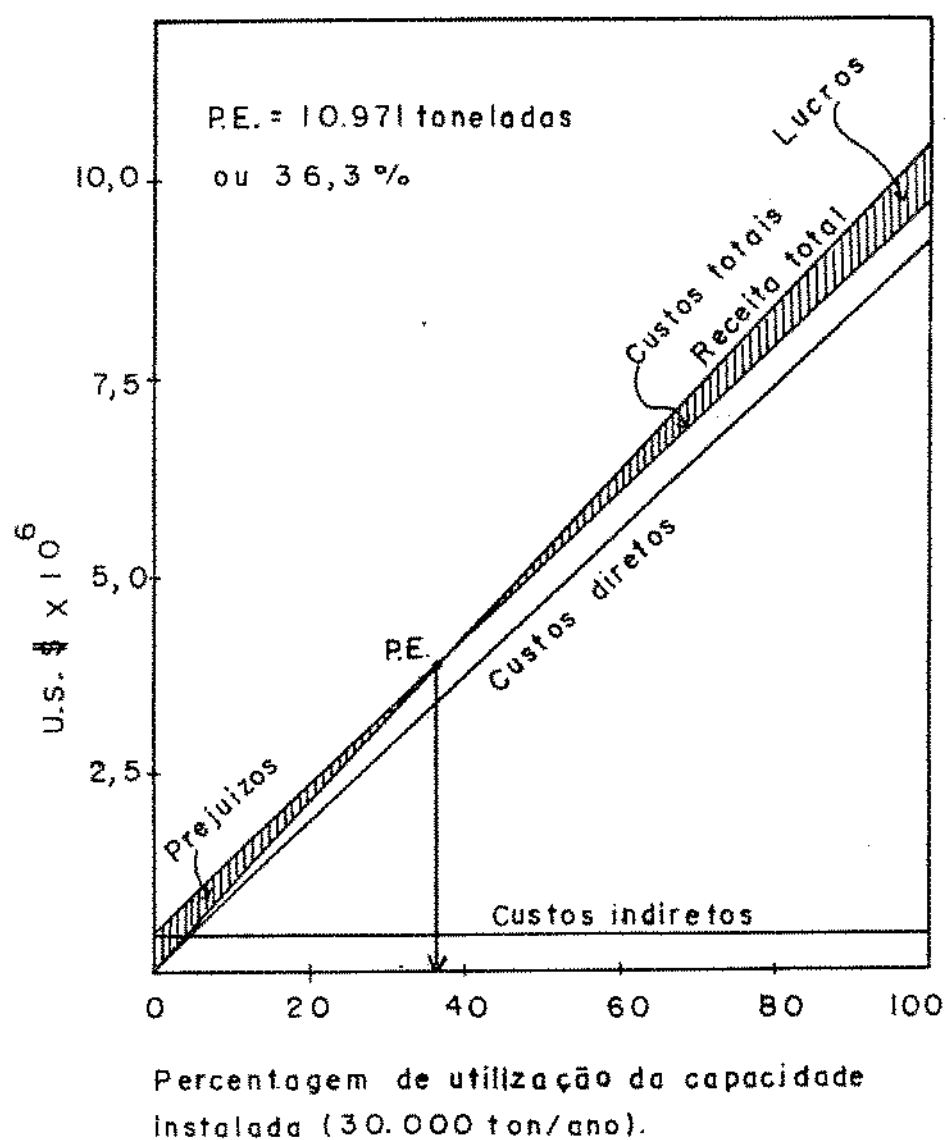


FIGURA 15 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento seco com filtro rotativo a vácuo - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

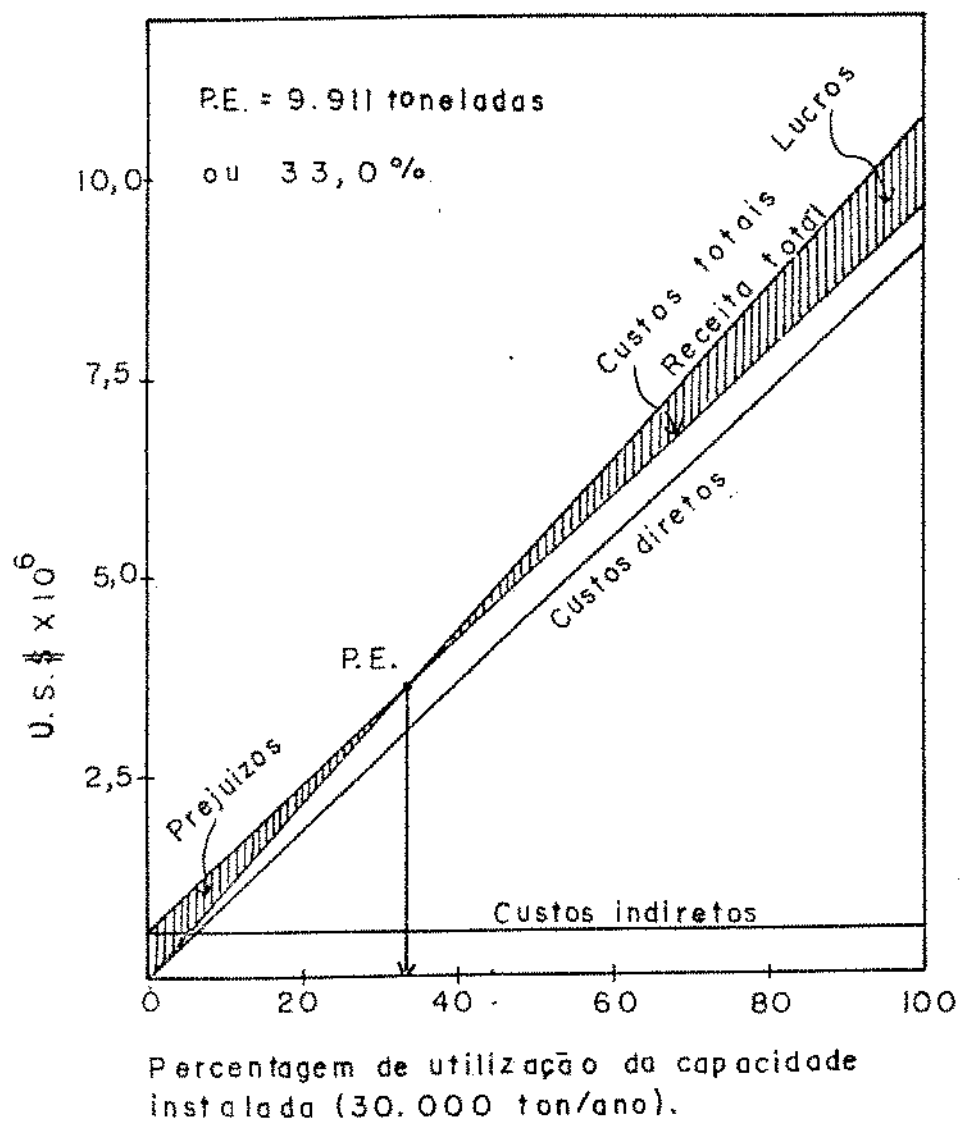


FIGURA 16 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento se co com filtro prensa com membrana - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

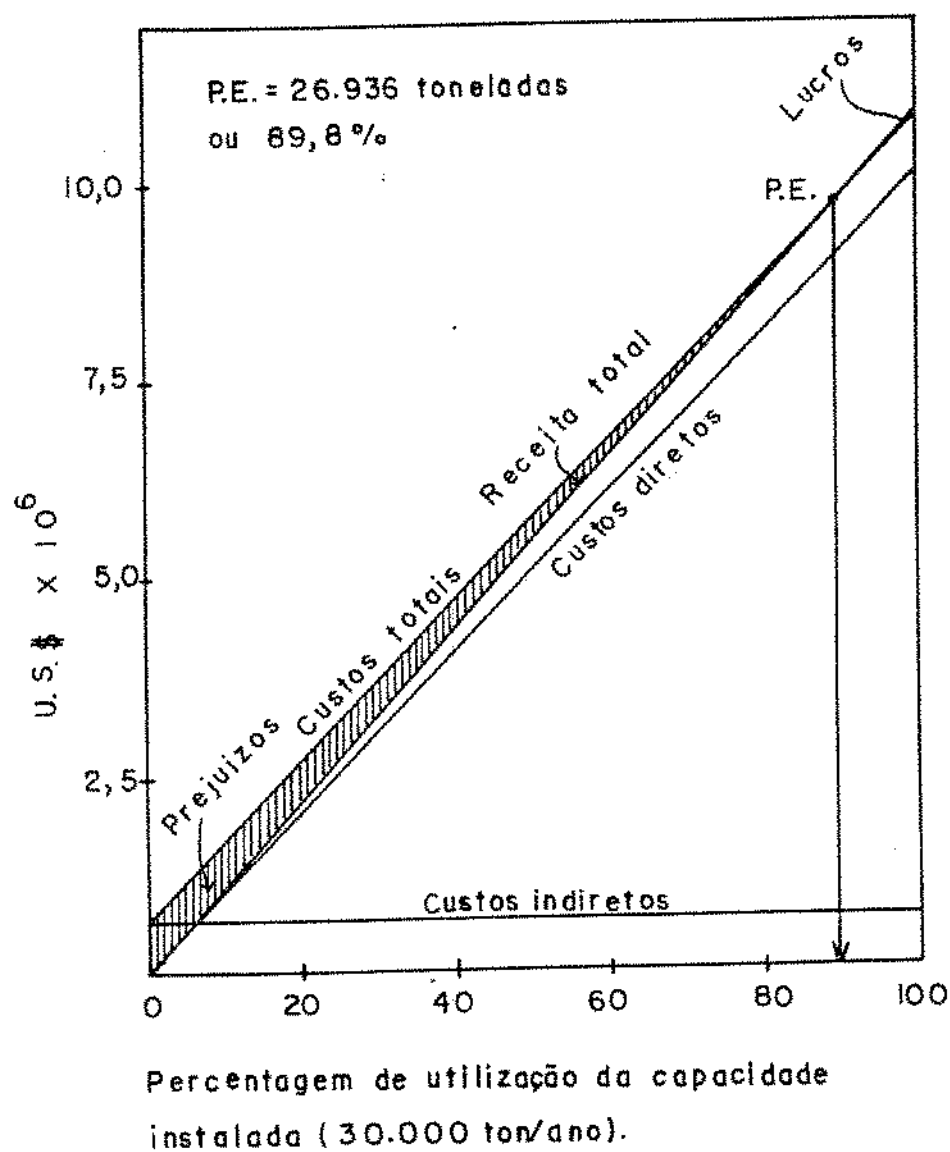


FIGURA 17 - Ponto de equilíbrio para uma instalação de fracionamento com hexana - (TRUJILLO-QUIJANO et alii, 1988).

É totalmente dominante a influência do custo da matéria prima frente aos custos diretos e indiretos.

Os custos financeiros representam a maior parcela dos custos indiretos de produção.

Os índices de avaliação econômica utilizados indicam que o processo de fracionamento seco com filtro prensa com membrana é o processo mais rentável para o fracionamento de óleo de palma.

Como a maior parcela do investimento total é dada pelo capital circulante, uma indústria de fracionamento associada à refinação seria ainda mais rentável, já que nesse caso o capital circulante seria partilhado com a refinação.

O estudo econômico do fracionamento por gradiente de densidades e fracionamento químico por transesterificação não foi realizado por não ter aplicação industrial. O fracionamento com solventes seletivos (acetona), mesmo sendo utilizado por algumas indústrias, não foi incluído neste estudo, pois visa a produção de frações específicas.

2.3.4. Produção de extratos de carotenóides a partir do óleo de palma

Metodologias propostas

a) Por saponificação

Os processos de extração dos carotenóides do óleo de palma por saponificação, consistem basicamente em saponificar o óleo com hidróxido de sódio ou potássio e extrair a fração insaponificável dos sabões com solvente apropriado. O teor de carotenóides na matéria insaponificável varia em torno de 20% (MELLIER & SERVANT, 1954).

Diferentes métodos de saponificação e extração da fração insaponificável são propostos, tais como a secagem do sabão por atomização (UNGNADE & RICHARDS, 1936); secagem por adição de agentes desidratadores (CROSS, 1936); saponificação e secagem a vácuo (TABOR et alii, 1949); saponificação com solução alcoólica concentrada (VERMEULEN, 1939) e extração dos pigmentos de sabão com solventes clorados (LE CAROTÈNE FRANÇAIS S/A, 1954).

b) Por adsorção

O emprego de adsorventes como alumina, terras de branqueamento, carvão aditivado, carbonato de cálcio e óxido de magnésio foi proposto por KAUFMANN (1940) para recuperar os pigmentos carotenóides do óleo de palma. Este autor sugere, preferivelmente, o uso de terra de branqueamento em proporções de 5:1 (terra:óleo, p/p). Nesse processo a adsorção é conduzida em miscela óleo-dissulfeto de carbono e os pigmentos eluídos com acetona. Após a destilação do solvente, é obtido um extrato concentrado em carotenóides.

O carvão ativado, tratado previamente com gás inerte (CO , CO_2 ou N_2) na temperatura de 400 - 500 C, alternativamente, tratado com substâncias redutoras (hidroquinona) para evitar a oxidação dos pigmentos, foi proposto por LEVER BROTHERS & UNILEVER LIMITED (1953) como meio de adsorção dos carotenóides.

ONG & PENG (1980) sugerem o tratamento do carvão com antioxidantes, preferivelmente o α -tocoferol e ajuste do carvão a um pH em torno de 10,8, já que, segundo estes autores, a recuperação destes pigmentos a um pH alcalino é mais eficiente.

TRUJILLO-QUIJANO (1988d), ESTEVES & TRUJILLO, (1988), TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES (1988a, 1988b) e TRUJILLO-QUIJANO *et alii* (1990), descrevem processos para produção de carotenóides a partir do óleo de palma por processo de adsorção usando carvão ativado. Extratos contendo 5.000-10.800 ppm de carotenóides foram obtidos com valores de pro-vitamina A variando de 700.000 - 1.400.000 U.I./100g.

A recuperação dos carotenóides do óleo de palma durante a etapa de branqueamento da refinação química é proposta por YOSHIOKA *et alii* (1976), onde após a filtração, as terras são lavadas com solvente apolar (hexana) e os pigmentos eluídos com uma mistura de éter etílico-acetona (1:1). Após a remoção do solvente é obtido um extrato de pigmentos.

Segundo TRUJILLO-QUIJANO et alii (1990) o processo sugerido por YOSHIOKA et alii (1976) não produz extratos de carotenóides, já que a terra ácida ativada destrói os pigmentos.

c. Por transesterificação

Os processos de extração por transesterificação constam basicamente da reação do óleo neutro com álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol) em presença de catalisador alcalino. Os ésteres formados são lavados e destilados à pressão reduzida, separando-se, desse modo, a fração insaponificável, cuja concentração em carotenos totais alcança 6 - 7%.

Vários processos patenteados diferem apenas pelo método de destilação. Na destilação fracionada dos ésteres proposta por TRENT (1947), os carotenóides são separados a temperaturas que variam entre 185 - 250 C. No processo descrito por ECKEY (1949) é utilizado um destilador em batelada e a temperatura é aumentada gradualmente até 140C, sendo requeridos longos tempos de destilação (5 - 10 h). O emprego da destilação molecular é proposto por SERVANT & ARGOUD (1955) e BLAIZOT (1956), o alto vácuo alcançado (10^{-3} - 10^{-4} mm de Hg de pressão abs.) permite destilar os ésteres a temperaturas mais baixas (100 C).

O processo "Granimar" descrito por LONCIN (1975) é um melhoramento dos métodos anteriormente descritos. Em primeiro lugar os ácidos graxos livres são esterificados com álcool (metanol ou etanol) ácido, procedendo logo a transesterificação em presença de catalisador alcalino em excesso. Após a separação da fase aquosa, os ésteres são lavados e destilados à pressão reduzida, recuperando os pigmentos. Os ésteres são reesterificados com o glicerol recuperado. Os triglicerídeos obtidos são lavados e desodorizados, obtendo-se um óleo refinado e interesterificado.

d. Por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido dos pigmentos carotenóides do óleo de palma não é simples, devido à pouca diferença de polaridade existente entre os triglicerídeos e carotenóides (JACOBBERG, 1984).

Uma fração concentrada de carotenóides pode ser obtida do óleo de palma, tratando-o com furfural. As proporções mais adequadas de óleo /furfural encontram-se em torno de 1:15 - 1:20 (p/p). A pouca solubilidade dos glicerídeos saturados e monoinsaturados permite separar uma fração de glicerídeos mais insaturados junto com a maior parte dos pigmentos. Consegue-se neste processo aumentar até 3 vezes o teor de caroteno no extrato (MELLIER & SERVANT, 1954).

e. Por extração super crítica

Antigamente os processos de extração super crítica que empregaram propano foram utilizados na recuperação de vitaminas de alguns óleos e gorduras (VAN ORDEN, 1946 ; PASSINO, 1947).

Outros solventes como metano, etano, butano, amoníaco e diclorodifluoro-metano podem também ser usados. Por razões de miscibilidade com as gorduras a baixas temperaturas, o propano é o mais indicado neste processo.

Para concentrar os carotenóides do óleo de palma, altas relações de óleo:propano são requeridas (1:30 - 1:100, m/m) neste processo. O teor do pigmento no extrato alcança até 2 vezes o teor inicial e o rendimento de extração gira em torno de 14% (LARNER, 1947; 1949; PAQUOT, 1951; MELLIER & SERVANT, 1954).

f. Por destilação molecular

O uso de destilação molecular para a recuperação de vitaminas de óleos e gorduras é discutido por RAOUL & MEUNIER (1950). A separação se produz por simples evaporação de uma mistura aquecida sob alto vácuo (10^{-3} a 10^{-4} mm de Hg de pressão abs.). As moléculas separadas são recolhidas num condensador situado a curta distância da superfície de evaporação. Atualmente as vitaminas A, E e esteróis

de diversos óleos e gorduras são industrialmente concentrados desta forma.

O uso da destilação molecular para recuperar os carotenóides do óleo de palma foi proposto pela DISTILLATION PRODUCTS INC. (1944). Nesse processo, a partir do óleo de palma bruto, uma fração concentrada em carotenóides é obtida por destilação a uma temperatura de 230C e pressão absoluta de 0,004 mm de Hg. A recuperação é de 23,5% do conteúdo inicial de caroteno no óleo.

g. Processo com uréia

O uso de uréia para separação dos pigmentos carotenóides do óleo de palma proposto por KNAFO (1954), é baseado na formação de compostos de inclusão entre os ácidos graxos saturados e seus ésteres metílicos com a uréia. Este processo consiste primeiro na hidrólise ou metanólise do óleo de palma, os ácidos graxos ou ésteres contendo os pigmentos em solução são tratados com 30 partes de solução de uréia em metanol à uma temperatura de 35 - 40 C. A mistura é resfriada a 10 C e filtrada sob vácuo e, em seguida, o precipitado é lavado no mesmo filtro com a solução metanólica de uréia. Os filtrados juntos contêm quase a totalidade dos pigmentos e são a seguir destilados sob vácuo para recuperar o metanol. Após a destilação é obtido um concentrado de caroteno, o qual é lavado com água para eliminar a uréia remanescente.

h. Processo com iodo

A preparação de concentrados de carotenóides do óleo de palma por precipitação destes pigmentos com iodo, é descrito por KUHN (1933) e BARNETT (1934). Neste processo o óleo bruto é dissolvido em éter de petróleo e o iodo adicionado na solução (0,6%). O complexo iodo-caroteno formado é separado por filtração e os carotenóides são recuperados por tratamento com reagentes como tiosulfato de sódio, hidróxido de amônia, metilato de sódio, etc.

i. Por super resfriamento

A cristalização do óleo de palma a baixas temperaturas é proposta por BUXTON (1943), MARTINENGHI (1974) e TRUJILLO-QUIJANO, 1988 d. Nesses processos, a gordura cristalizada é separada por filtração e os pigmentos ficam em solução. Após a evaporação do solvente, é obtido um concentrado de carotenóides.

BUXTON (1943) sugere o uso de dicloretileno como solvente.

MARTINENGHI (1974) propõe a cristalização em dois solventes : hexana e acetona.

TRUJILLO-QUIJANO (1988 d) sugere a cristalização fracionada do óleo de palma bruto em acetona na produção de concentrados de carotenos do óleo de palma, fornecendo concomitantemente frações de elevado valor comercial. As frações obtidas resultam semi-refinadas no processo.

2.4. Aspectos nutricionais do óleo de palma

As propriedades nutricionais do óleo de palma podem ser consideradas em relação à sua composição química.

Os valores típicos de ácidos graxos (Quadro 3), mostram que os maiores ácidos graxos são os mais comumente encontrados em óleos vegetais. Os ácidos graxos saturados compreendem cerca de 50% e de acordo com a hipótese de Keys & Anderson (BERGER, 1990 a), devem aumentar o nível de colesterol no sangue.

HORNSTRA (1989), SUGANO (1989) e BERGER (1989 a) compilaram resultados de pesquisas feitas em vários centros de pesquisa e hospitais (mesmo nos EUA), mostrando claramente a redução de colesterol no sangue em humanos, alimentados com dietas contendo óleo de palma. A redução de co -

-lesterol, mesmo em presença de elevados teores de ácido palmítico é atribuída à presença de 50% de ácidos graxos insaturados (- 40% oleico e 10% de linoleico). O efeito colesterol-redutor dos monoinsaturados, como sendo da mesma magnitude dos polinsaturados tem sido recentemente demonstrado (MARSIC et alii, 1992; SHAPIRO & FOOTE, 1992; FITCH, 1992).

O "loby" americano da soja tem-se aproveitado comercialmente de estudos incompletos e mal encaminhados em relação ao óleo de palma. Nos últimos 6 - 7 anos, tanto os óleos de palma e óleos láuricos têm sido denominados como "óleos tropicais". A estes óleos foi gratuitamente concedida a propriedade de promover doenças de coração e aterosclerose (BERGER, 1989 b).

Devido à sua composição química, o óleo de palma tem grande estabilidade oxidativa. É rapidamente absorvido pelo organismo humano mostra uma digestibilidade de 97% ou maior, valor similar à maioria dos óleos vegetais (GOTTENBOS & VLES, 1983).

Como em outros óleos vegetais, a posição 2 dos triglicerídeos é principalmente ocupada por ácidos graxos insaturados. Isso o diferencia de gorduras animais, onde a posição 2 - dos triglicerídeos é usualmente ocupada por ácidos graxos saturados.

Diferentemente da maioria dos outros óleos e gorduras, os tocotrienóis compreendem mais de 70% do total de tocoferóis (JACOBBERG et alii, 1978). O efeito colesterol-redutor dos tocotrienóis foi demonstrado por

QURESHI et alii (1988) em pesquisas usando frangos como modelo. Concentrados de tocotrienóis produzidos a partir de destilados de desodorização de óleo de palma têm sido usados em humanos. Reduções do nível de colesterol sanguíneo entre 5 - 19% foram reportados (TAN & KHOR, 1989; WESTETMARVELS, 1989; QURESHI, 1989). Estes pesquisadores usaram doses diárias de 200/235 mg de concentrado de tocotrienol por períodos de 1 - 4 semanas.

O efeito colesterol-redutor dos tocotrienóis atribui-se à redução da atividade de coenzima A - Beta - hidroxí - Beta - metilglutaril (HMG-CoA) redutase, a qual é requerida para a síntese de colesterol no fígado (QUERSHI, A. 1988).

O óleo de palma bruto "virgem" é uma das fontes mais ricas de carotenos naturais (principalmente α - e β - caroteno), o que confere elevado valor de pro vitamina A (LOW & ARGOUD, 1950; TRUJILLO-QUIJANO, et alii, 1990).

Pelo fato dos carotenóides apresentarem propriedades de prevenir certos tipos de câncer (MATHEWS-ROTH, 1984; STICH, 1984; TEMPLE & BASU, 1988), o óleo de palma ganha mais uma importante propriedade. Os carotenóides apresentam propriedades antioxidantes, atuando como "supressores" na foto-oxidação (LEE & MIN, 1988; FARIA & MUKAI, 1983; JUNG & MIN, 1991).

Estas valiosas propriedades são perdidas no atual processo de refino. Assim, estes benefícios nutricionais são somente aproveitados usando o óleo de palma "in natura", fato comum em alguns países da África e Nordeste Brasileiro.

Os poucos casos de deficiência de vitamina A e xerolftalmia no estado da Bahia pode ser atribuído ao uso rotineiro de óleo de palma bruto na cozinha baiana (VIANNA, 1984).

2.5. Extração líquido-líquido (ELL)

2.5.1. Generalidades

A ELL é um processo de separação de componentes presentes em uma amostra líquida com outro líquido inmiscível ou parcialmente miscível. Este processo de separação se baseia na diferente distribuição dos componentes a serem separados entre as duas fases líquidas. Depende da transferência de massa do componente(s) a ser extraído da primeira fase líquida para a outra fase (TREYBAL, 1951).

A correta escolha do solvente extrator a seleção do equipamento adequado de extração são as chaves para o sucesso de separação por ELL. A eficiência de separação é determinada pela diferença de solubilidade do composto a extrair entre os solventes e pela eficiência do aparelho de extração (CORNING PROCESS SYSTEM, 1978).

A ELL é uma operação muito correlacionada com a destilação, sendo ambas frequentemente combinadas em processos comerciais. A separação por destilação é baseada na diferença de pontos de ebulição entre os compostos envolvidos, enquanto que na ELL a separação é efetuada por diferença de solubilidades, que por sua vez, depende da estrutura química. Uma interessante comparação entre as operações de destilação e extração foi feita por PRATT (1953).

A ELL raramente trabalha como uma única operação. Geralmente é associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente do extrato e/ou do refinado.

OTTO H. YORK COMPANY (1989) resume problemas de separação que podem ser satisfatoriamente resolvidos por ELL, entre eles :

a) Separação de compostos com pequena diferença de pontos de ebulição. A separação desta classe de mistura por destilação é frequentemente custosa por precisar de uma coluna com elevado número de pratos teóricos, ou porque a operação possa precisar de uma elevada taxa de refluxo, o que acarreta grande consumo de energia. A separação por ELL pode ser efetuada de forma simples, com baixo consumo de energia e com equipamento menor. Exemplos desta classe de extração inclui a separação de compostos alifáticos e aromáticos, separação de ácido acético/água, etc.

b) Recuperação de compostos de soluções muito diluídas - neste tipo de separação a energia requerida é muito grande por causa das altas taxa de refluxo necessárias.

Por ELL estes compostos podem ser concentrados num menor volume de um segundo solvente, reduzindo, dessa forma, a energia para a destilação. Como exemplo deste tipo de separação podemos incluir : o tratamento de efluentes; a separação de fenóis; de cresoles; a separação de anilina e de âminas aromáticas de soluções diluídas.

c) Separação de produtos que formam azeotropos - este tipo de sistema não pode ser separado por destilação convencional, pela formação de uma mistura gasosa de composição constante. Esta mistura pode, algumas vezes, ser separada através de uma complicada destilação, envolvendo um terceiro agente. Esta operação é conhecida como destilação azeotrópica. Porém, por esta via, nem sempre é possível a separação e, mesmo que o seja frequentemente a ELL torna-se uma operação mais econômica.

Em sistemas aquosos, exemplos típicos incluem a separação de tetrahydrofurano/água, piridina/água, ácido fórmico/água, etc. Com sistemas orgânicos temos separações de diclorometano/metanol, acetato de etila/etanol, etc.

d) Separação de compostos termolábeis - as altas temperaturas envolvidas no processo de destilação podem causar destruição, polimerização ou perda da atividade biológica do produto de interesse. A ELL pode resolver este problema. Porém, a escolha do solvente é muito importante, particularmente, se ao separar o produto do extrato requer-se a destilação.

Exemplos de aplicação na indústria de alimentos e farmacêutica são a recuperação de vitaminas, separação de cafeína, penicilina, aromas e fragâncias, etc. Na indústria química, exemplos são extração de aldeídos e certos ácidos orgânicos.

e) Separação de compostos não voláteis ou de elevado ponto de ebulição. Neste caso, pode ser impossível ou muito difícil de separar por destilação, devido às altas temperaturas, alto vácuo ou elevado consumo de energia. Uma aplicação muito difundida é a extração de glicerol de uma solução aquosa de sabão e soda cáustica.

Por ELL é possível resolver satisfatoriamente o problema, com menor custo e consumo de energia.

f) Reação durante a ELL é uma operação combinada de crescente utilização. Exemplo desta operação é a hidrólise e separação de ácidos graxos/glicerina. Ions podem ser complexados com ácidos durante a extração, neste caso solventes contendo ácidos podem ser aplicados.

2.5.2. Transferência de massa

Considerações sobre transferência de massas e equilíbrios de fases são amplamente descritas em numerosos trabalhos de engenharia e livros didáticos (TREYBAL, 1951, 1980; HARTLAND, 1970).

O parâmetro fundamental de equilíbrio é o coeficiente de partição:

$$K = Y_a / X_a$$

onde: K = é o coeficiente de distribuição;

Y_a = é a concentração do componente a no extrato;
e

X_a = é a concentração de a no refinado, quando o equilíbrio foi atingido

A maioria dos problemas de extração está relacionada com o grau de extração pretendido. O número de estágios teóricos (NET) e a quantidade de solvente necessária para atingir esse grau de extração dependem do coeficiente de partição.

A altura de uma coluna de extração é dada pelo produto do número de estágios teóricos (NET) e pela altura equivalente de um estágio teórico (AEET). A AEET depende da dinâmica dos fluídos da coluna de extração. Os métodos de cálculo são amplamente divulgados na literatura (HARTLAND, 1970; TREYBAL, 1951).

A hidrodinâmica é de fundamental importância e depende tanto das características das fases em contato como do equipamento utilizado. Vários destes parâmetros são exemplificados na literatura (PILHOFER & SCHROTER, 1984; MARR et alii, 1977; HUSUNG, 1984; GAUBINGER et alii, 1982).

c) Comparação de desempenho de extratores

Comparações de desempenho entre colunas são dadas pelo número de estágios teóricos por metro ($NETM = NET/H$, onde H = altura da coluna). Na Figura 18 mostra-se uma interessante comparação de $NETM$ de diversos tipos de extratores preparada por STICHLMAIR (1980).

Outros significantes valores característicos de desempenho de extratores são a eficiência volumétrica ($VE = \text{vazão total máxima} / \text{AEET mínima}$) e o tempo mínimo de residência por estágio teórico ($\theta_{\min} = AEET / B_{\max}$). $B_{\max}$ = vazão total em m^3/m^2hr de ambas as fases (OTTO YORK COMPANY INC, 1989; SULZER BROTHERS LIMITED, 1986).

O custo do equipamento não deve ser desconsiderado. Uma comparação de investimento em relação à vazão total e estágios teóricos foi feita por STICHLMAIR (1980). Os valores estão na Figura 19, onde se confronta o investimento relativo =
$$\frac{\text{Preço do equipamento (em DM)}}{\text{Vazão (m}^3/\text{h)} \times \text{NET}}$$
 com a vazão total (m^3/h). Como se pode apreciar, esse investimentos foram gerados para instalações piloto e dão uma visão geral deste importante item.

d) Tipos de extratores

São inúmeros os tipos de extratores desenvolvidos. Uma compilação dos extratores mais utilizados foi feita por BRANDT et alii, 1988.

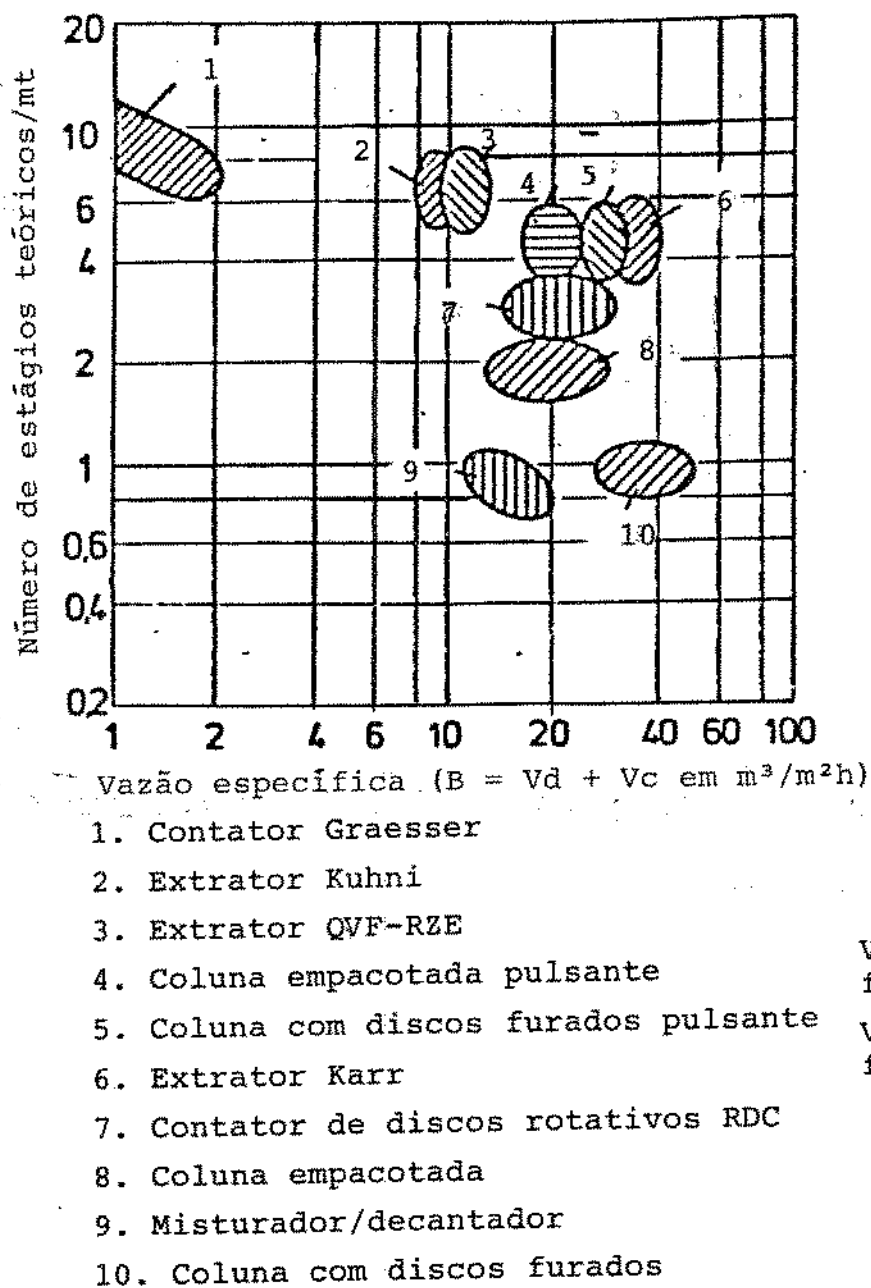
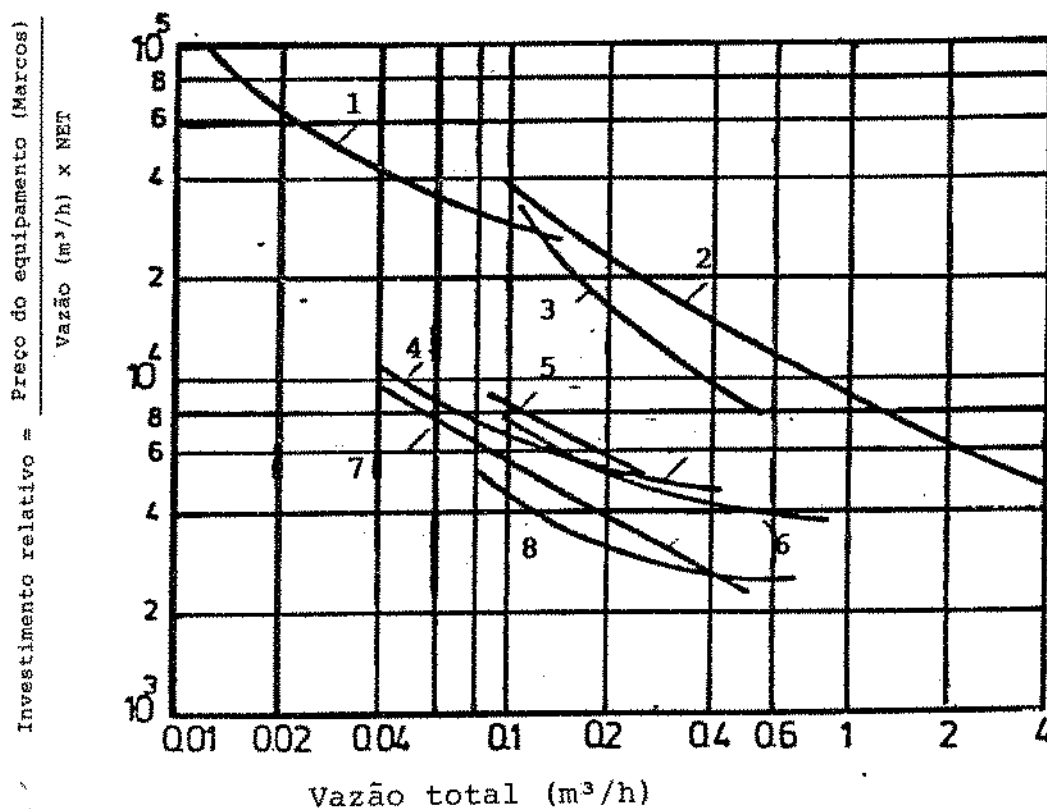


Figura 18 - Comparação de eficiências (NETM) e vazões específicas de vários tipos de extratores (STICHLMAIR, 1980)



1. Contator Graesser
2. Misturador/decantador
3. Contator de discos rotativos (RDC)
4. Coluna empacotada pulsante
5. Extrator QVF - RZE
6. Extrator Karr
7. Coluna empacotada
8. Coluna com discos furados pulsantes

Figura 19 - Investimento relativo de vários tipos de extra-
tores em relação à capacidade e eficiência
(STICHLMAIR, 1980)

Patentes de equipamentos foram pedidas por :
 ALEXANDRE et alii (1964), TREYBAL (1967), WEBSTER et
 alii (1967), WATT (1966), PODBIELNIAK (1966), ISHIMARA
 SANGYO KAISHA LTD. & SCHINKOPFAUDLER COMPANY LTD,
 (1965), MILLER et alii (1965), NEIPERT & BON (1968),
 SANDERSON (1966), MEHNER (1965), ZIEHL (1967), ANDERSSON
 (1965) e muitos outros. A lista dos inventores é enorme
 e a maioria deles objetiva um melhor contato entre as
 fases para melhor transferência de massa.

e) Extração líquido-líquido na indústria de ó- leos e gorduras

A extração líquido-líquido é uma operação mui-
 to utilizada no processamento de óleos e gorduras. Uma
 das aplicações mais importantes é a extração de sabões
 de óleo neutro. Esta operação é geralmente feita por con-
 tato simples em um ou dois estágios, e a separação das
 fases é feita por decantação ou centrifugação. Os solven-
 te usados são água branda, água acidulada e/ou contendo
 eletrólitos. Foram também propostas lavagens em contra -
 corrente em contadores centrífugos (PODBIELNIAK, 1966) e
 em colunas empacotadas (RITTER, 1989).

Na manufatura de sabões a ELL tem importante a-
 plicação na extração de glicerol da pasta de sabão. O
 solvente usado é a salmoura e a extração é feita em con-
 tadores de discos rotativos.

Para remoção de compostos coloridos de sebo bovino foi proposto, no passado, o processo "Solexol", e usou-se propano líquido como solvente. Este processo teve também aplicações na concentração de vitamina A a partir de óleos de fígado de peixe e no fracionamento de óleo de soja (PASSINO, 1949, VAN ORDEN, 1946). Este processo foi também proposto para concentração de carotenóides a partir de óleo de palma (LARNER, 1947). O rendimento de extração desses pigmentos é baixo (14%), e o processo requer altas proporções de solvente/óleo (50/1).

O uso de furfural foi proposto para fracionamento por ELL de óleos de soja, algodão e de peixe (FREEMAN, 1940). Frações de elevado índice de iodo foram produzidas e aplicadas como óleos secantes. A concentração de carotenos a partir de óleo de palma foi também sugerida usando este solvente. O baixo rendimento de extração dos pigmentos, aliado a altas proporções de solvente/óleo (15/1 - 20/1) requeridas no processo, impossibilitaram a sua aplicação prática (JACOBSBERG, 1984).

A acetona foi também utilizada no fracionamento por ELL a partir de óleo de soja, visando obtenção de frações altamente insaturadas (YOUNGS & SALLANS, 1955).

A desacidificação de óleos de oliva de alta acidez com etanol foi estudada por FACHINI & SAMAZZI (1924). Mais tarde, SHLENKER (1931) estudou os equilíbrios de distribuição de ácidos graxos entre as fases oleosa e alcoólica. KREBS, no mesmo ano, propoe uma instalação para lavagem contínua de ácidos graxos livres contidos em óleos ácidos.

VENO et alii (1943) estudaram a desacidificação de óleo de arroz em vários estágios sucessivos usando etanol contendo 15-20% de água. KRETOVICH & BUNDEL (1945) propõem a extração alcoólica como método que não altera quimicamente os ácidos graxos livres. MARTINEZ-MORENO em 1947 e 1948 descreve resultados de desacidificação de óleo de oliva em processo contínuo em coluna empacotada usando etanol aquoso.

O uso de metanol (AYERS, 1951) e isopropanol (VAN DIJCK, 1942; BHATTACHARYYA et alii, 1987 e SHAH & VENKATESAN 1989) foi também indicado para extração de ácidos graxos livres de vários óleos e gorduras.

KIM et alii (1985) compararam a desacidificação de óleo de arroz usando metanol, etanol e isopropanol com os processos convencionais de refino químico e físico. Estes autores concluem que a desacidificação por ELL não é adequada no processamento de óleo de arroz, tanto pela baixa eficiência de extração como pelas altas perdas de óleo. Estes autores usaram etanol, metanol anidro e isopropanol com 5% de umidade. As operações de extração foram feitas em batelada com reduzido tempo de contato (1 minuto).

Mais recentemente, TURKAY & CIVELEKOGLU (1991) simularam a extração dos ácidos graxos livres com etanol de óleos de oliva ácidos. Este autor preferiu fazer a extração com o óleo de oliva dissolvido em hexana.

A aplicação da ELL no fracionamento de lecitina é descrita por SCHOLFIELD et alii (1948) e PARDUN (1984). O objetivo desta aplicação é a produção de frações ricas em fosfatidil-colina. Isto é possível extraíndo a lecitina bruta com metanol e etanol aquosos.

A recuperação de óleo neutro da pasta de neutralização , gerada no refino em miscela de óleos vegetais , é proposta por TRUJILLO-QUIJANO & SCHMUTZLER (1992). A extração é feita em contra-corrente com hexana em contadores de discos rotativos. O óleo recuperado recicla no processo , desta maneira as perdas de óleo neutro são consideravelmente reduzidas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foi utilizado neste trabalho óleo de palma bruto procedente de empresas localizadas nos Estados da Bahia (Pinorama Agricultura Indústria e Comércio S/A) e do Pará (Agro palma, Denpasa).

Frutos de diferentes palmeiras oleoginosas (Elaeis guineensis e Elaeis oleifera) foram obtidas da Estação experimental da CEPLAC.

Visando evitar uma longa lista de equipamentos e reagentes, a descrição destes foi incluída junto à exposição da metodologia empregada.

3.2. Métodos

3.2.1. Composição de carotenóides e valor de vitamina de óleos de polpa de frutos frescos e após esterilização de diferentes espécies de palmeira

a) Reagentes de aparelhos

Todos os solventes usados foram de grau analítico procedentes da Merck, exceto o éter de petróleo e o isocetano, os quais fornecidos pela Aldrich Ind. Quím. Ltda. e Reidel-

-de-Haen, respectivamente. Os adsorventes MgO e $Ca(OH)_2$ foram comprados da Riedel-de-Haen e Mallinkrodt, respectivamente. O Hyflo Supercel comercial foi obtido da Johns-Manville. O antioxidante BHT foi adquirido da Fluka AG e as placas de cromatografia de camada delgada (CCD) 60G 254 (0,2mm), da Merck.

Os espectros de absorção UV/VIS foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 3.

As colunas de MgO : Hyflo Supercel e $Ca(OH)_2$ foram em pacotadas a seco segundo metodologia AOAC (1984), usando colunas de vidro de 260mm x 22mm ou 240mm x 12mm, dependendo da concentração de pigmento na amostra.

b) Preparação das Amostras

Os frutos das palmeiras *Elaeis guineensis* Jacq. tene-ra, dura dumpy e psifera e *E. oleífera* foram coletados da Estação Experimental da CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira) em Una, Bahia. Para cada tipo de fruto, as amostras foram preparadas de 3 cachos. Parte desses frutos foram esterilizados em autoclave Hiferco, modelo 39.211, de acordo com o diagrama de pressão e temperatura vs tempo mostrado na FIGURA 20.

A extração de óleo de polpa dos frutos foi conduzida de acordo com o método de BLIGH & DYER (1959), modificado conforme descrito a seguir: 100g de cada amostra (polpa e pele) foram desintegrados num liquidificador com 200ml de metanol, 100ml de clorofórmio e 40ml de água por 60 segundos. A suspensão foi filtrada em um funil de vidro sin

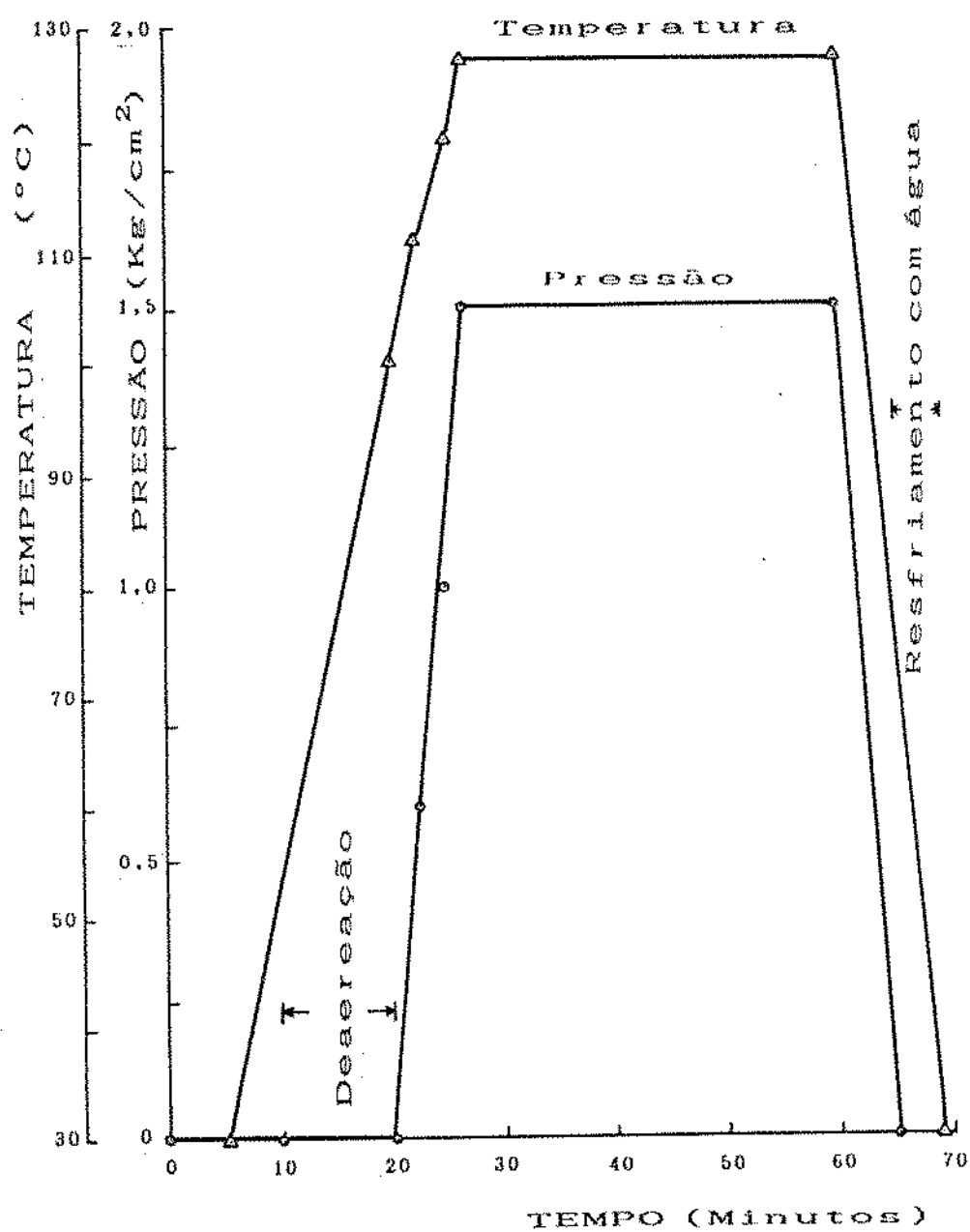


Figura 20- Diagrama de pressão e de temperatura em função do tempo do ciclo de esterilização.

terizado e o resíduo sólido lavado com 200ml de clorofórmio no mesmo funil. Os filtrados recolhidos foram transferidos para um funil de separação e lavado com água destilada até a camada de clorofórmio se tornar clara. Após secagem com Na_2SO_4 anidro, o clorofórmio foi removido por arraste com N_2 a 30°C . As amostras de óleo obtidas foram estocadas a -25°C para posterior análise.

c) Separação de carotenóides

Em razão das diferenças de conteúdo de carotenóides, o tamanho das amostras de óleo submetidas a análise foi de 0,8g. para *E. Oleífera* 2,1g para tenera, 1,1g para dura dumpy e 4,7g para psífera, tanto para os óleos extraídos de frutos frescos quanto de esterilizados. As amostras foram dissolvidas em 100ml de éter de petróleo contendo 0,1g de BHT. A saponificação foi realizada com 100ml de solução metanólica de KOH a 20%, por toda a noite, a 25°C . O sabão e o alcali excedente foram removidos, lavando as amostras com água destilada; a solução de pigmentos foi seca com Na_2SO_4 anidro e concentrada a vácuo.

A separação dos carotenóides foi realizada em colunas de $\text{MgO}:\text{Hiflosupercel}$ (1:1) e resolvida em estágios sucessivos com acetona (2-50%) em éter de petróleo e água (1-10%) em acetona. Os isômeros de α -caroteno, β -caroteno e licopeno foram separados em colunas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Enquanto os isômeros-geométricos de α -caroteno foram separados usando isoctano puro, os de β -caroteno foram resolvidos com éter etílico (5-50%) em

éter de petróleo. No caso do licopeno, usou-se acetona (4-16%) em éter de petróleo e água (1-10%) em acetona.

d) Identificação de carotenóides

Os espectros de absorção UV/VIS, a ordem de eluição, os valores de R_f na CCD e as reações químicas específicas, como descrito por RODRIGUEZ et alii (1973, 1976), foram os parâmetros utilizados para identificação destes pigmentos.

As placas de sílica gel foram desenvolvidas com 3% de metanol em benzeno. A possível existência de grupos epoxi foi testada expondo os cromatogramas a vapores de HCl por poucos segundos (GROSS et alii 1971), e por adição de algumas gotas de HCl 0,1N à uma solução etanólica do pigmento e correndo o espectro de absorção depois de 3 minutos.

A isomerização *cis-trans* catalizada com iodo foi conduzida dissolvendo-se alguns cristais de iodo em éter de petróleo e adicionando-se uma gota desta solução ao pigmento dissolvido no mesmo solvente. O espectro foi tomado depois de 3-5 minutos de exposição a luz.

A redução de possíveis cetocarotenóides foi realizada com adição de alguns cristais de borohidrato de sódio à solução de pigmento dissolvido em etanol 95%, seguindo a leitura do espectro de absorção após 3 horas de reação na geladeira (10°C).

A metilação foi conduzida adicionando algumas gotas de HCl 0,2N à solução de pigmento em metanol. A reação foi realizada por 3 horas à temperatura ambiente. Os pigmentos foram

transferidos para éter de petróleo para posterior CCD.

A acetilação foi feita adicionando 0,2mL de anidrido acético ao pigmento dissolvido em 2mL de piridina. A reação foi realizada deixando a mistura à temperatura ambiente por 21 horas. A seguir adicionou-se água para suspender a reação e o pigmento foi transferido com éter de petróleo para placa cromatográfica.

e) Determinação quantitativa

A concentração individual em $\mu\text{g/g}$ de cada pigmento foi calculada usando o coeficiente de absorção de cada pigmento e a absorvância máxima (DAVIES, 1976, SWEENEY & MARSH, 1970).

f) Cálculo do valor de Vitamina A

Os valores de vitamina A expressos como equivalentes de retinol, foram calculados segundo a NAS-NRC (1980) considerando as respectivas atividades da vitamina A (SWEENEY & MARSH, 1970; ZECHMEISTER, 1949; BAUERNFEIND, 1972).

3.2.3. Refino do óleo de palma por extração líquido-líquido usando etanol aquoso

a) Extração por contato simples com etanol aquoso de diferentes concentrações

O objetivo desta experiência foi o de avaliar os efei-

tos da concentração de etanol e da temperatura na eficiência de remoção de ácidos graxos livres (AGL) e glicerídeos parciais (GP).

As operações de extração líquido-líquido foram conduzidas no contato simples usando etanol aquoso, nas concentrações de 80, 90 e 96% (p/p) nas temperaturas de 40 e 50C. As experiências foram realizadas com 100g de óleo de palma bruto e 100g de solução hidroalcolica num balão de 250mL a coplado a um condensador de ar. O sistema foi provido de agitação magnética e banho-maria para aquecimento. Em cada extração, após 30 minutos de agitação, as fases foram separadas em funil de decantação nas mesmas temperaturas. As fases foram transferidas quantitativamente para balões de destilação e o solvente evaporado à pressão reduzida.

Os AGL foram determinados por titulação segundo o método AOCS Ca-5a-40 (1981), usando timol azul como indicador e os resultados expressos como ácido palmítico.

A separação dos AGL, GP e TG foi realizada em placas de sílica gel (60GF254, Merck, 25mm) desenvolvidas com exana/éter etílico/ácido acético (70/30/1,v/v) como descrito por JACOBSBERG et alii (1978). As placas foram reveladas com solução 1% de 2,7 diclorofluorecina em etanol.

b) Extração por contato simples de óleos contendo diferentes teores de ácidos graxos livres

Esse efeito de determinação da curva de equilíbrio, óleos contendo 1,7; 4,0 e 9,5% de AGL foram submetidos a extração líquido-líquido com EtOH 96% a 50C por 30 minutos.

c) Extração líquido-líquido por contato diferencial
contínuo em contracorrente

Para estas experiências foi desenvolvido um protótipo de extrator cujo esquema é mostrado na FIGURA 21.

Descrição do aparelho de extração

A coluna de extração (A) foi construída em vidro, com diâmetro de 3 cm, comprimento de 138 cm e volume de 0,97L. Internamente foram usados espirais de vidro Witson com 4 mm de diâmetro como recheio. O volume livre da coluna empacotada resultou 0,67L. Doze por cento da redução do volume da coluna deveu-se ao empacotamento e 19% às conexões entre as seções da coluna. A seção empacotada atingiu 80% da altura total da coluna.

Os recipientes de óleo (B) e álcool (C) foram construídos em vidro, dotados de camisa e conectados a um banho termostático, Lauda C-20 (D₁). A alimentação do óleo e do álcool na coluna foi feita com bombas peristálticas, BCC-pump III (E) de fluxo variável. Antes de ingressar na coluna, o óleo e o álcool passaram por trocadores de calor (F) para atingir a temperatura de trabalho, 50C. Esses trocadores foram construídos em vidro e ligados a um banho termostático, Lauda C-20 (D₂).

A coluna foi instalada dentro de uma câmara isolada (G) e aquecida externamente com resistência elétrica (L) ligada a termostato (H) e "relay" (I). A resistência foi instalada dentro de um tubo de PVC (J). A recirculação do ar foi feita com o auxílio de um ventilador (K).

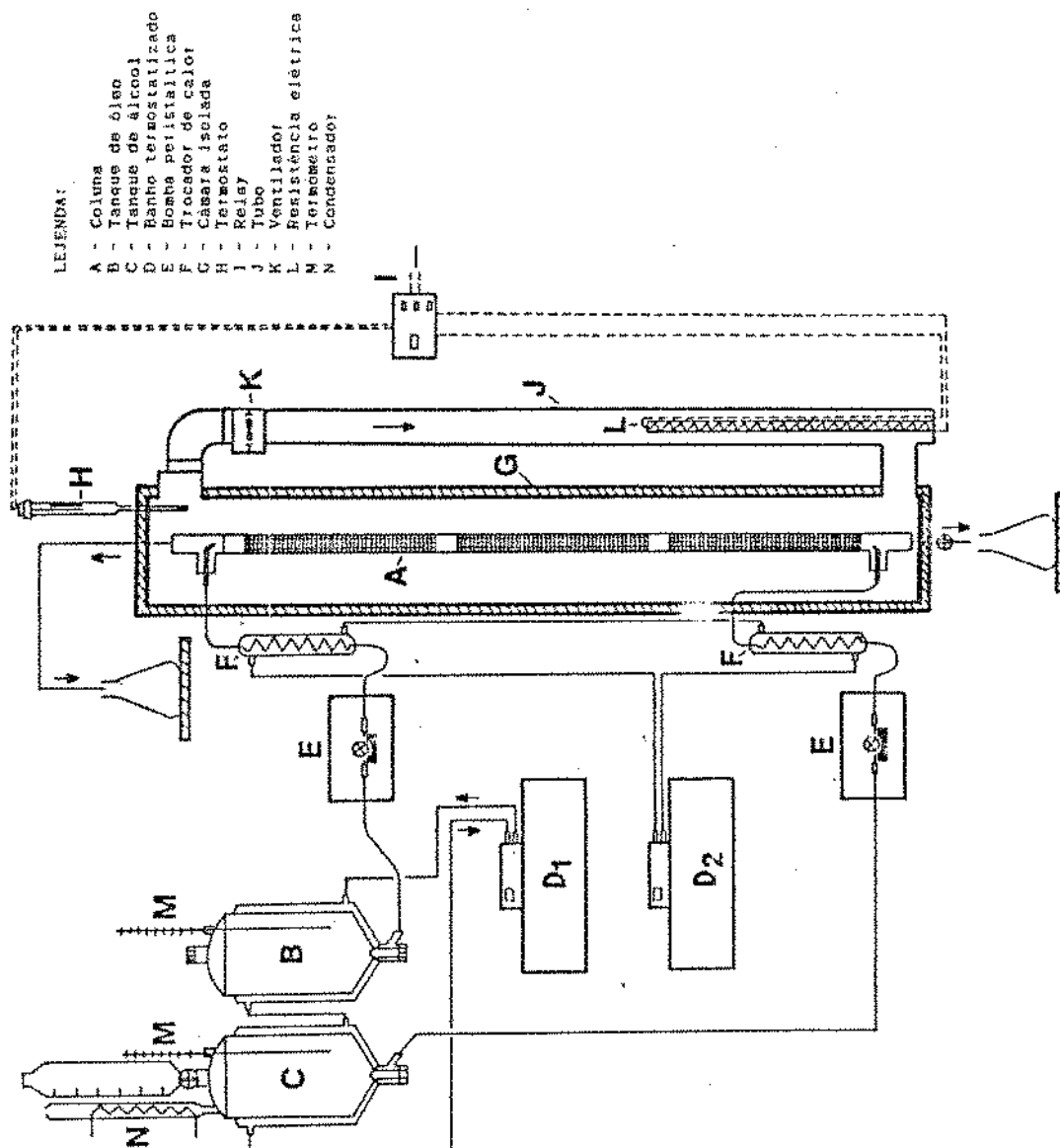


Figura 21 - Módulo de extração líquido-líquido em contra-corrente em coluna empacotada.

Desacidificação/desodorização por extração líquido - líquido com etanol

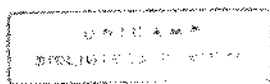
O solvente utilizado nestas experiências (etanol comercial 96%) foi previamente destilado, descartando a cabeça e a cauda.

Para evitar a precipitação de fosfatídeos na coluna de extração, o óleo de palma bruto foi submetido a pré-tratamento. Esse pré-tratamento consistiu na adição de 100g de etanol 96% e 5g de coadjuvante de filtração "Celite" por Kg de óleo. Para desarear e facilitar a incorporação do "Celite" ao óleo, ele foi suspenso em etanol. Em seguida a mistura (óleo-álcool-celite) foi aquecida a 40°C e mantida sob lenta agitação durante 1 hora. Finalmente, a mistura foi aquecida a 70°C e filtrada. A filtração foi realizada em filtro piloto Seitz Enzinger Noll, operando a vácuo (ΔP 100-200mbar).

Foi avaliada a recuperação de óleo retido na torta de filtração. A recuperação desse óleo foi conduzida com etanol quente (35-40g de etanol/g de celite) no mesmo filtro.

Os precipitados formados, tanto da coluna como do bolo filtrado do pré-tratamento foram extraídos com MeOH/CH₃Cl₃, 2/3 v/v. A análise qualitativa de reconhecimento de fosfatídeos foi realizado por CCD, segundo o método de CLAYTON *et alii* (1970). A revelação foi feita com o reagente de DITTNER & LESTER (1964) segundo o método modificado por VASKOLSVSKY & KOSTETSKY (1968). Análise quantitativa de fósforo do óleo de palma bruto, óleo pré-tratado e dos óleos extraídos da torta EtOH e MeOH/ClCH₃, foram realizadas de acordo com método da AOCS (1981).

As experiências de refinação por extração líquido-lí-



quido foram conduzidas com óleo contendo diferentes teores de AGL (1,74%; 3,65% e 8,65%), variando as relações de solvente/óleo. Em todos os casos, a temperatura de extração foi mantida a 50C.

Em todas as extrações nos 2/3 superiores da coluna a fase contínua foi o álcool e a fase dispersa o óleo. No 1/3 inferior da coluna, o contrário.

As amostras do refinado e do extrato foram tomadas em intervalos diferentes de fluxo, até atingir o equilíbrio.

O álcool foi evaporado da fase extrato a 50C e pressão absoluta a 200mbar, em rotavapor. Da fase óleo (refinado) o solvente evaporou-se em duas etapas: primeiro em rotavapor a 50C e 200mbar de pressão absoluta e a pressão 3mbar durante 30 minutos a mesma temperatura.

A separação de TG, DG e MG foi realizada por CCD em placas de sílica gel, como descrito no item 3.2.2.a e em "chromarods". Os chromarods foram desenvolvidos de acordo com McNEIL *et alii* (1980) e quantificados no Iatroscan TCL-FID Analyser.

3.2.3. Fracionamento

a) Fracionamento a seco

Nesta experiência foi utilizado óleo de palma refinado por ELL e livre de solvente. Para tal finalidade foi desenvolvida uma unidade pré-piloto de fracionamento (FIGURA 22). Esta unidade constou-se de: a) cristalizador de vidro de 4 litros de capacidade, encamisado e provido de agitador movido a ar compri-

mido; b) banho termostotizado Lauda CSC com temperatura regulável de -30 a 150C; c) programador de temperatura Lauda 3M; d) registrador de temperatura R-210 SYN-KOMB; e) filtro de vácuo Seitz Enzinger Noll, provido de controle de temperatura e bomba de vácuo.

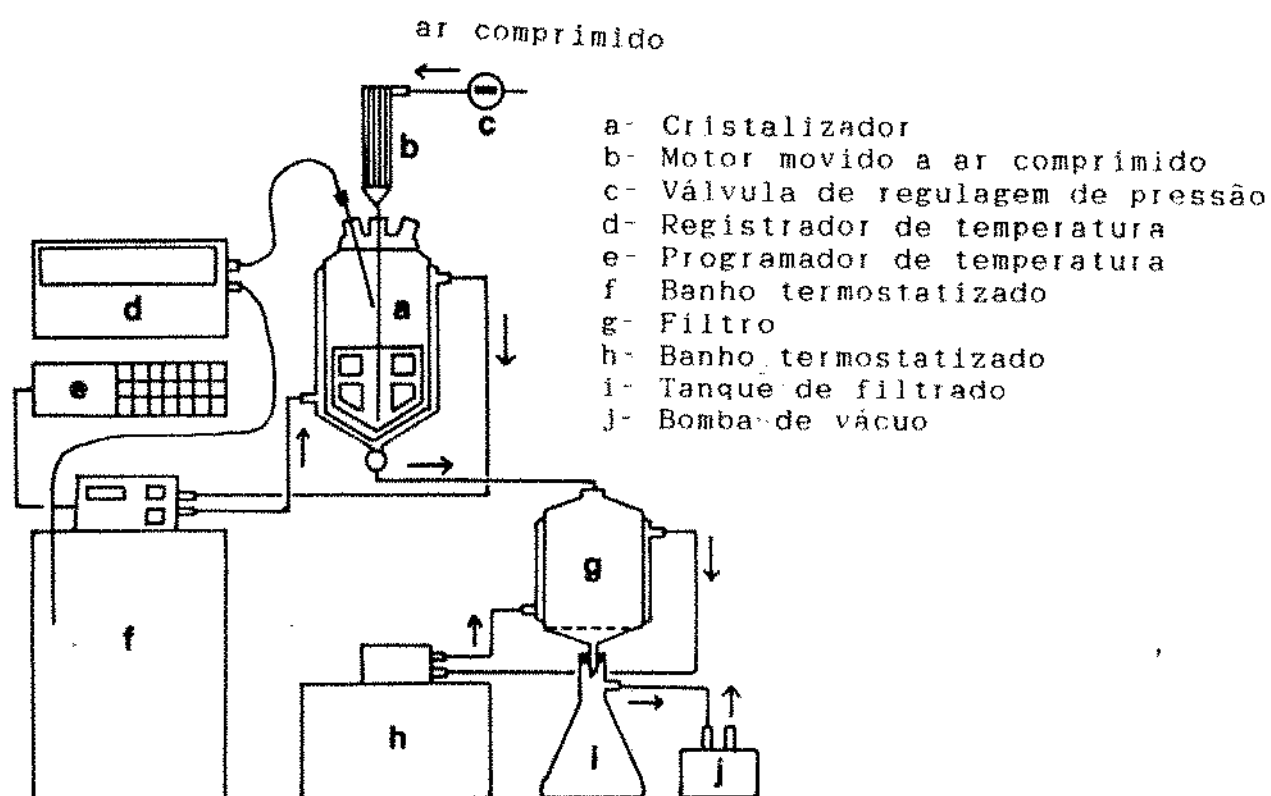


Figura 22- Unidade pré-piloto de fracionamento.

O fracionamento basicamente constou das operações de cristalização e filtração, sendo conduzido em dois estágios. As temperaturas finais de cristalização foram de 24 C para o primeiro estágio e 20 C para o segundo. Testes preliminares de cristalização foram feitos para encontrar a temperatura e curva de cristalização.

As cristalizações foram conduzidas lentamente conforme as curvas de resfriamento na FIGURA 23. Para acelerar a nucleação e promover a cristalização, 1,5 ppm de cristais de β tripalmitina (PPP) foi adicionado na primeira cristalização, a adição desses cristais foi realizada quando o óleo atingiu a temperatura de 30 C. Na segunda cristalização adicionou-se 1,5 ppm de cristais β de oleodipalmitina (POP), a adição foi feita quando ainda a solução a cristalizar não apresentava nucleação (23 C). Em cada filtração a temperatura do filtro era a mesma da temperatura final de cristalização. Os cristais β de PPP e POP foram obtidos a partir de óleo de palma cristalizado em acetona (TRUJILLO-QUIJANO, 1988d).

Visando a redução da oleína ocluída entre os cristais, parte das estearinas obtidas por filtração a vácuo foram ainda submetidas a prensagem (10 e 25 bar). Para tal finalidade, foi construído um filtro prensa hidráulico manual (Figura 6), com pressão regulável de 0-400 bar.

As frações foram analisadas e os rendimentos calculados a partir do índice de iodo.

$$\text{I.I. inicial} \cdot 100\% = \text{I.I. oleína} \cdot X\% + \text{I.I. estarina} \cdot Y\%$$

$$100\% = \%oleína + \%estearina$$

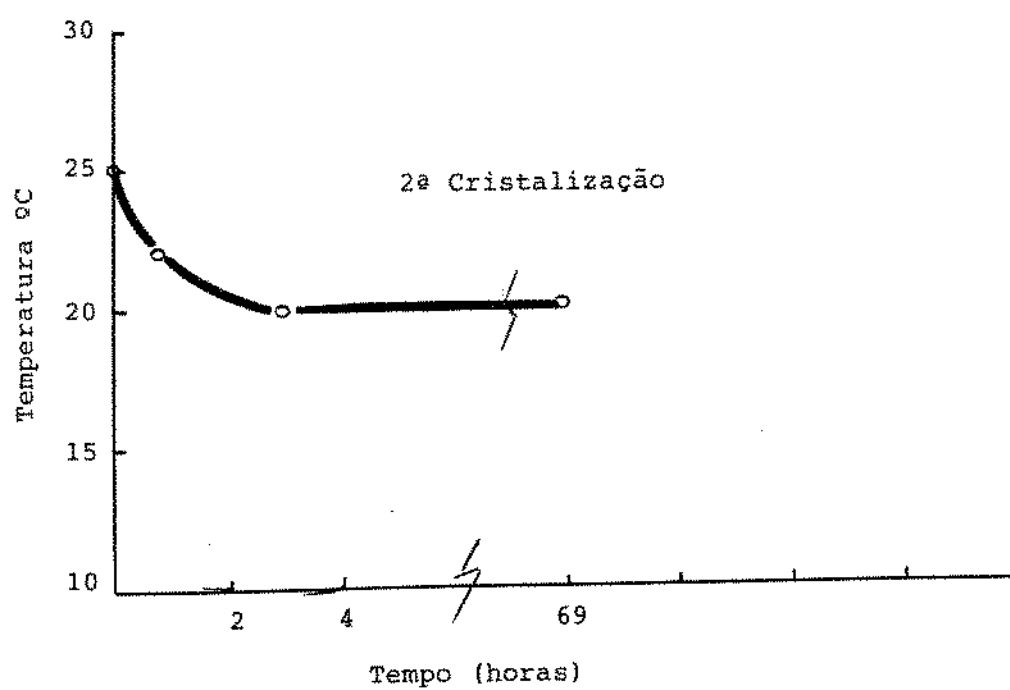
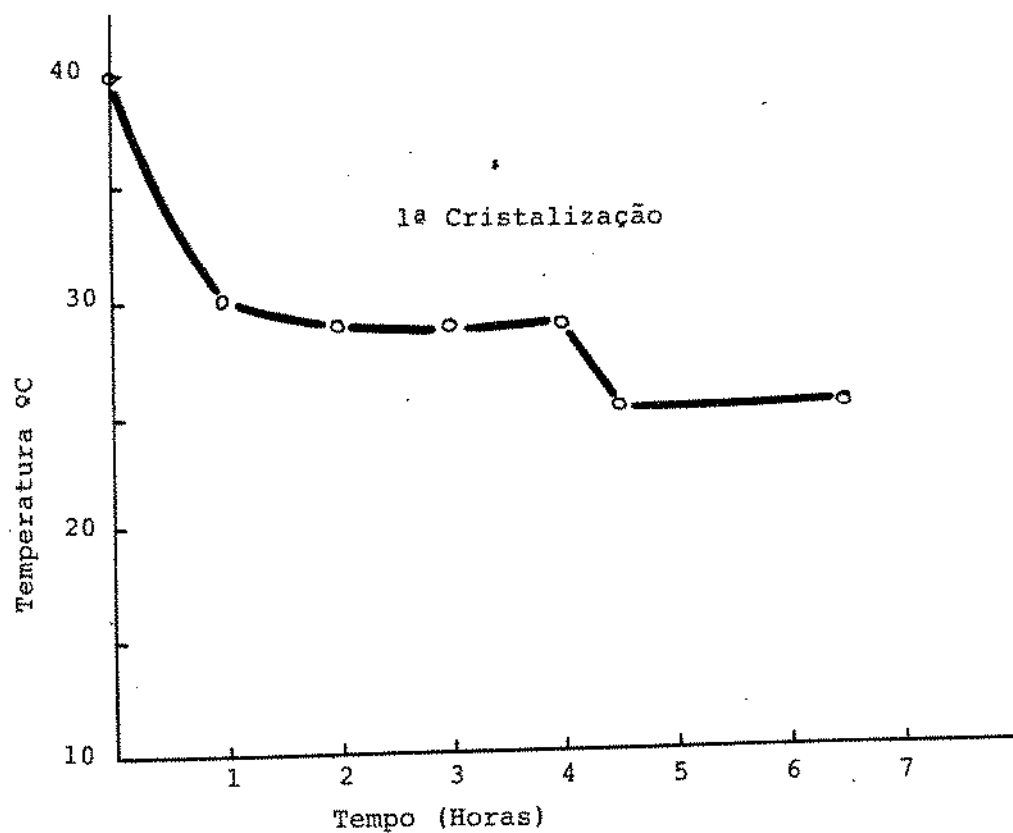


Figura 23 - Curvas de resfriamento para cristalização a seco do óleo de palma, em duas etapas sucessivas.

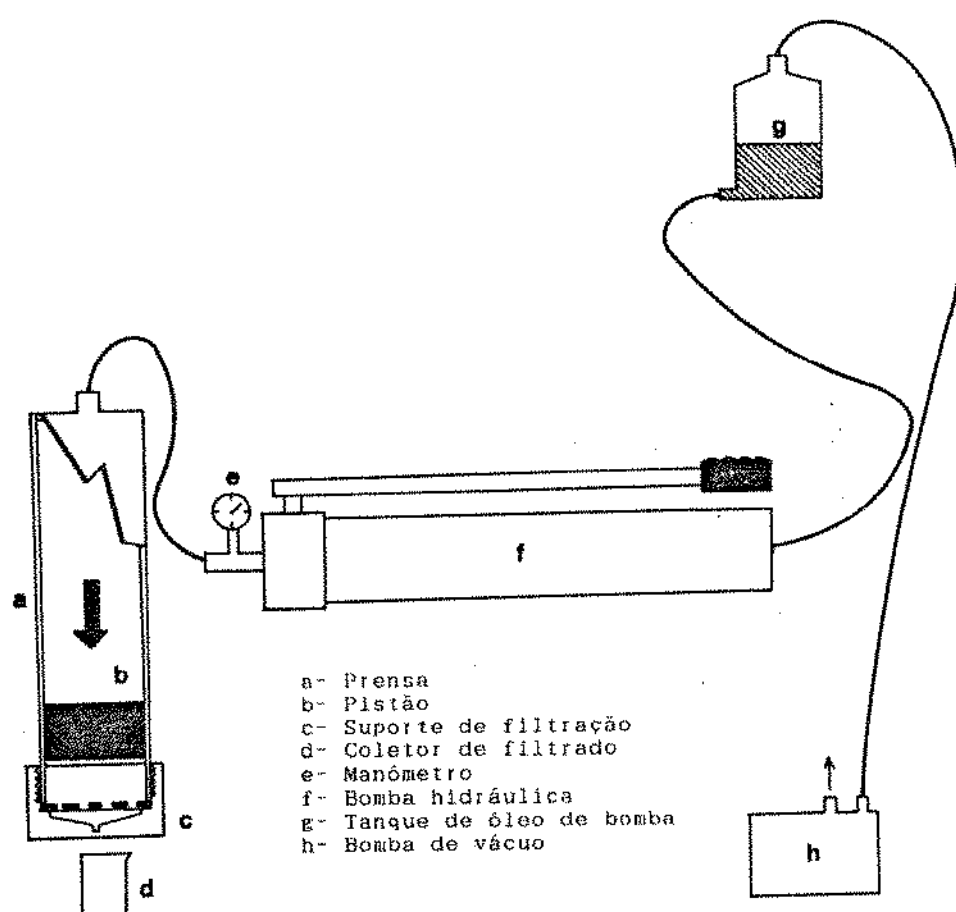


Figura 24 - Unidade pré-piloto de filtração pressurizada.

b. Fracionamento com acetona

O óleo de palma refinado por ELL em solução com acetona anidra foi submetido à cristalização fracionada em múltiplos estágios. A acetona usada foi obtida da Merck e continha menos que 0,5% de água.

Várias unidades de cristalização foram construídas para estas provas. A unidade mostrada na Figura 22 com cristizador de 6 L foi usada para temperaturas de cristalização de 25°C a 4°C, a unidade da Figura 25 para volumes de solução de 7 a 25 L e temperatura de até -10°C. A unidade da Figura 26 foi utilizada para cristalização a baixas temperaturas (-15 a -50°C). Diferentemente das outras unidades, o último equipamento foi provido de filtro de imersão, ou seja, a filtração foi feita no mesmo cristizador. Isso para evitar aquecimento da solução ou derretimento dos cristais durante a transferência para o filtro e filtração.

Testes preliminares de cristalização foram feitos para determinar a temperatura mais apropriada de cristalização para separar os principais grupos de triglicerídeos. Oito estágios de cristalização/filtração foram realizados, a temperaturas de 23, 15, 10, 6, -1, -8, -20 e -40°C. A primeira cristalização foi realizada usando uma relação óleo/acetona de 1/2 (p/p). Após cada cristalização os cristais foram filtrados e lavados no mesmo filtro com acetona na temperatura de filtração. Os cristais foram lavados até que os filtrados ficassem transparentes (livres de caroteno).

Baseado nesta prova preliminar, o óleo de palma refinado por ELL foi submetido à cristalização fracionada em 5 estágios. As curvas de resfriamento estão apresentadas na Figura 27. A primeira cristalização foi iniciada com 2 Kg de óleo de palma e 4 kg de acetona. As temperaturas finais de cristalização dos estágios 1 a 5 foram de 16, 4, -8, -25 e -48C, respectivamente. Antes de cada cristalização o ar foi removido do cristalizador com nitrogênio. O cristalizador foi protegido da luz com folha de alumínio. A agitação foi mantida em 30 rpm. Cristais de β -PPP (100 ppm) foram adicionados na 1ª cristalização à temperatura de 23°C, na segunda cristalização a adição de cristais (β -POP) aconteceu em temperatura de 16 C.

Os cristais formados em cada estágio foram removidos por filtração e lavados no mesmo filtro. A temperatura da acetona foi 2C abaixo da usada na cristalização, para evitar a dissolução de cristais durante a lavagem. A quantidade de solvente usado na lavagem em cada estágio foi a necessária para que os filtrados fossem transparentes, ou seja, visando que a maior porção de carotenóides passasse e se concentrasse nos filtrados.

As quantidades de acetona usadas na lavagem foram de 1,2, 3,9, 2,3, 4,6 e 6,9 kg, para os estágios 1 a 5, respectivamente.

Durante a filtração, o ar introduzido tanto no cristalizador quanto no filtro foi seco, passando através de um leito fixo de sílica gel. Isso para evitar condensação de água na solução óleo-acetona.

A acetona foi removida das frações oleica e esteárica a pressão reduzida e temperatura de 40C.

- a - Cristalizador
- b - Motor movido a ar comprimido
- c - Banho termostaticizado
- d - Filtro
- e - Tanque de filtrado
- f - Bomba de vácuo
- g - Banho termostaticizado

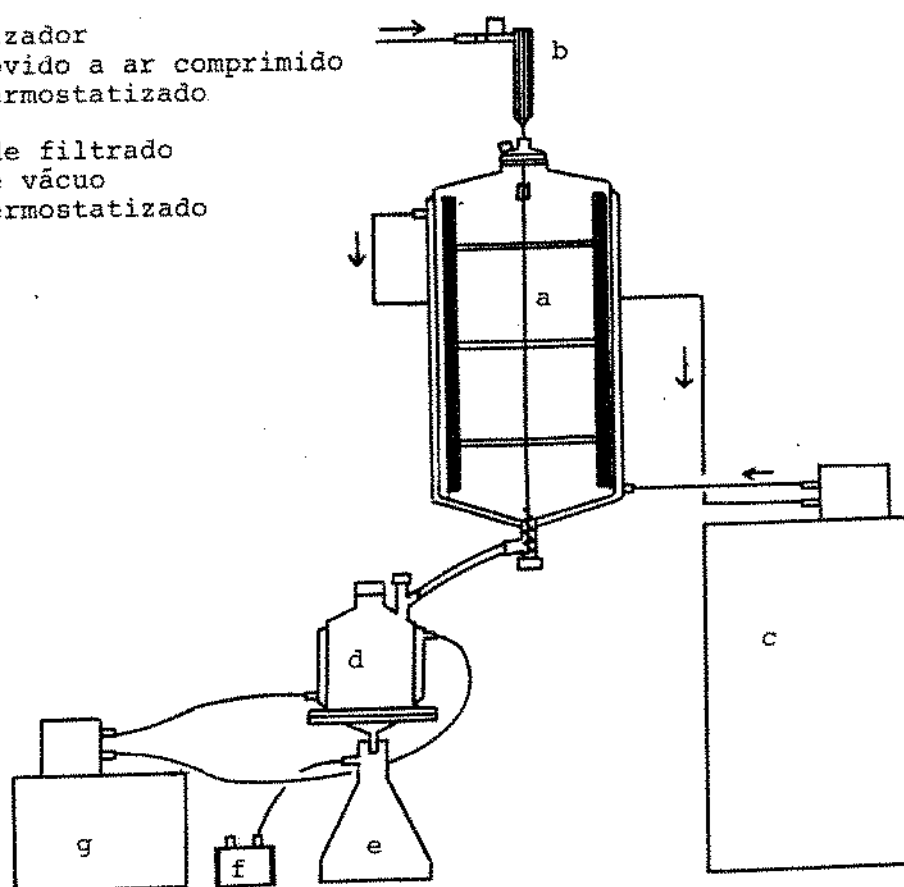


Figura 25 - Unidade pré-piloto de fracionamento com solvente

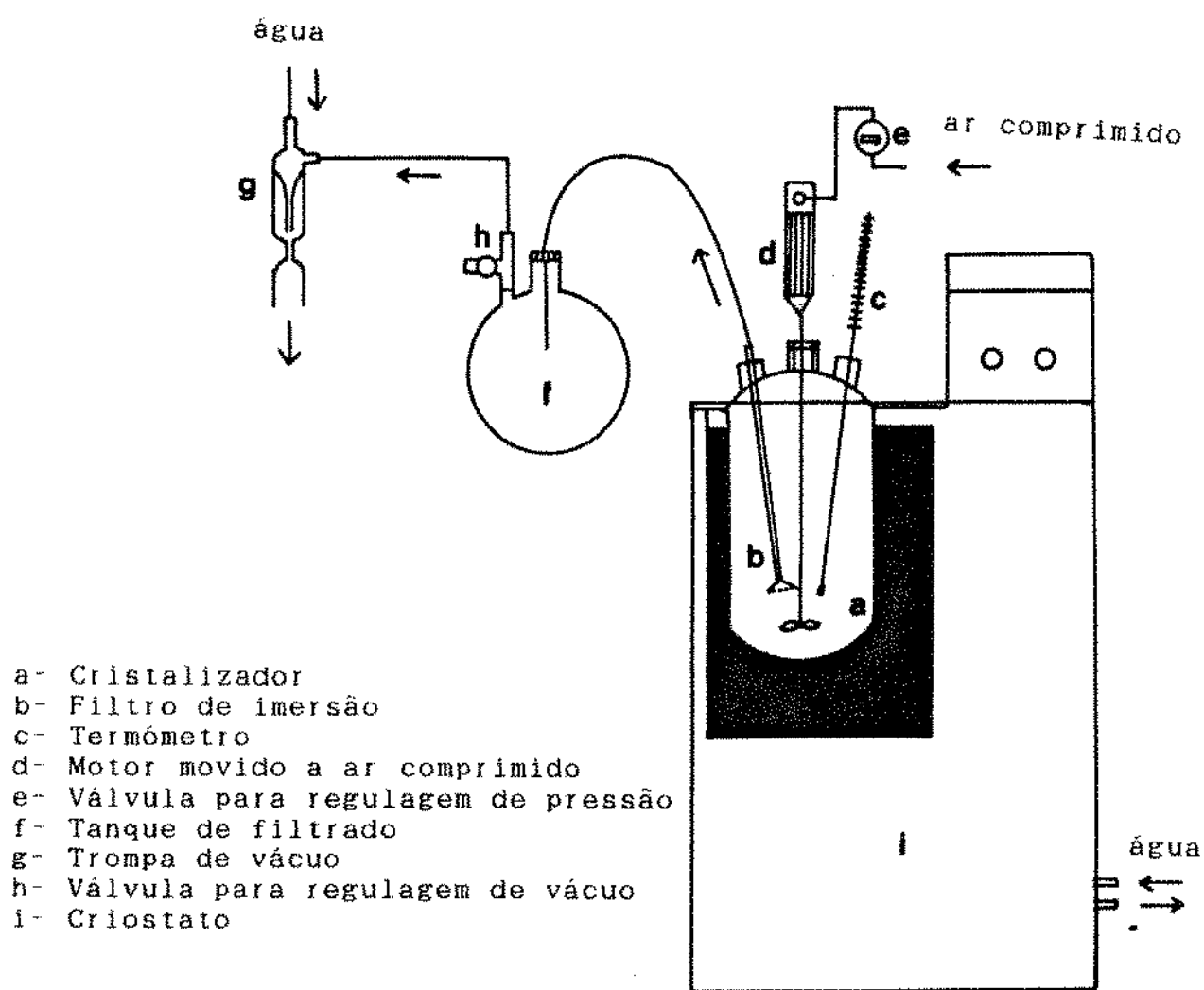


Figura 26 - Unidade piloto de cristalização a baixas temperaturas

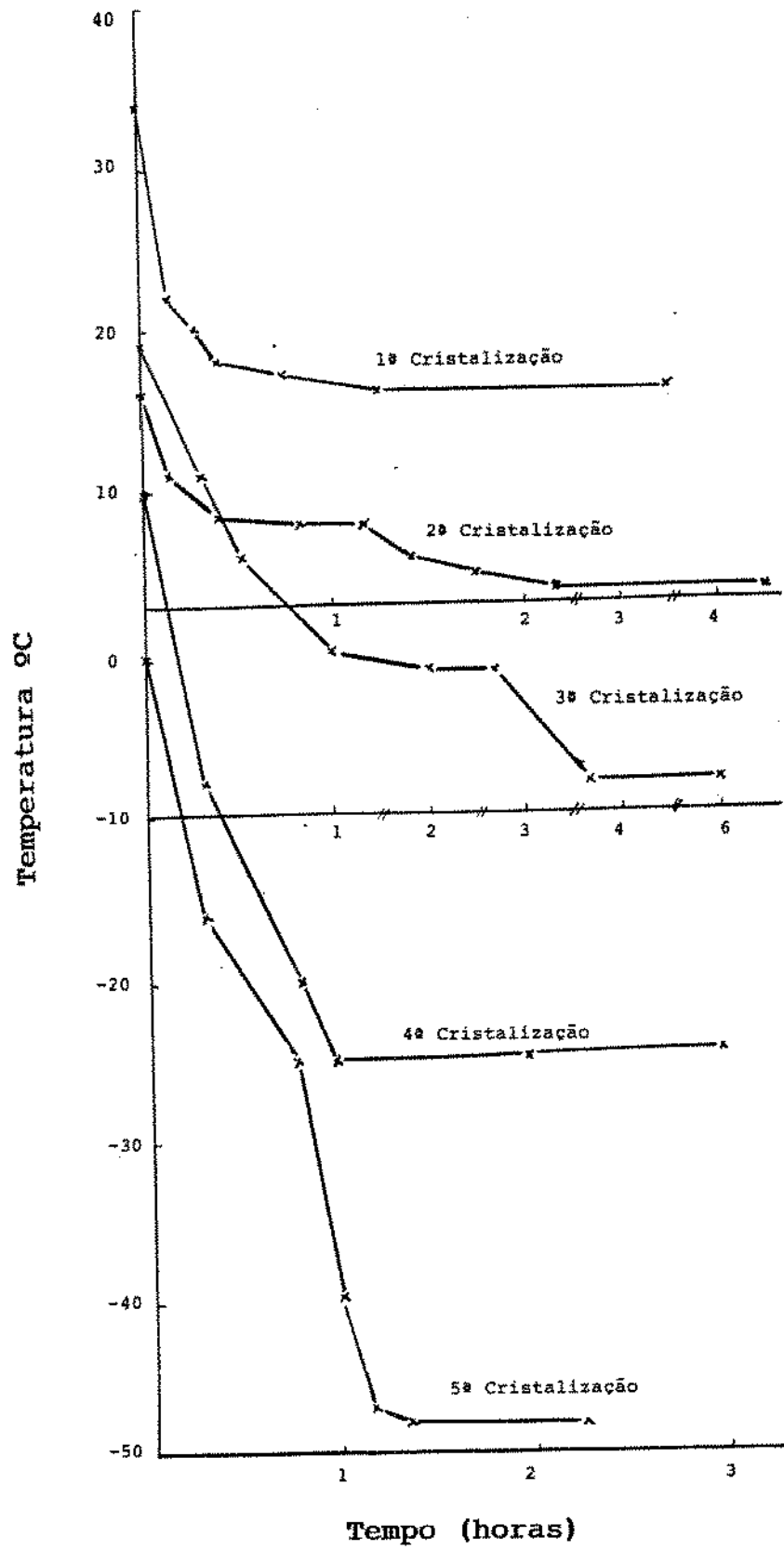


Figura 27 - Curvas de resfriamento para cristalização fracionada do óleo de palma em solução de acetona

3.2.4. Características das frações de óleo de palma obtidas por cristalização fracionada

a. Características químicas

- Índice de Iodo - foi calculado através da composição de ácidos graxos e por titulação, conforme o método da AOCS cd 1-25.

- Carotenos totais - foram determinados espectrofotometricamente como descrito previamente (TRUJILLO-QUIJANO, 1988). As leituras foram realizadas no espectrofotômetro UV/vis Perkin-Elmer, modelo Lambda 3.

- Teores de α - e β - caroteno e valor de vitamina A, realizado como descrito no item 3.2.1.

- Composição em ácidos graxos - Os ésteres metílicos foram preparados de acordo com o método HARTMAN & LAGO (1973) e analisados em cromatógrafo Perkin-Elmer Sigma 3B, equipado com coluna 10% DEGS em Chromosorb W e detector de ionização de chama. Como gás de arraste foi usado nitrogênio; a temperatura do detector e injetor foi mantida a 225°C, enquanto que a da coluna a 175°C. A quantificação dos ácidos graxos foi feita com um integrador Perkin-Elmer LCI-100. A identificação foi conduzida, comparando os tempos de retenção com padrões conhecidos, confrontando valores de logaritmo de tempo de retenção X número de carbonos e pelos fatores de separação (KATES, 1972).

b. Características físicas

- Ponto de escorregamento - De acordo com o método AOCS Cc 2-38.

- Ponto de névoa - Segundo o método AOCS Cc 6-25.

- Determinação da porcentagem de gordura sólida - Foi determinada por ressonância magnética nuclear pulsada. As amostras fundidas foram condicionadas a 40 C x 30 minutos, 0C x 90 minutos, 10 C x 30 minutos e, seguidamente, por 30 minutos na temperatura de leitura (10, 15, 20, 25 , 30, 35 e 40 C). As leituras foram feitas no aparelho de RMN - Minispec pc 20i.

- Cor - Foi lida no Tintômetro Lovibond modelo E, usando cubetas de 2,54cm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos de polpa de frutos de diferentes palmeiras oleaginosas

Óleos de frutos frescos

Em óleos de frutos frescos provenientes de palmeiras *E. guineensis*, Jacq. das variedades *dura dumpy*, *tenera* e *psifera* e de palmeiras *E. oleifera*, 12 carotenóides foram identificados e quantificados: *cis*-fitoflueno, 13-*cis*- α -caroteno, α -caroteno, 13-*cis*- β -caroteno, β -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno, ζ -caroteno, zeaxantina, β -criptoxantina, poli-*cis*-licopeno, mono-*cis*-licopeno e licopeno. Os espectros de absorção UV/vis desses pigmentos estão mostrados nas Figuras 28-37 e os máximos de absorção no Quadro 20. A concentração individual dos pigmentos é apresentada no Quadro 21.

A identificação dos isômeros *cis* foi realizada comparando os espectros de absorção antes e depois da isomerização catalizada por iodo. Isômeros *cis* de α -caroteno, β -caroteno e licopeno mostram absorvâncias máximas entre 2-3nm abaixo as dos seus correspondentes isômeros *trans* e picos "*cis*" a 329, 337-338 e 316nm, respectivamente. A isomerização catalizada por iodo produz um deslocamento batocrômico do espectro para uma aproximação com o do seu respectivo isômero *trans*. Em

Quadro 26 - Absorção máxima dos carotenóides de óleos de palmeiras oleaginosas

Carotenóide	Antes de isomerização			Depois de isomerização catalisada com iodo		
cis - fitoflueno	367	348	329	370	350	329
13 - cis - α - Caroteno	466	438	416	329	440	419 *
α - Caroteno	472	444	420	468	440	417
13 - cis - β - Caroteno	467	442	(419)	337	445	(423) *
β - Caroteno	475	448	(424)	471	445	(423)
9 - cis - β - Caroteno	472	445	(422)	338	446	(424) *
ζ - Caroteno	424	400	379	423	398	378
Poly- cis - licopeno 1	466	442	(420)	497	465	440
Poly- cis - licopeno 2	469	444	(420)	497	465	440
Mono- cis - licopeno	492	464	439	361	465	441 *
Licopeno	499	469	441	497	465	440
						361

* Os picos cis ainda são observados, porém em menor intensidade, indicando que a reação não foi completa.

poli-cis-licopeno, a absorção máxima após isomerização tem um deslocamento de 21-23nm para maiores comprimentos de onda.

A ausência de substituintes nos carotenos foi confirmada em placa de sílica gel desenvolvida com 3% de metanol em benzeno, onde os carotenos correm com a frente de solvente e as xantofilas são retidas segundo o tipo e número de substituintes. A β -criptoxantina e zeaxantina (mono e dihidroxilados) mostraram valores de Rf de 0,4 e 0,1. A presença de grupos hidroxilas em posições não alílicas foi confirmada pela resposta positiva a acetilação e reação negativa à metilação.

A ausência de cetocarotenóides foi confirmada pela reação negativa à redução com borohidrato de sódio.

Em todas as amostras, a soma de α e β -caroteno foi maior que 80%; as relações α/β -caroteno foram de 1/1,9, 1/11,1, 1/2,2 e 1/2,6, para óleos de dura dumpy, psifera, tenera e *E. oleifera*, respectivamente. Os altos teores de cis-fitoflueno em óleos de frutos tenera podem ser devidos a desuniformidade do amadurecimento dos frutos que mostram áreas não amadurecidas em torno do pedúnculo.

Os óleos de *E. oleifera* mostraram altos conteúdos de carotenóides (1.576,7 μ g/g) e de valor de vitamina A (21.691 E.R./100g), correspondendo a 1,4 e 1,7; 5,6 e 6,0 e 2,4 e 2,8 vezes maior que os óleos extraídos de frutos de dura dumpy, psifera e tenera, respectivamente.

Comparando os valores das relações E.R./100g: μ g/g de carotenos totais, os óleos dos frutos de *E. oleifera* e psifera mostram valores mais altos que dura e tenera. Este elevado valor no óleo de *E. oleifera* reflete o seu alto conteúdo de α e β -caroteno e alta relação α/β -caroteno (1/2,6). No óleo de psifera a alta relação de E.R./100g: μ g/g de carotenos totais

Quadro 21 - Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos extraídos de frutos frescos de palmeiras oleaginosas

E. guineensis											
Carotenóide *	Dura Dumpy			Peçeira			Tenara			E. Gilefera	
	Concentração		Valor de Vit. A E.R./100 g	Concentração		Valor de Vit. A E.R./100 g	Concentração		Valor de Vit. A E.R./100 g	Concentração µg/g	Valor de Vit. A E.R./100 g
	µg/g	%		µg/g	%		µg/g	%			
Cis-βiflueno	28,5	2,5	-	15,4	5,4	-	8,9	1,3	-	25,1	1,6
13-Cis-α-Caroteno	4,8	0,4	13	0,5	0,2	1	4,5	0,7	12	-	-
α - Caroteno	295,6	26,4	2.511	18,4	6,5	163	163,7	24,8	1.446	424,8	26,9
13-Cis-β - Caroteno	11,6	1,0	103	8,2	2,9	72	13,4	2,0	118	61,4	3,9
β - Caroteno	576,1	51,4	9.602	202,1	71,4	3.368	362,6	54,9	6.043	1.026,1	65,1
9 - Cis - β - Caroteno	11,9	1,1	75	1,2	0,4	8	1,7	0,3	11	-	-
γ - Caroteno	13,4	1,2	-	1,1	0,4	-	10,3	1,6	-	-	-
Zeaxantina	tr	tr	-	6,0	2,1	-	tr	tr	-	tr	tr
β - Criptoxantina	tr	tr	-	tr	-	-	tr	tr	-	31,0	2,0
Poli-cis-licopeno	41,4	3,7	-	8,8	3,1	-	22,3	3,4	-	-	-
Mono-cis-licopeno	7,4	0,7	-	3,5	1,2	-	3,1	0,5	-	-	-
Licopeno	17,2	1,5	-	0,7	0,2	-	7,3	1,1	-	tr	tr
Não identificado	112,8	10,1	-	17,3	6,1	-	62,7	9,6	-	8,4	0,5
TOTAL	1.120,7	100,0	12.404	283,2	100,0	3.612	660,5	100,0	7.630	1.576,8	100,0
α + β - Car (Cis+Trans)	900	80,3		230,4	81,4		545,9	82,7		1.512,3	95,9
Total Isomers cis	105,6	9,4		43,6	15,4		56,4	8,6		86,5	5,5
α-γ/β - Caroteno	1/1,9			1/11,1			1/2,2			1/2,6	
E. R./100 g : µg/g de caroteno totais	11,1/1			12,7/1			11,5/1			13,8/1	

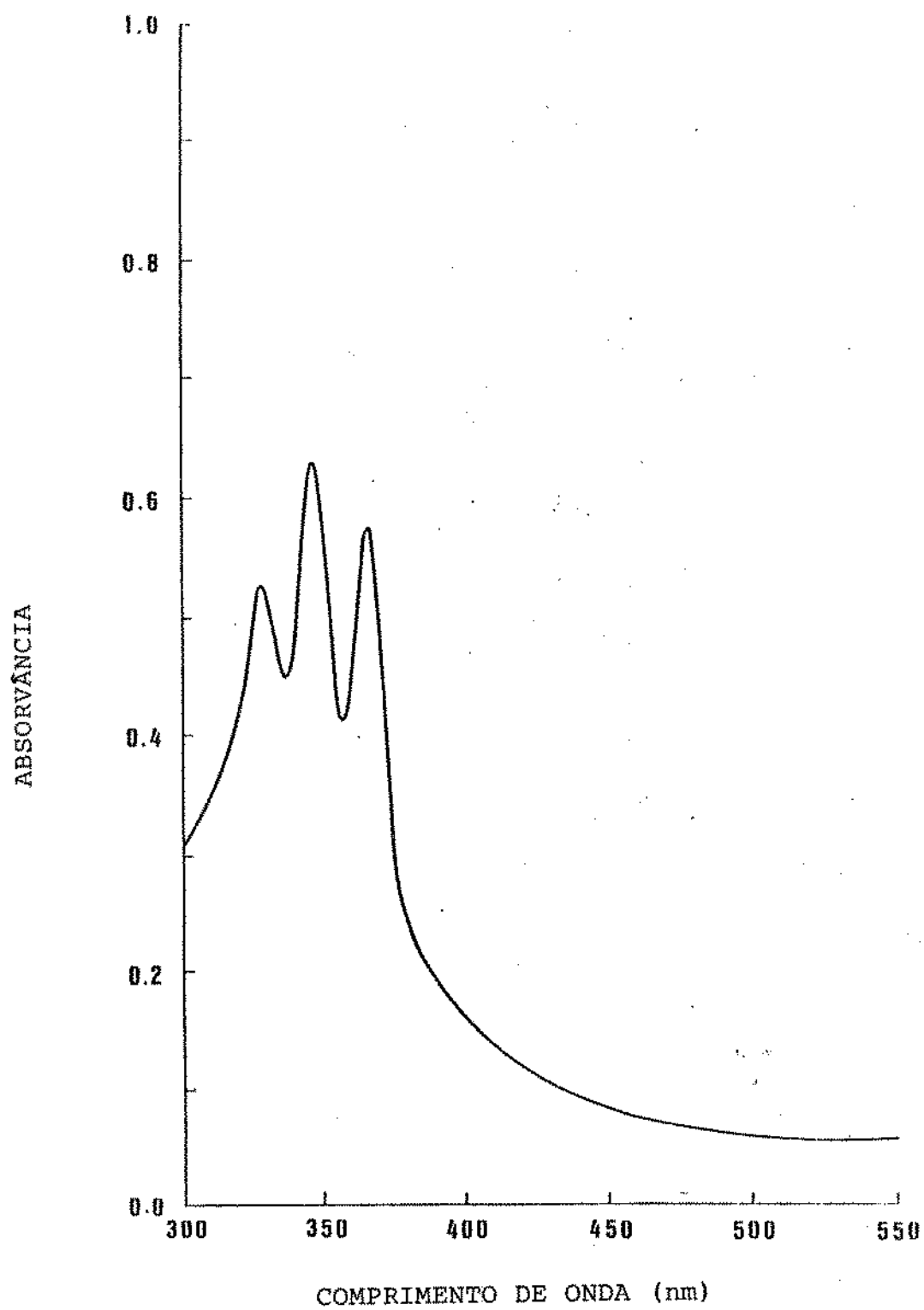
* A menos que não seja especificado, os carotenóides são da forma trans. tr - traços

(12,7/1) foi unicamente devido à sua alta relação de α -/ β -caroteno (1,11,1).

Os valores de vitamina A de 3.612 - 21.691 E.R./100g, confirmam os óleos de palma como excelentes fontes de pró-vitamina A. Esses valores foram calculados usando o fator de conversão geral de NAS-NRC de 1 E.R. a 6 μ g trans- β -caroteno. Baseado nas pesquisas de BRUBACHER & WEISER (1985), OLSON (1987) sugeriu que para os óleos de palma bruto, a relação pode ser de 1 a 2-3, uma vez que os lipídeos aumentaram a biodisponibilidade das pró-vitaminas A. Se esse for o caso, os valores de vitamina A nos óleos de palma analisados pode ser pelo menos o dobro, o que faz esses óleos fontes ainda mais ricas de pró-vitamina A.

Óleos de frutos esterilizados

Os mesmos pigmentos foram detectados em óleos extraídos de frutos esterilizados, porém em diferentes concentrações. Esses resultados estão mostrados no **Quadro 22**. A diferença na composição de carotenóides entre óleos de frutos frescos e esterilizados pode ser devida às diferenças em estabilidade térmica entre os carotenóides. Tomando o poli-cis-licopeno como exemplo esse pigmento ocorre em óleos de frutos frescos (% do conteúdo total de carotenóides) de 3,7% para dura dumpy, 3,1% para psífera e 3,4% para tenera, enquanto que frutos esterilizados ele aparece em níveis de 0,4%, 0,5% e 0,0%, respectivamente. Esses resultados também indicam que o poli-cis-licopeno é um produto preferivelmente de biosíntese que de tratamento térmico. Por outro lado, o tratamento térmico conduz à formação de mono-cis-licopeno. A quantificação de cis-fitoflueno não foi possível em frutos esterilizados devido ao tratamento térmico que produz outros componentes fluo



-Figura28 - Espectro de absorção do *cis*-fitoflueno

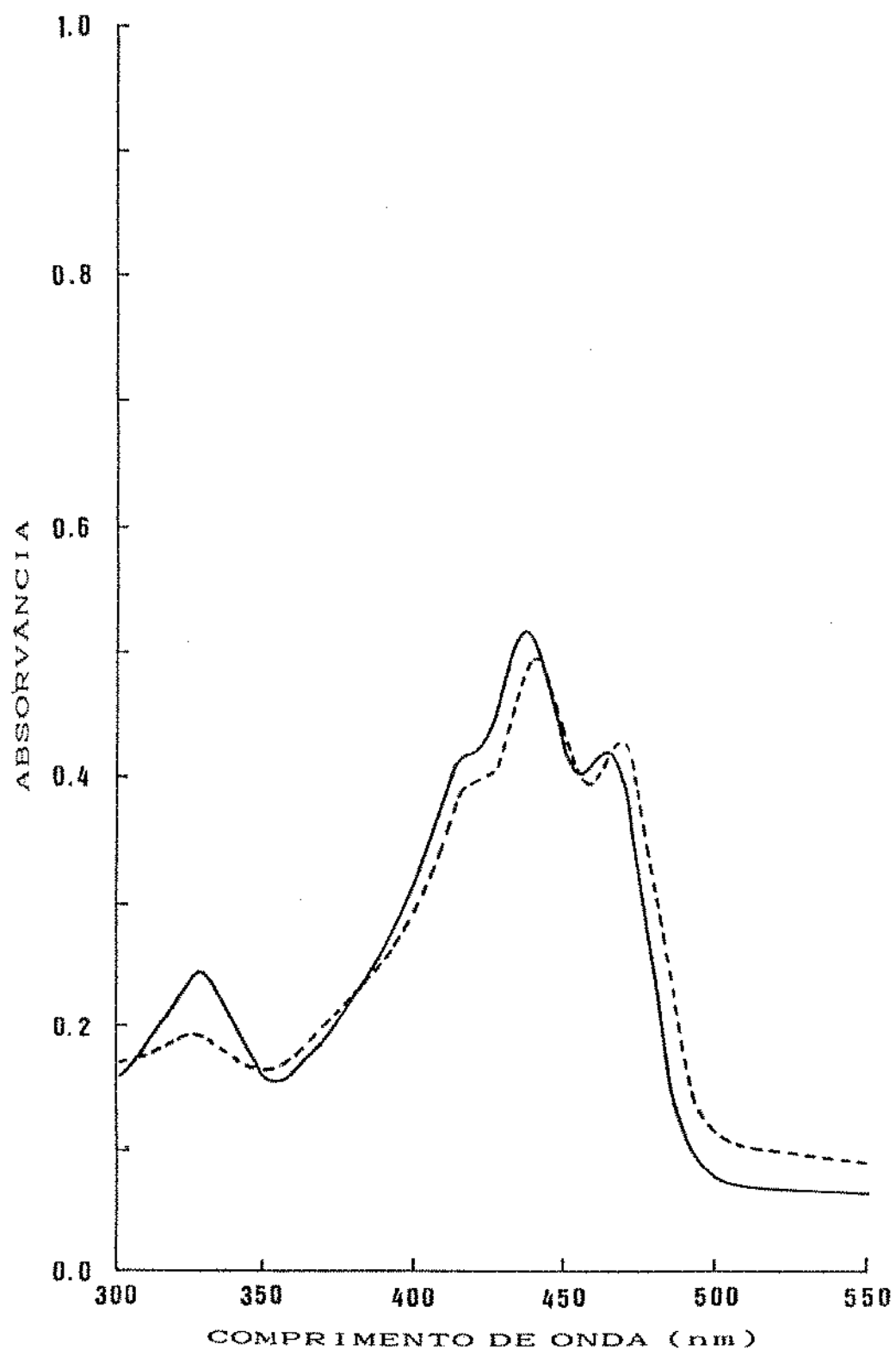


Figura 29 - Espectro de absorção do 13-*cis*-α-caroteno antes (—) e depois de isomerização catalizada por I₂ (---), em éter de petróleo.

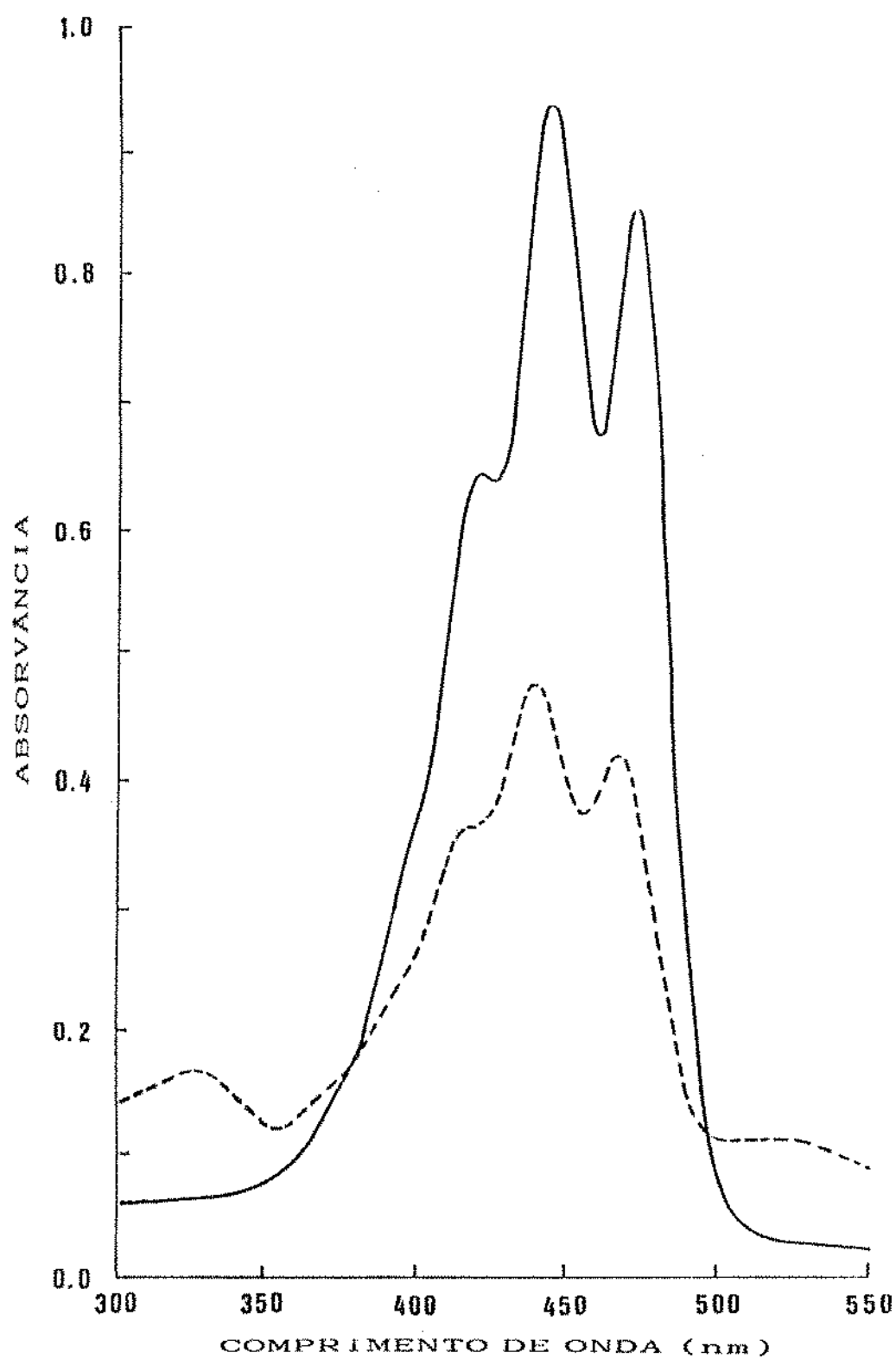


Figura 30 - Espectro de absorção de α -caroteno (**trans**) antes (—) e depois de isomerização catalizada por I_2 (-----), em E. de Petróleo.

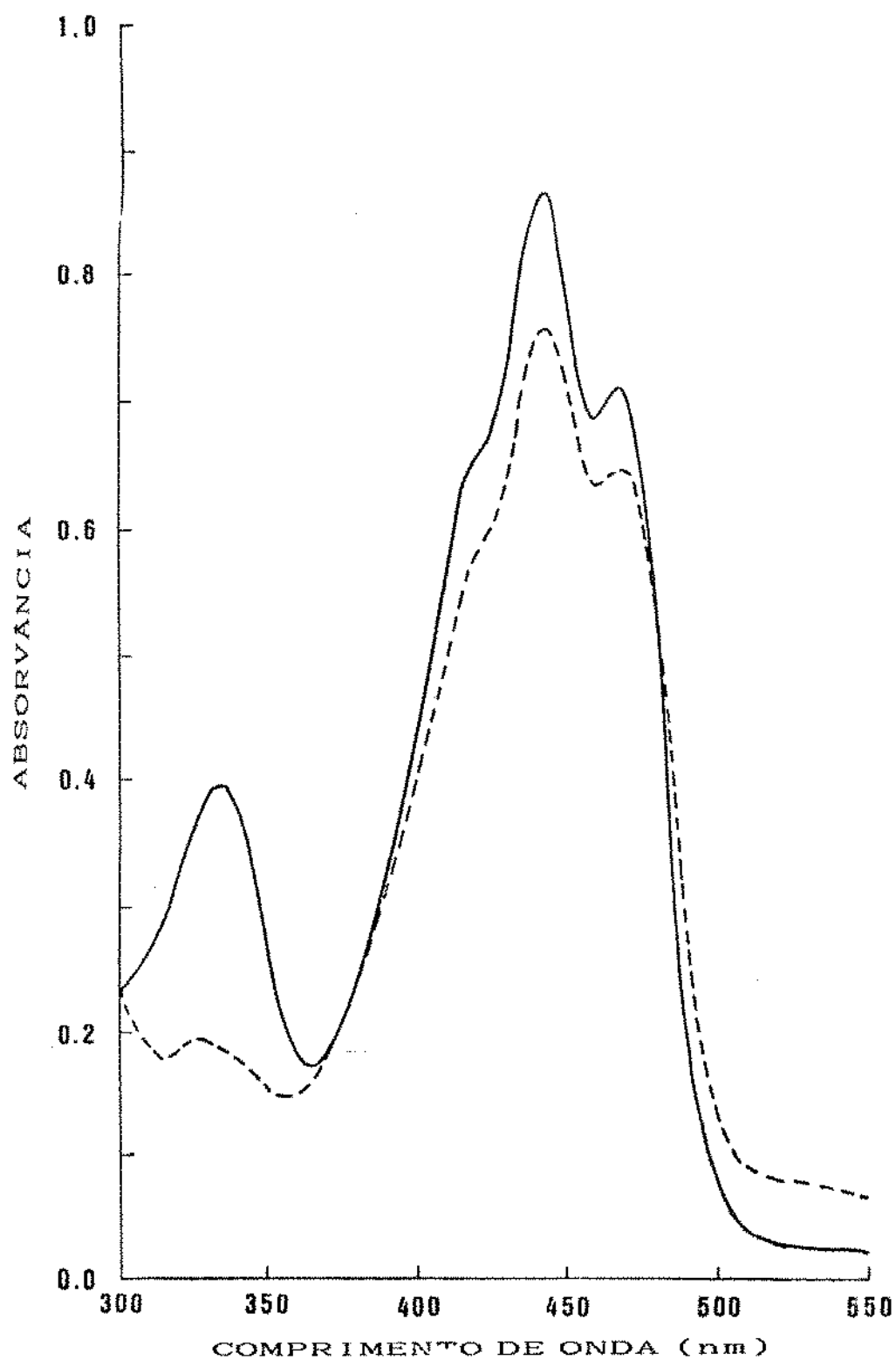


Figura 31 - Espectro de absorção de 13-**cis**-β-caroteno antes (—) e depois de isomerização catalizada por I₂ (----), em eter de petróleo.

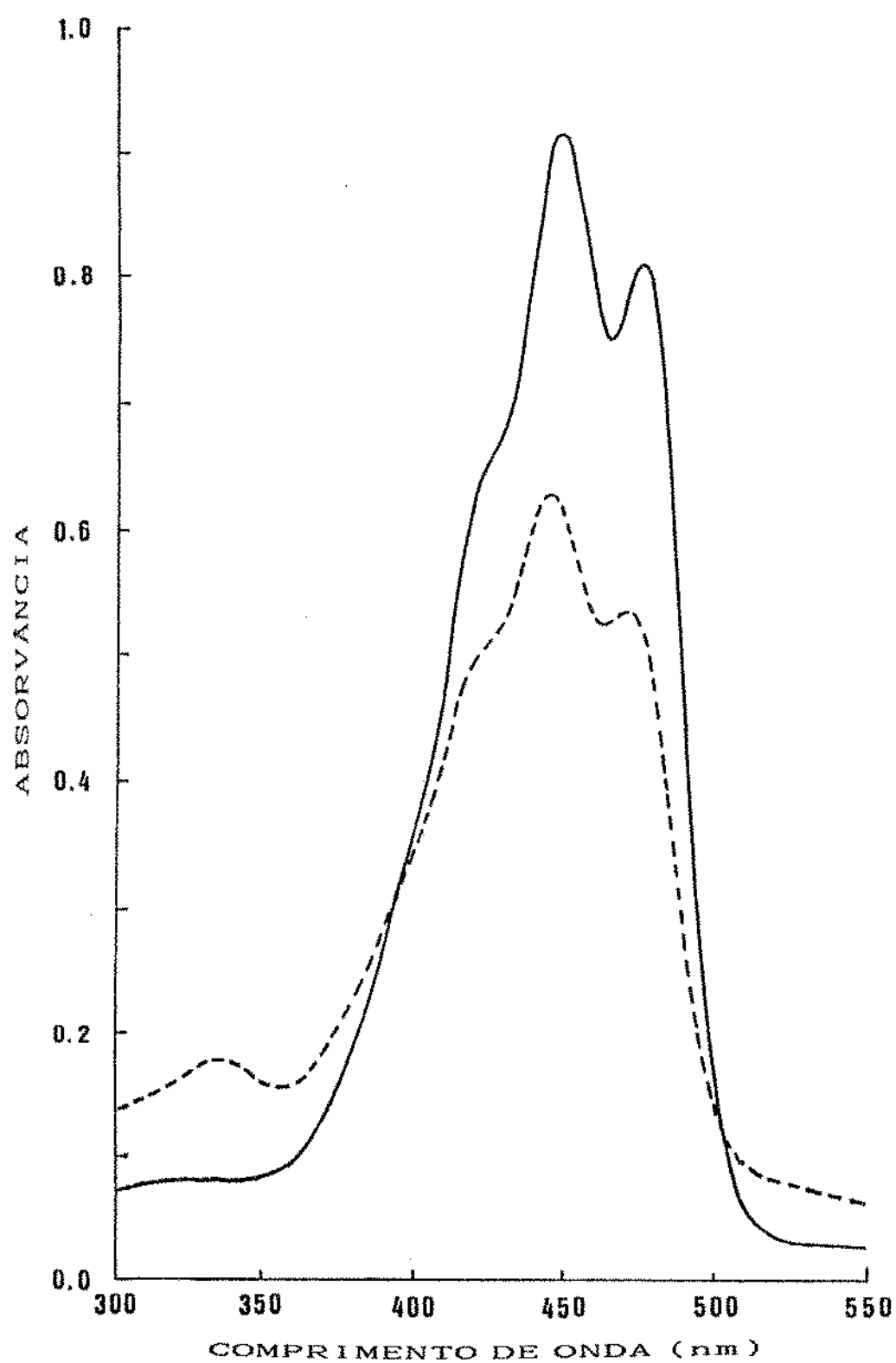


Figura 32 - Espectro de absorção de β -caroteno (**trans**) antes (—) e depois de isomerização catalizada por I_2 (----) em éter de petróleo.

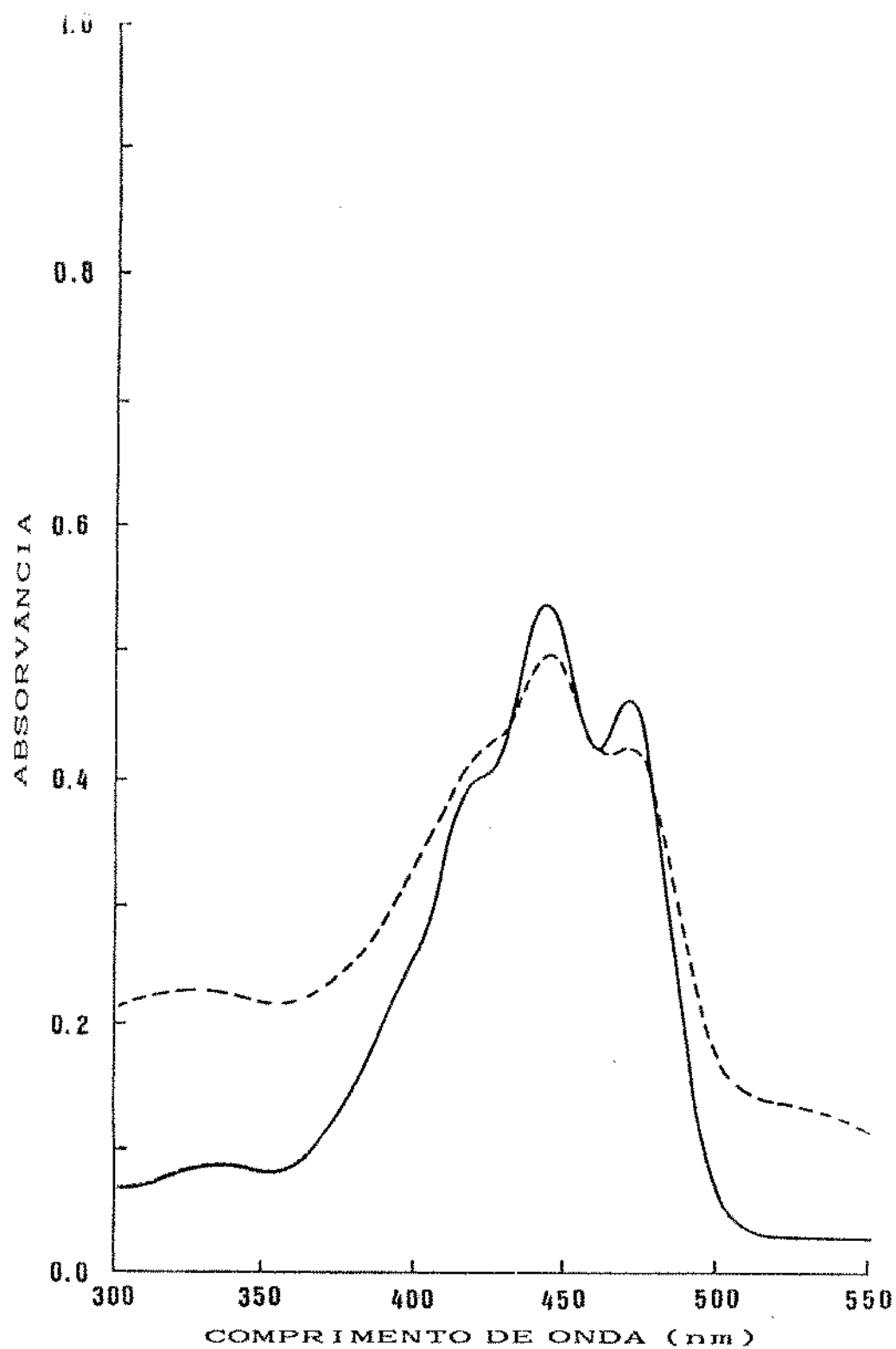


Figura 33 - Espectro de absorção de 9-cis-β-caroteno antes (—) e depois isomerização catalizada por I₂ (---), em éter de petróleo.

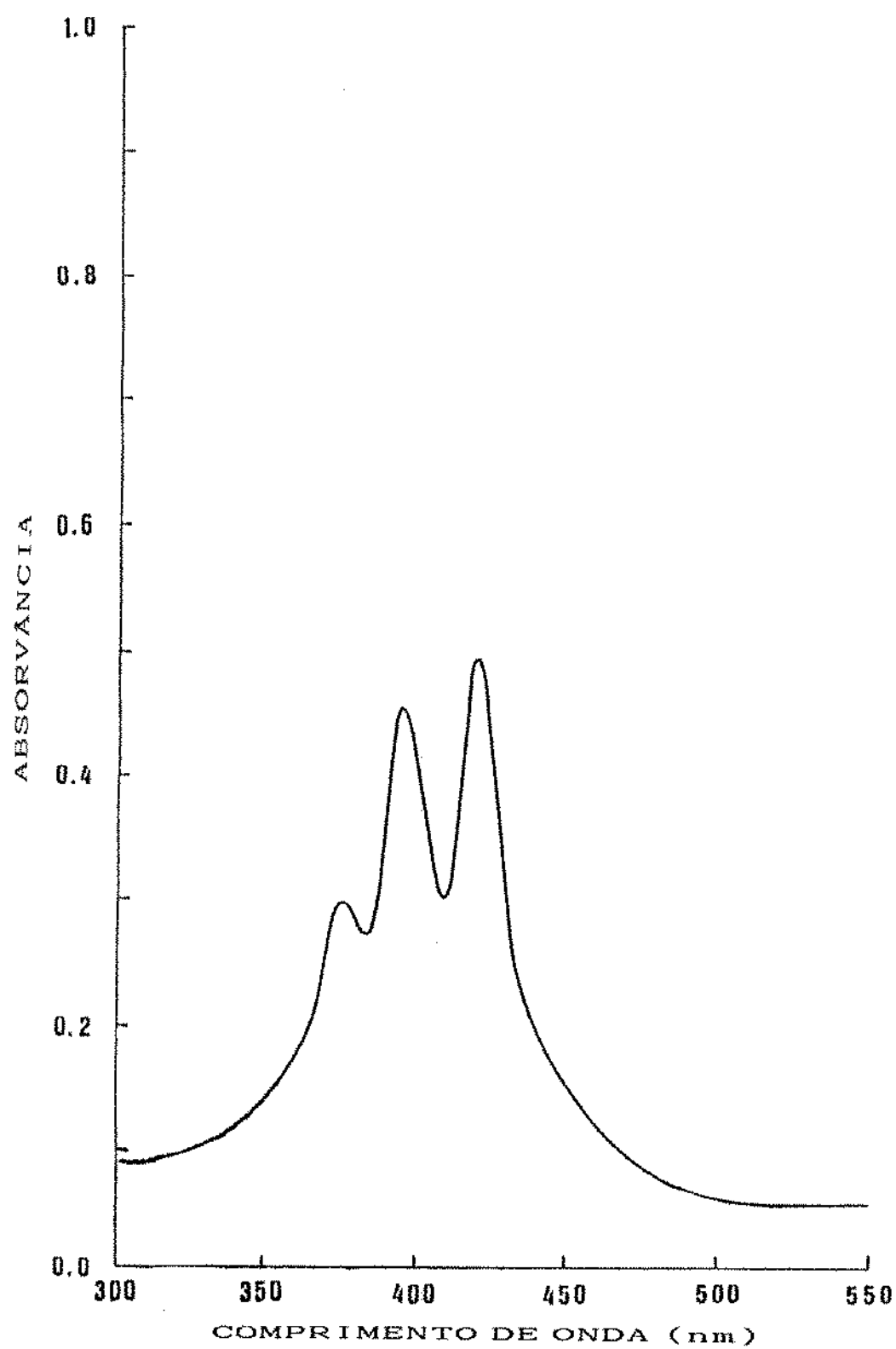


Figura 34. Espectro de absorção de ζ -caroteno em éter de petróleo.

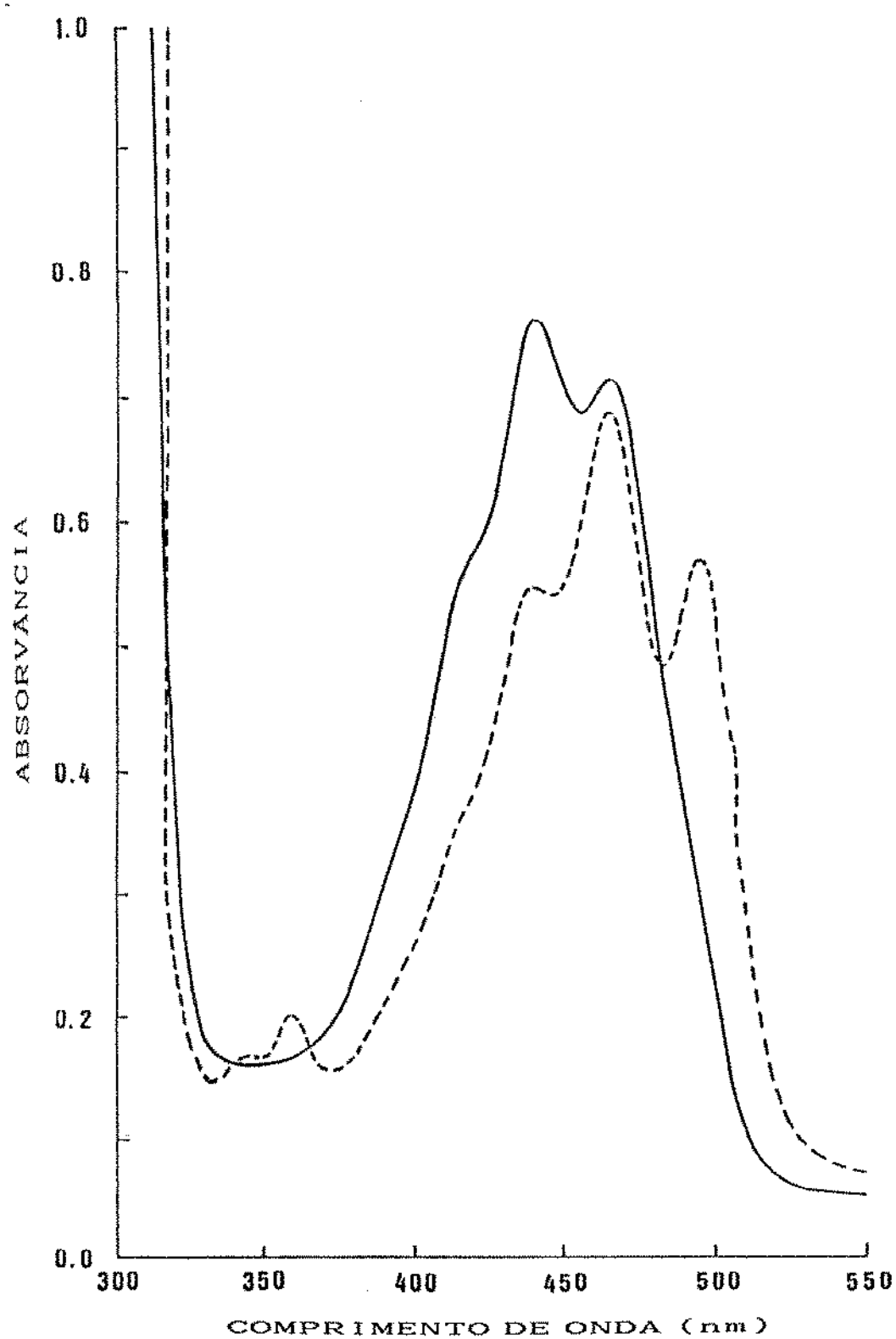


Figura 35.- Espectro de absorção de poli-cis-licopeno antes (—) e depois de isomerização catalizada por I₂ (---), em éter de petróleo.

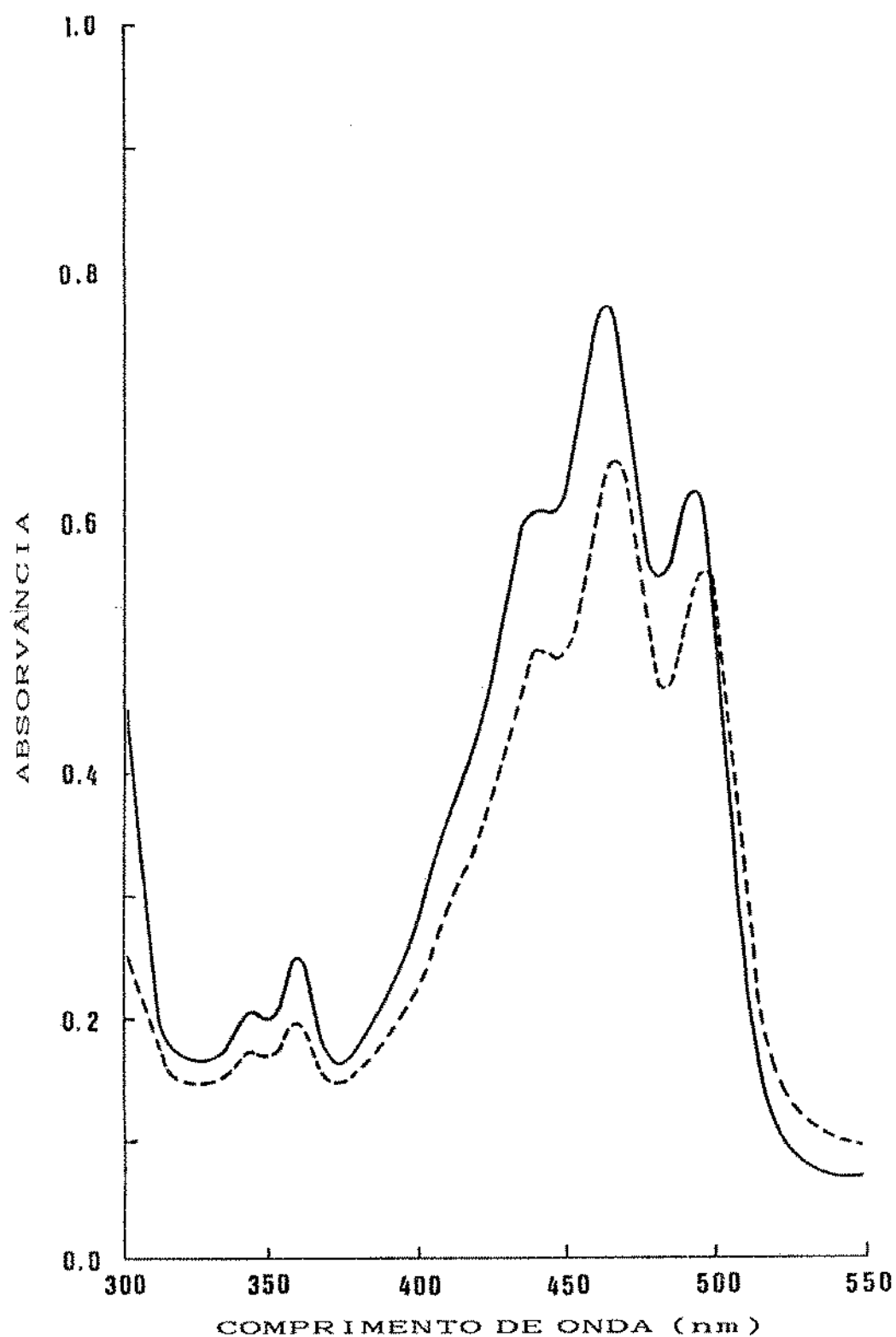


Figura 36 - Espectro de absorção de mono-*cis*-licopeno antes (—) e depois de isomerização por I_2 (---), em éter de petróleo).

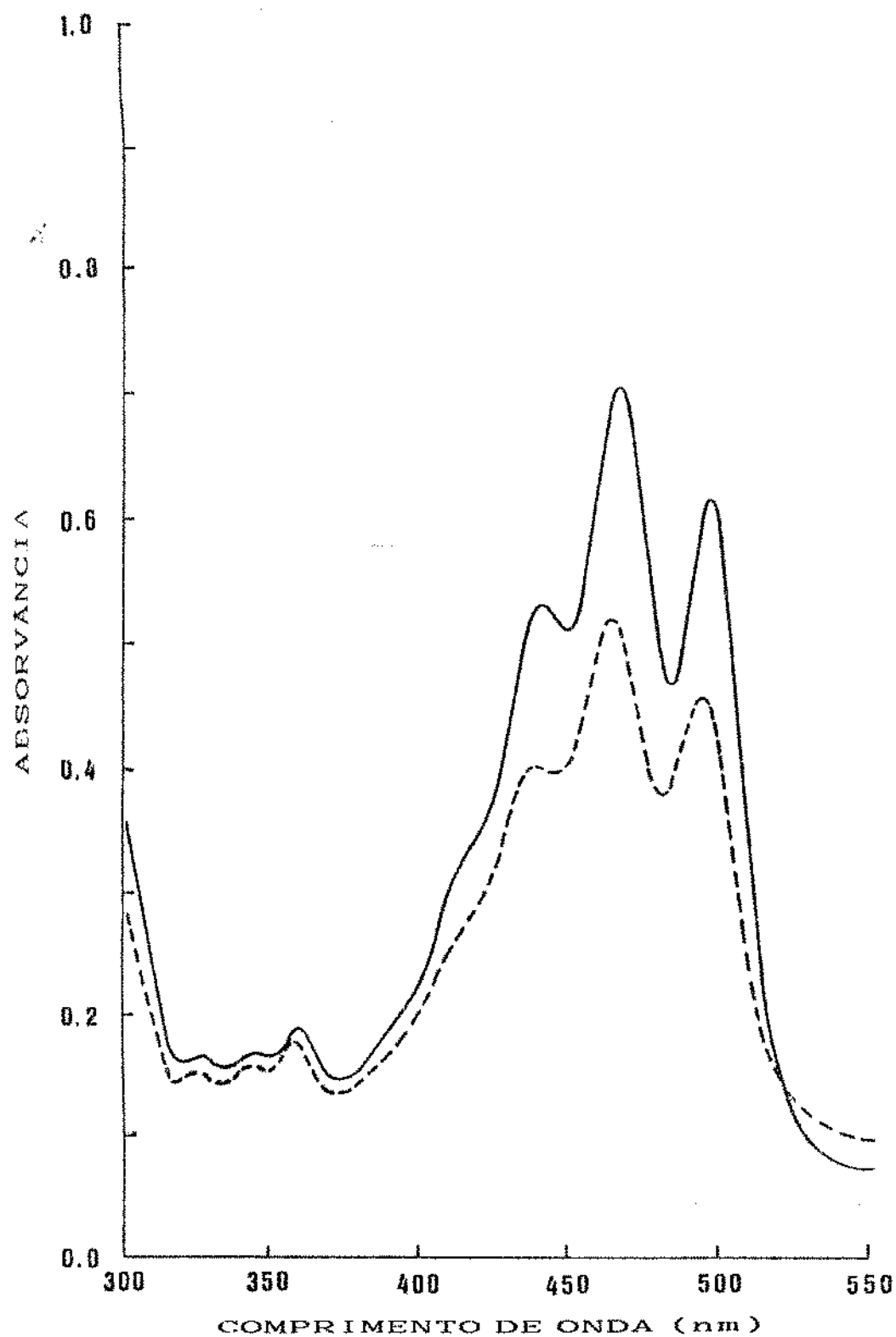


Figura 37- Espectro de absorção de licopeno (**trans**) antes (—) e depois da isomerização catalizada por I_2 (---), em éter de petróleo.

rescentes com a mesma polaridade que o *cis*-fitoflueno, tornando-se difícil a separação.

O grau de isomerização dos pigmentos entre os frutos diferem, o total de isômeros *cis* foi de 43,9% para dura dumpy, 50,7% para psifera, 39,0% para tenera e 49,0% para *E. oleífera*. Essa diferença provavelmente se deve às variações nas taxas de transferência de calor entre os frutos, devido a variação da superfície, da espessura e do coeficiente de transferência de calor.

Em relação ao β -caroteno, 2 tipos de isômeros foram detectados: neo- β -caroteno B e neo- β -caroteno U, as quais tem mostrado serem 13-*cis* e 9-*cis*- β -caroteno (ambos monocis), respectivamente, nas bases dos seus 200MH_Z^{-1} e $50,3\text{MH}_Z$ espectro de ^{13}C -NMR (TSUKIDA et alii, 1981). β -caroteno (*trans*) decresce em óleos de frutas esterilizados para 55,7% no caso da dura dumpy, 56,4% para psifera, 36,9% para tenera e 60,9% para *E. oleífera*. Foi preferencial a formação de 13-*cis*- β -caroteno sobre 9-*cis*- β -caroteno. Relações de produção de isômeros 13-*cis*/9-*cis*- β -caroteno de 1,12/1; 1,15/1; 2,41/1 e 1,46/1 foram observados para os óleos citados acima, respectivamente.

Em óleos de frutos esterilizados, a concentração de α -caroteno (*trans*) foi de 22,7% para dura dumpy, 21,7% para psifera, 42,5% para tenera e 19,6% para *E. oleífera*. Diferentemente do β -caroteno, unicamente um tipo de isômero *cis*, foi detectado, o 13-*cis*- α -caroteno.

Como consequência da isomerização dos pigmentos os valores de provitamina A foram substancialmente reduzidos. Comparando relações E.R./100g:ug/g de carotenos totais entre os óleos de frutos frescos e esterilizados, foram observadas per-

Quadro 22 - Composição de carotenóides e valor de vitamina A de óleos extraídos de frutos esterilizados de palmeiras oleaginosas

E. guineensis													
CAROTENÓIDE *	Dura Dumpy				Psifera				Tenara				E. Olifera
	Concentração		Valor de Vit. A		Concentração		Valor de Vit. A		Concentração		Valor de Vit. A		Concentração
	µg/g	%	µg/g	E.R./100 g	µg/g	%	µg/g	E.R./100 g	µg/g	%	µg/g	E.R./100 g	%
13 - Cis - α - Caroteno	86,8	7,5	231	15	5,5	2,2	63,5	10,0	144,5	9,6	385		
α - Caroteno	228,4	19,7	2.018	127	14,4	5,6	94,1	14,9	341,6	22,7	3.017		
13 - Cis - β - Caroteno	200,3	17,3	1.769	567	63,0	24,7	129,0	20,5	352,2	23,4	3.111		
β - Caroteno	255,1	22,0	4.252	1.468	88,1	34,6	228,9	36,3	400,3	26,6	6.672		
9 - Cis - β - Caroteno	178,7	15,4	1.132	346	54,6	21,4	53,4	8,5	240,8	16,0	1.525		
β - Caroteno	21,2	1,8	-	-	3,3	1,3	5,0	0,8	-	-	-		
Zeaxantina	tr	tr	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr		
β - Criptoxantina	tr	tr	-	-	tr	tr	tr	tr	13,5	0,9	128		
Poli-cis-licopeno	4,7	0,4	-	-	1,2	0,5	-	-	-	-	-		
Mono-cis-licopeno	37,8	3,3	-	-	4,8	1,9	7,1	1,1	tr	tr	-		
Licopeno	21,8	1,9	-	-	4,5	1,8	9,3	1,5	tr	tr	-		
Não identificado	124,7	10,7	-	-	15,5	6,1	40,4	6,4	13,6	0,9	-		
TOTAL	1.159,5	100,0	9.402	2.513	254,9	100,0	630,7	100,0	1.506,5	100,0	14.838		
α + β - Car (Cis+Trans)	949,3	81,9			225,6	88,5	568,9	90,2	1.479,4	98,3			
Total isômeros cis	508,3	43,9			129,1	50,7	253,0	39,0	737,5	49,0			
Relação α ./ β - Caroteno	1/2,0				1/10,3		1/2,6		1/2,0				
Relação R.E./100g : µg/g de caroteno totais	8,1/1				9,9/1		10,0/1		9,8/1				

* A menos que não seja especificado, os carotenóides são da forma trans. tr - traços

das de 27% para dura dumpy, 22% para psifera, 13% para tenera e 29% para *E. oleífera*.

Não foi possível a quantificação das perdas de carotenóides por tratamento térmico, visto que a esterilização conduz a um incremento na eficiência da extração em razão do amolecimento da polpa e pele dos frutos ou degradação térmica do material celular e, provavelmente, pela liberação dos pigmentos carotenóides de alguns complexos com lipo-proteínas e/ou lipo-glucídeos.

A maioria dos trabalhos em carotenóides do óleo de palma não é completa (LOW & ARGOUD, 1950; ARGOUD, 1954a, 1954b, 1958; LONCIN et alii, 1970; MULLER-MULOT, 1976) e não há publicações sobre a separação de isômeros de provitamina A. Pesquisadores da Universidade de Massachusetts (TAN et alii, 1986 e NG & TAN, 1988) publicaram a mais detalhada caracterização de carotenóides do óleo de palma. Porém, alguns desses resultados são surpreendentes. TAN et alii (1986) mencionam ter encontrado em óleo de palma bruto, neurosporeno, α -caroteno, β -caroteno, δ -caroteno, γ -caroteno e licopeno. O α -caroteno aparentemente estava presente em pequenas quantidades, não sendo quantificado. O fitoeno e o fitoflueno, ainda que não encontrados em óleo de palma bruto, segundo esses autores, foram detectados em oleína de palma bruto com e sem adição de BHT, respectivamente. Por outro lado, o α -caroteno aumenta substancialmente (a 109,4 ppm) em oleína de palma filtrada e neurosporeno em óleo de palma bruto com BHT (de 2,4 ppm no óleo bruto a 599,0 ppm). Esses aumentos não podem ser atribuídos à concentração dos pigmentos na preparação da fração de óleo de palma, já que o β -caroteno diminui consideravelmente. É também surpreendente que o α -zeacaroteno seja o único carotenóide presente no óleo de palmiste, já que a amêndoa de palma é

praticamente isenta de carotenóides e a maior porção dos pigmentos detectados no óleo de palmiste são contaminantes da polpa introduzidas durante a extração. A identificação dos pigmentos por estes autores foi baseado somente no espectro de absorção UV/vis e desenvolvimento cromatográfico. No trabalho de NG & TAN (1988), a separação foi realizada por CLAE provido com detector fotodiodo, sendo identificados outros carotenóides, porém baseados somente em tempos de retenção e espectros de absorção UV/vis. Por outro lado, alguns dos aspectos apresentados não correspondem aos típicos dos carotenóides mencionados.

Como se sabe, na maioria dos casos de identificação feita somente pelo espectro de absorção UV/vis e desenvolvimento cromatográfico ou tempo de retenção não é suficiente nem conclusiva. Paralelamente para confirmação são necessárias reações químicas específicas, valores de Rf em CCD, em alguns casos a espectrometria de massas e RMN (RODRIGUEZ-AMAYA, 1984).

4.2. Refinação de óleo de palma por extração líquido-líquido (ELL) usando etanol aquoso

4.2.1. Extração por contato simples com etanol aquoso de diferentes concentrações

Estas experiências foram realizadas usando relações solvente/óleo de 1/1 (p/p), os solventes usados foram misturas de etanol (Et) e água (Ag) de 80% Et e 20% Ag; 90% Et e 10% Ag e 96% Et e 4% Ag (m%). As extrações foram realizadas a 40 e 50 C. Os resultados destas provas estão reunidos no Quadro 23.

Constatou-se que o aumento da concentração alcoólica

conduz a uma maior eficiência de extração dos AGL do óleo. Na extração realizada a 50 °C os teores de AGL removidos do óleo por extração por contato simples, foram de 26,5% para etanol de 80% de concentração, 42,2% para etanol 90% e 44,0% para o etanol 96%. Na extração realizada a 40 °C a separação das fases foi dificultada pelo fato do solvente extratante ser o etanol 80%, devido a forte emulsão formada. Usando etanol de 90% e 96% os rendimentos de extração de AGL foram de 39,4% e 45,3% respectivamente. Comparando os resultados obtidos a 50 °C, observa-se que o rendimento de extração a 40°C usando etanol 90%, é menor em cerca de 2,8% e maior em aproximadamente 1,3%, usando etanol a 96% de concentração.

A extração realizada a 50 °C com etanol de 80% de concentração produziu um extrato alcoólico (livre de solvente) com 70,7% de AGL. O elevado teor de AGL, reflete a baixa solubilidade dos glicerídeos parciais (GP) e triglicerídeos (TG) nesse solvente. Não obstante a elevada concentração de AGL obtido nesse extrato, o rendimento de extração dos AGL foi baixo. Isso também demonstra a baixa capacidade do etanol nessa concentração para extração dos AGL.

A separação dos AGL, GP e TG das fases etanólica (extrato) e oleosa (refinado) em placas de sílica gel (Figura 38), desenvolvida com hexana/éter etílico/ácido acético (70/30/1, v/v), revela que o acréscimo da concentração do etanol aumenta a extração dos AGL, GP e TG.

O aumento da concentração de etanol e da temperatura facilita a separação das fases. Com etanol mais concentrado, a diferença de densidades entre as fases aumenta. Nas temperaturas de 40 a 50°C a diferença de densidades entre as fa-

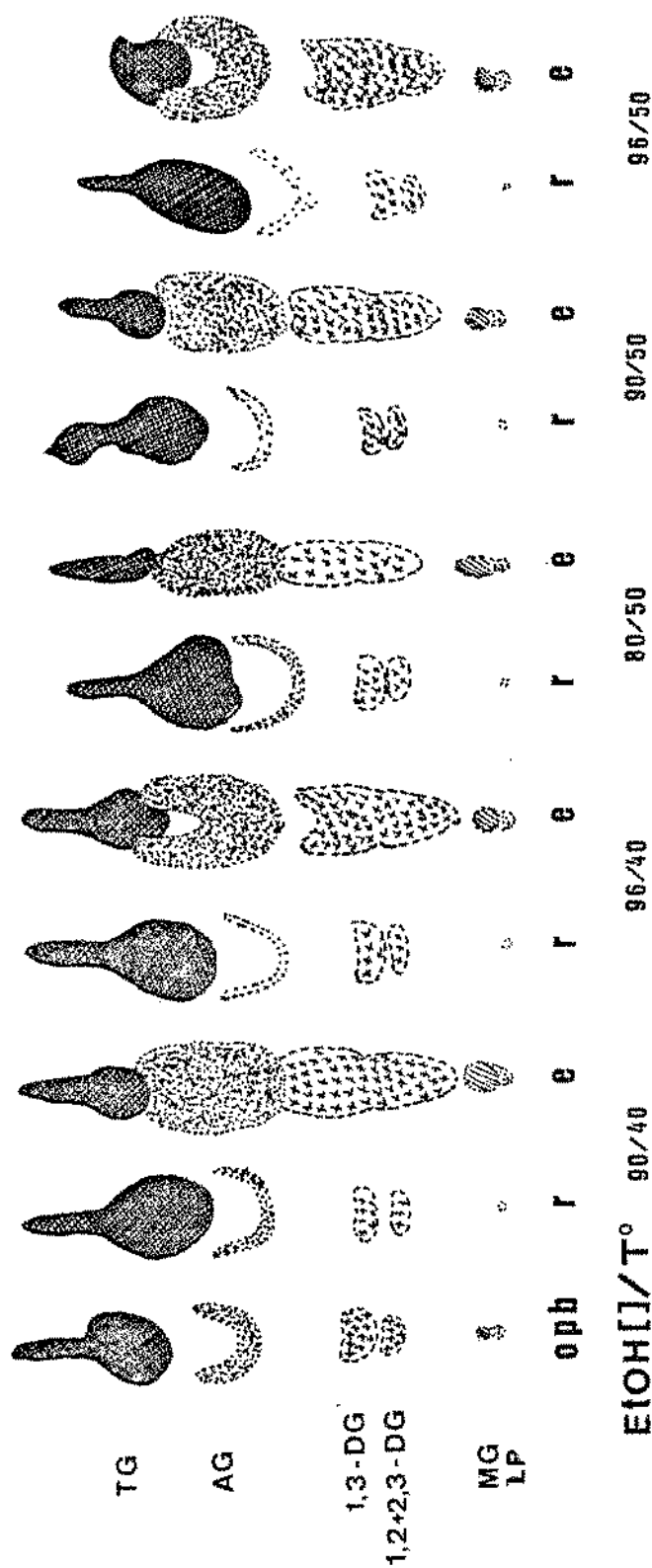


Figura 38 - Separação cromatográfica de componentes de óleo de palma bruto (opb) e de extratos (e) e refinados (r) obtidos por E.L.L., por contato simples, com etanol aquoso de diferentes concentrações a temperaturas de 40 e 50°C. TG = triglicerídeos, AG = ácidos graxos, DG = diglicerídeos, MG = monoglicerídeos, LP = lípidos polares. Análise em placas de sílica gel 0,25mm, desenvolvida com hexano/eter etílico/ácido acético (70/30/1, v/v) e revelado com 1,7 diclorofluorescina.

EtOH[] = concentração de etanol.

ses, sem considerar a transferência de massas entre os dois líquidos, são de 7,8% e 8,6% para o etanol 80%, de 10,7% e 11,1% para o etanol 90% e 13,6% e 14,0% para o etanol 96%.

Na temperatura de 50C, além da maior diferença de densidades, a viscosidade do óleo é aproximadamente 30% menor. Isto é vantajoso, pois, favorece a transferência de massa e a separação de fases.

Aliada as vantagens observadas para o etanol 96% e da temperatura de 50C, o álcool nessa concentração está no seu ponto azeotrópico, o que facilita ainda mais sua utilização.

Experimentos com temperaturas menores de 40 C não foram realizados em razão da alta viscosidade do óleo de palma e pela tendência a cristalização a temperaturas inferiores. Provas com temperaturas maiores que 50C também não foram executadas em razão da elevada pressão de vapor do álcool com a temperatura, assim como também pelo aumento da solubilidade dos TG no etanol e dos AGL no óleo.

4.2.2. Extração por contato simples a partir de óleos contendo diferentes teores de ácidos graxos livres (AGL)

Os resultados de desacidificação por ELL de óleos de palma contendo diferentes teores de acidez (0,23%, 1,70%, 4,00% e 9,65% AGL) estão mostrados nas Figuras 39-44. A extração foi feita usando etanol 95% numa relação óleo/solvente de 1/1.

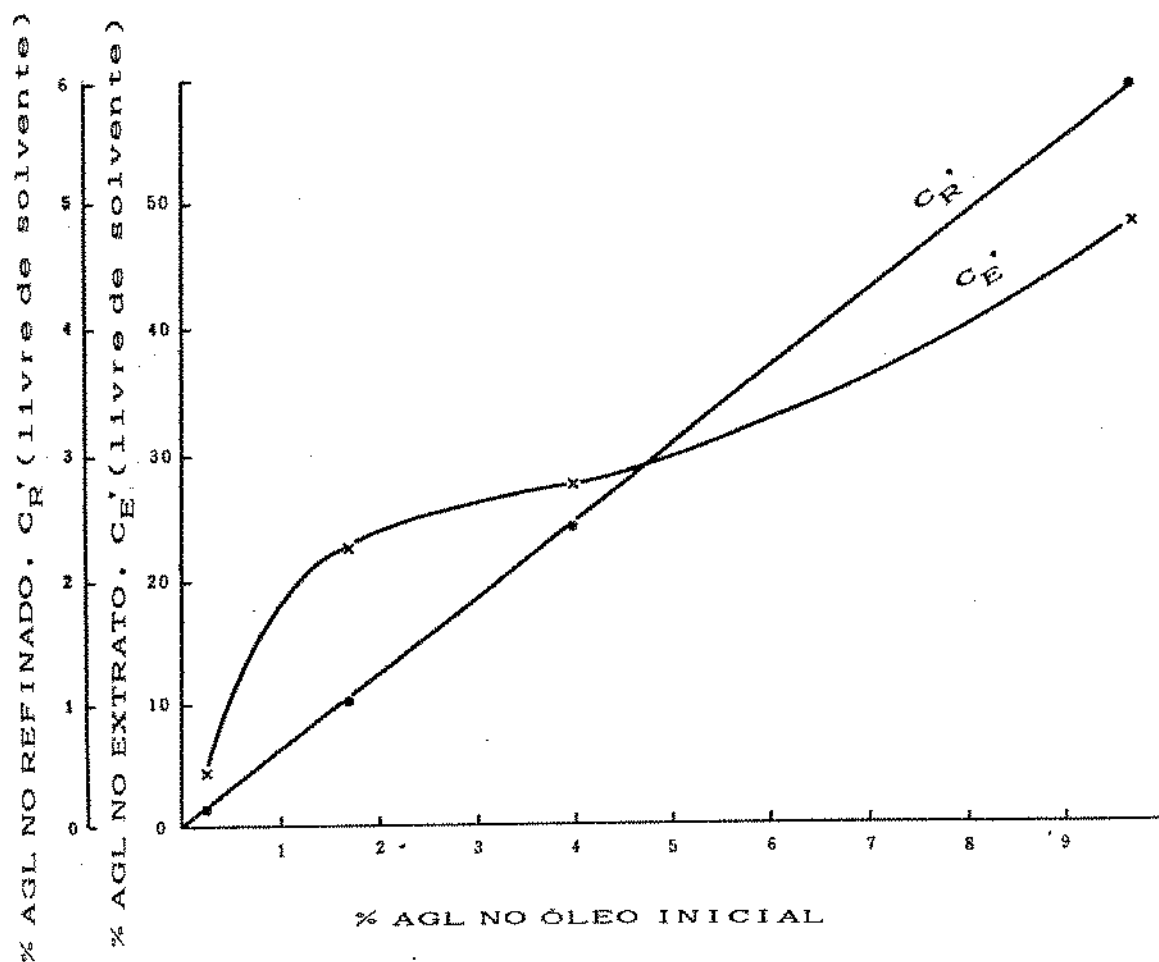


Figura 39 - Variação do teor de AGL no refinado (CR) e no extrato (CE), livres de solvente, com o teor de AGL do óleo inicial.

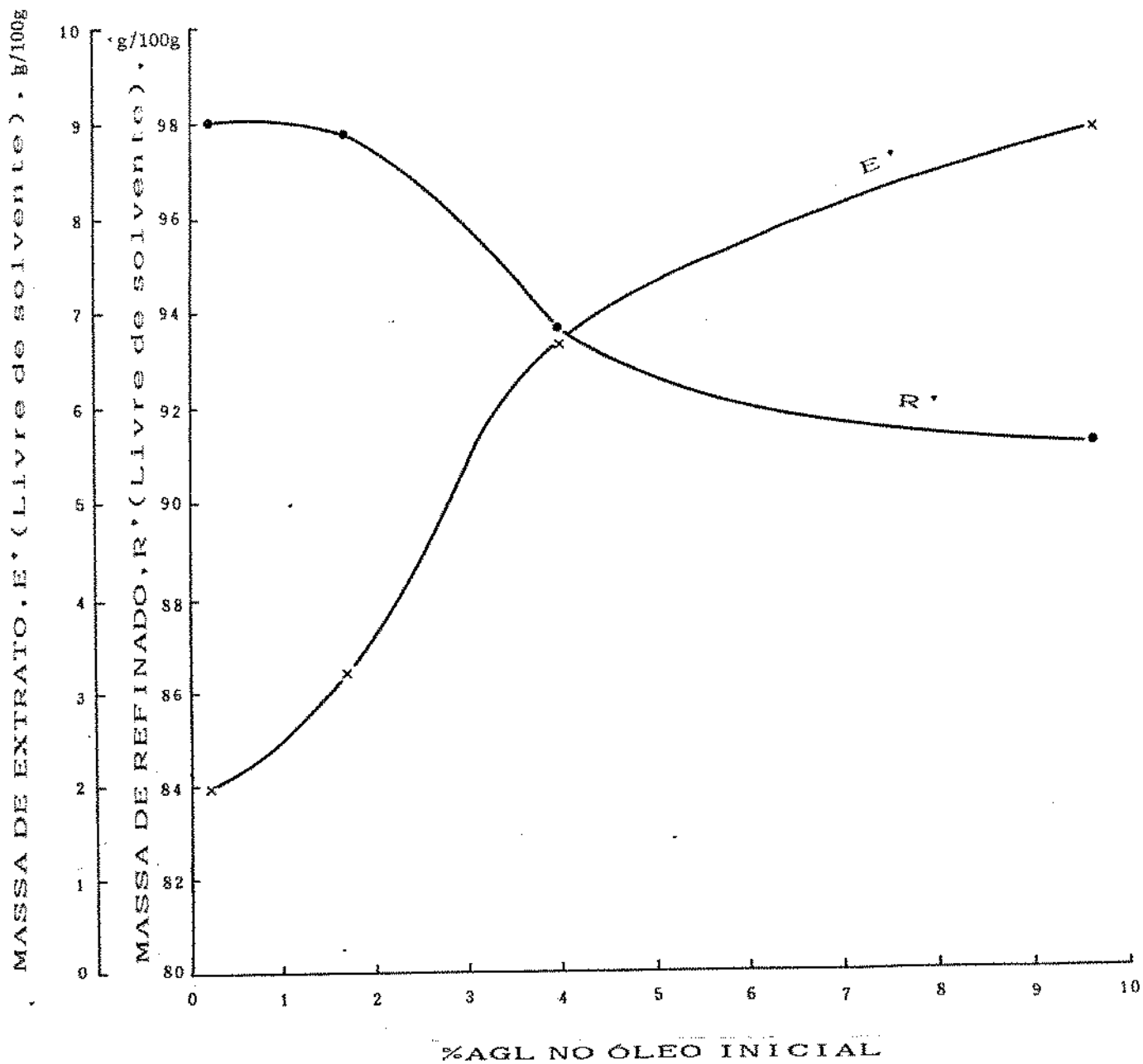


Figura 40 - Variação do rendimento do Refinado (R') e do Extrato (E') livres de solvente, com o teor de AGL do óleo inicial.

Na **Figura 39** mostram-se a variação dos teores de AGL no refinado (C_R) e no extrato (C_E) com o teor de acidez inicial do óleo. Como era presumível, quanto maior acidez na alimentação, maiores são os valores de C_R' e C_E' . OC_R' apresentou-se linear com a acidez inicial do óleo, enquanto que C_E' exibiu comportamento diferente.

Na **Figura 40** mostra-se a variação dos rendimentos de refinado (R') e extrato (E') com o teor de acidez inicial. Conforme previsto, quanto maior a acidez inicial do óleo, o rendimento do refinado decresce, enquanto que o do extrato aumenta.

As massas de ácido no extrato ($E' \times C_E' \times 10^{-2}$) e no refinado ($R' \times C_R' \times 10^{-2}$) são lineares, com teor de AGL no óleo inicial (**Figura 41**), sendo:

$$E' \times C_E' \times 10^{-2} = 0,441 \times \% \text{ AGL no óleo inicial (Equação 1)}$$

$$r = 0,9999$$

$$\bar{x} = 3,17$$

$$\bar{y} = 1,36$$

$$R' \times C_R' \times 10^{-2} = 0,559 \times \% \text{ AGL no óleo inicial (Equação 2)}$$

$$r = 0,9999$$

$$\bar{x} = 3,12$$

$$\bar{y} = 1,77$$

Os valores $E' \times C_E' \times 10^{-2}$ também indicam a quantidade de AGL (g) extraídos com 100g de etanol 96%. Esses valores são maiores partindo de óleos de maior acidez, o que não somente se

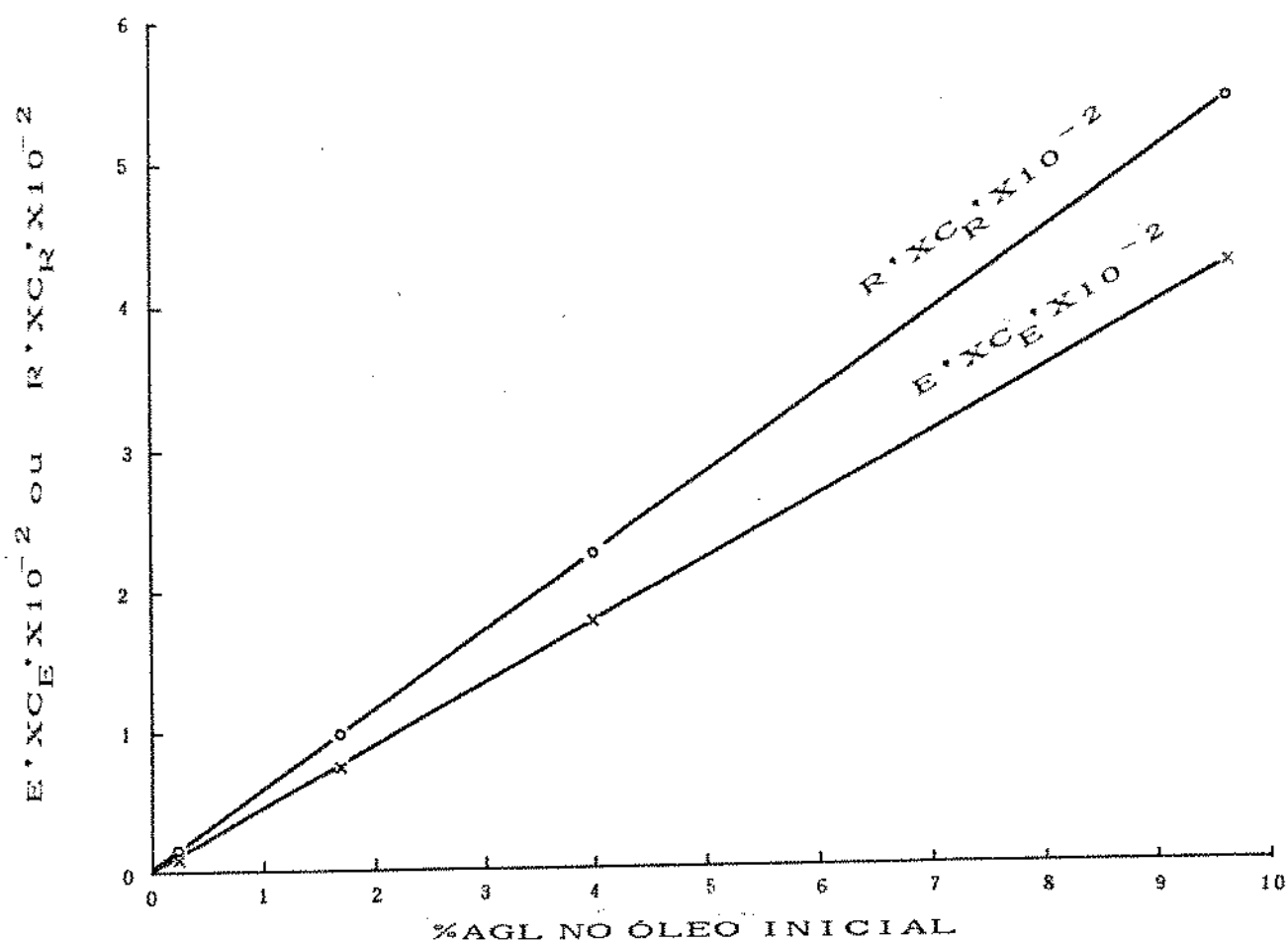


Figura 41 - Variação da massa de AGL no extrato ($E'x C_E'x10^{-2}$) e no refinado ($R'x C_R'x10^{-2}$) com o teor de AGL no óleo inicial.

deve ao maior teor de soluto na alimentação, senão também ao acréscimo da seletividade do solvente extratante com o aumento da acidez do óleo bruto. O acréscimo da seletividade com o aumento do teor de soluto (AGL) pode ser mais claramente apreciado na **Figura 42**, onde se confronta o coeficiente C_E'/C_{ON}' do extrato contra a acidez, onde C_{ON}' é a % de óleo neutro (GP + TG). O coeficiente C_E'/C_{ON}' é tanto maior quanto maior for o teor de AGL do óleo bruto.

Comparando os coeficientes de distribuição das massas de AGL no extrato e refinado ($E' \times C_E'/R' \times C_R'$) com teor de AGL na alimentação (**Figura 43**), pode-se observar que esse valor não é constante. Esse coeficiente é tanto menor quanto menor é o teor de AGL.

Para teores de acidez inicial situados entre 4-9,5%, esse valor manteve-se praticamente constante. Estas observações são de grande importância para os cálculos de transferência de massa e números de estágios teóricos.

Confrontando as massas de AGL dos extratos e refinados obtidos por ELL de óleos e de diferente acidez inicial (**Figura 44**), nota-se que há uma interdependência linear entre eles, sendo:

$$E' \times C_E' \times 10^{-2} = 0,789 \times R' \times C_R' \times 10^{-2} \text{ (Equação 3)}$$

$$r = 0,9999$$

$$\bar{x} = 1,76$$

$$\bar{y} = 1,36$$

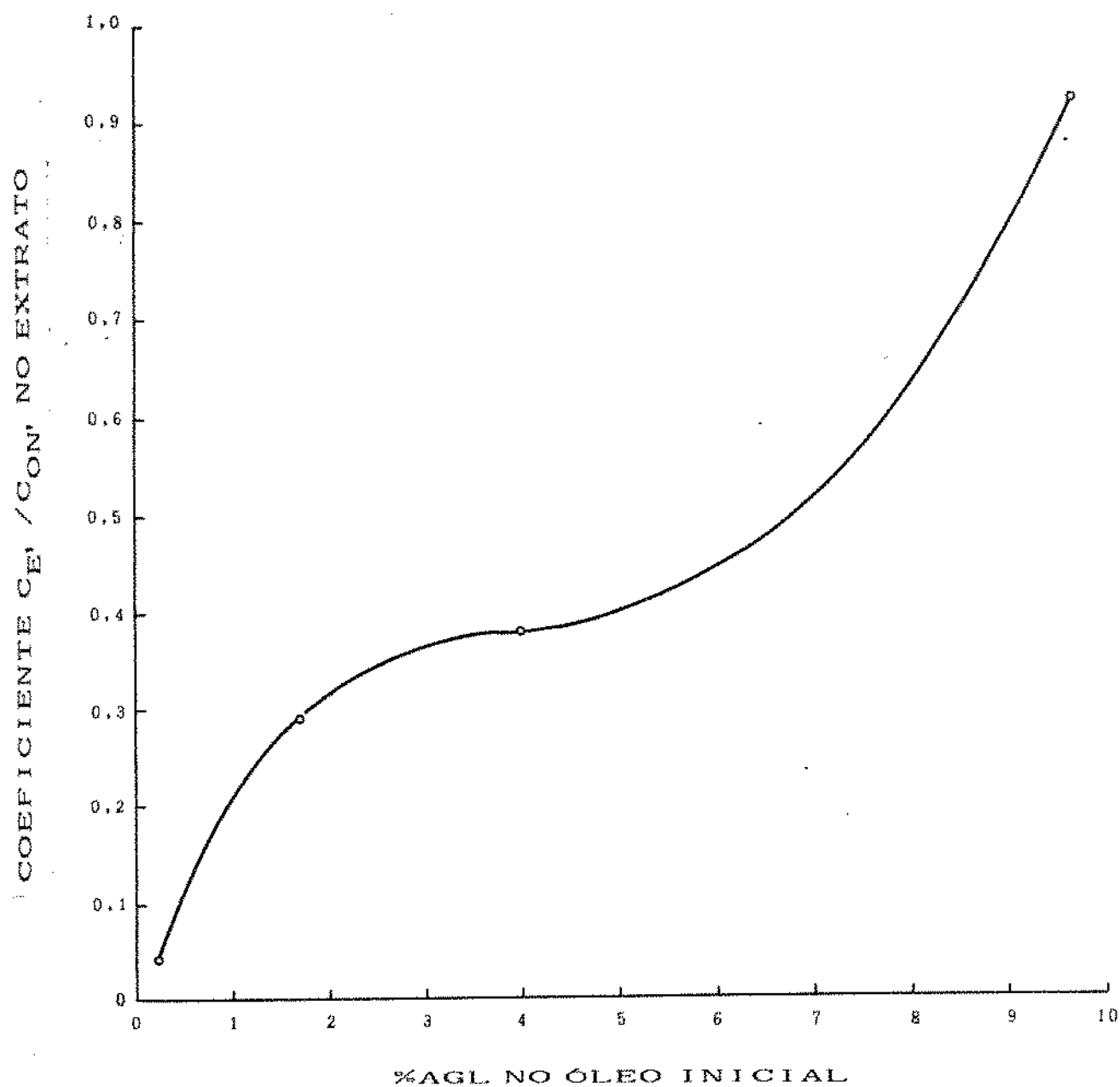


Figura 42 - Variação do coeficiente concentração de AGL (CE') por concentração de óleo neutro (CON') ambos no extrato livre de solvente, com o teor de AGL do óleo inicial.

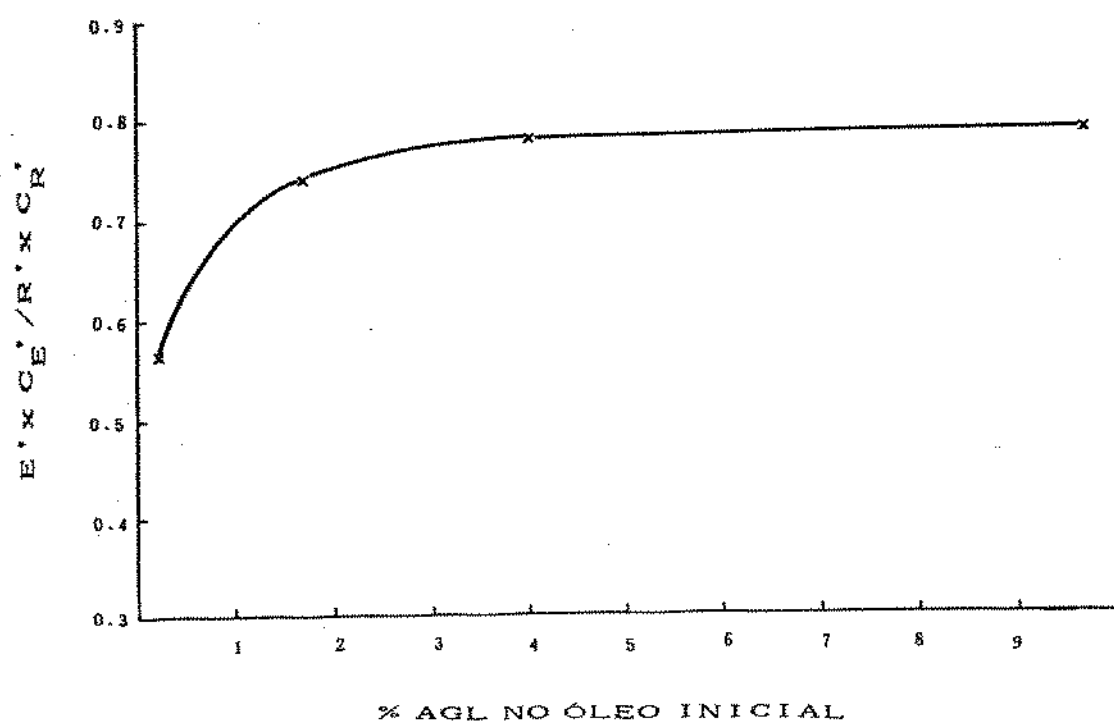


Figura 43 - Variação do coeficiente de distribuição de massas de AGL no extrato e refinado ($E' \times C_E' / R' \times C_R'$), ambos livre de solvente, com o teor de AGL no óleo inicial.

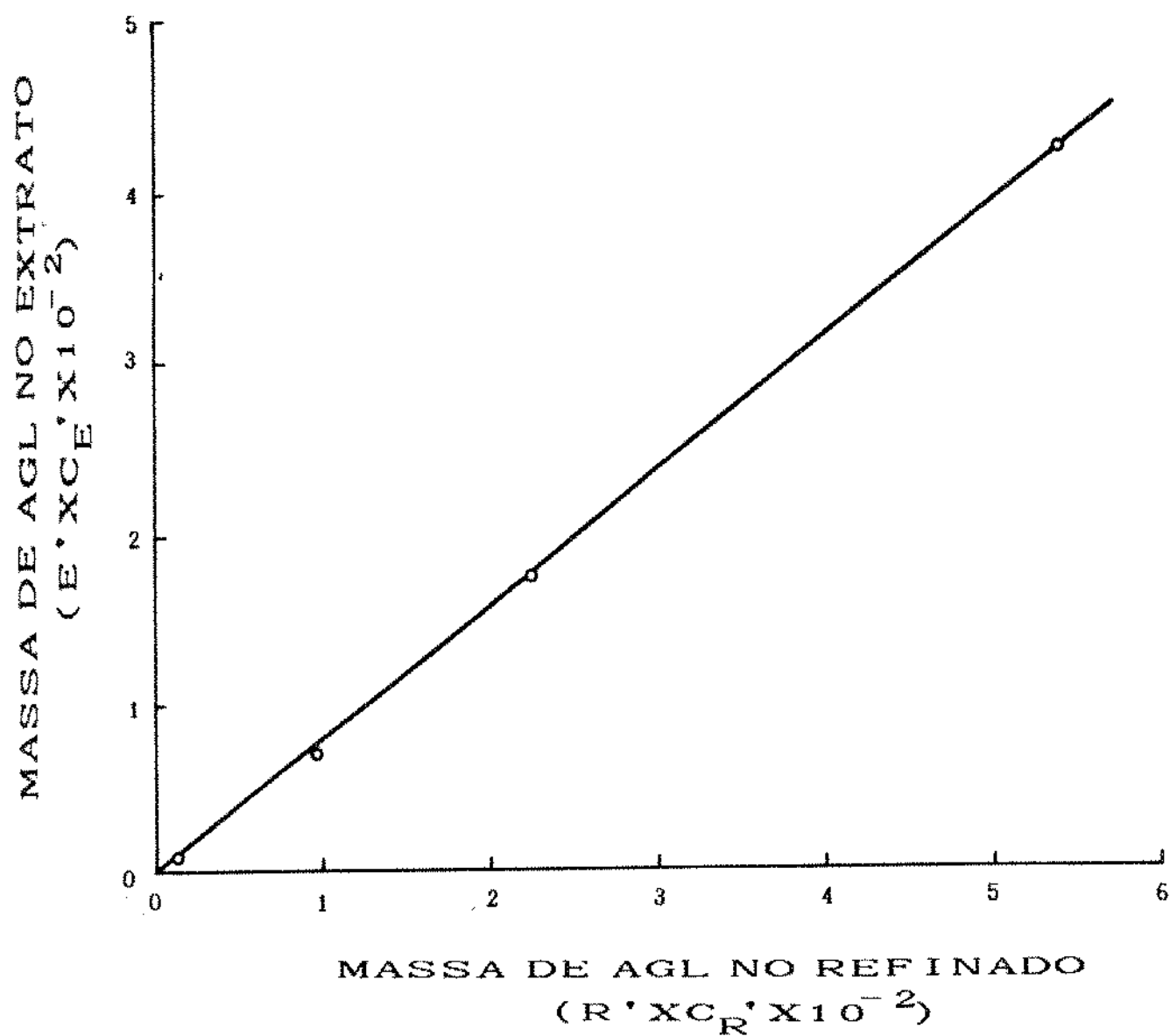


Figura 44 - Interdependência das massas de AGL dos extratos e refinados obtidos por ELL de óleos de diferentes teores de AGL inicial.

4.2.3. Extração por contato diferencial contínuo em contracorrente

Pré-tratamento

Durante os ensaios preliminares de refinação por ELL foi observado que o óleo ao entrar em contato com o etanol produzia um precipitado de coloração marrom escura, depositando-se na parte superior da coluna. O precipitado foi extraído da coluna com MeOH/CH₃Cl, 2/3 v/v, e analisado qualitativamente em placas de sílica gel, desenvolvidas segundo CLAYTON et alii (1970) e revelada com o reagente de DITTNER & LESTER (1964) modificado por VASKOSVSKY & KOSTETSKY (1968). O extrato MeOH/CH₃Cl apresentou valor R_f de zero e forte coloração azul, característico de fosfatídios.

A formação de precipitado de fosfatídios sugeriu a necessidade de se proceder a um pré-tratamento do óleo para evitar as indesejáveis incrustações na coluna durante o processo.

Baseado na observação da precipitação dos fosfatídios do óleo ao entrar em contato com o etanol aquoso, um novo método de degomagem foi testado. Esse método consistiu da adição de 7% de etanol 96% ao óleo, proporção na qual o etanol 96% é completamente solúvel no óleo de palma a 50°C. Em seguida a suspensão foi filtrada a 70°C, em filtro a vácuo Seitz Enzinger Noll usando papel de filtro como suporte de filtração. A filtração, sem coadjuvante, tornou-se difícil devido a camada mucilagenosa de fosfatídios que entope os poros do suporte de filtração.

O uso de 0,5% de Celite como coadjuvante de filtração mostrou resolver satisfatoriamente o problema. Teores maiores

de coadjuvante não apresentaram melhoras na qualidade do óleo filtrado. De acordo com a metodologia corrente de filtração (TRUJILLO-QUIJANO et alii 1990) os primeiros filtrados devem reciclar para o filtro até formação do meio filtrante.

A adição do Celite em pó na solução óleo-etanol mostrou-se inconveniente devido a formação de grumos, o que dificultava a homogenização. Para evitar esse problema o Celite foi suspenso no álcool e dessa forma adicionado ao óleo. A adição do coadjuvante dessa maneira facilita a homogenização e produz um deaeramento do coadjuvante, o que é importante para prevenir a oxidação do óleo.

A torta contendo parte dos fosfatídeos apresentou um teor de óleo residual de 60%. A lavagem da torta com etanol quente a 70°C (35-40g de etanol/g de Celite puro) reduziu o conteúdo de óleo residual para 28-45%.

Para fins analíticos o óleo residual da torta que não foi extraída com etanol quente foi submetida a extração com MeOH/CH₃Cl (2/3 v/v). O óleo de palma bruto, o óleo pré-tratado e óleos extraídos com etanol quente e com mistura MeOH/CH₃Cl foram analisados quanto ao teor de fósforo. Esses resultados estão mostrados no **Quadro 24**.

QUADRO 24. Teores de fósforo nos óleos de palma bruto, pré-tratado e recuperados da torta.

Amostra	Conteúdo de fósforo (ppm)
Óleo de palma bruto	21
Óleo de palma pré-tratado	12
Óleo extraído da torta com etanol quente	188
Óleo extraído com MeOH/CH ₃ Cl da torta após extração parcial com EtOH	194

O procedimento de degomagem, por precipitação dos fosfatídeos com etanol aquoso, produz uma redução do fósforo do óleo bruto de aproximadamente 40%. O óleo degomado não mostrou formação de precipitado na operação seguinte de ELL, pelo que consideramos este procedimento bastante satisfatório.

O óleo extraído da torta contém 188ppm de fósforo, e a quantidade recuperada representa cerca de 0,35-0,45% do óleo inicial processado. Visando a redução de perdas de óleo, a recirculação do óleo recuperado contendo o álcool para o processo, é uma possibilidade interessante a ser estudada, já que o óleo recuperado contendo o álcool pode ser utilizado para a degomagem seguinte. O teor de fósforo do óleo a processar não seria afetado, já que o aumento seria cerca de 3% (<1ppm) maior que do óleo inicial sem tratamento. Na **Figura 45** apresenta-se o esquema do pré-tratamento proposto.

Após recuperação parcial do óleo, a torta manteve a maior porção dos fosfatídios precipitados. A subsequente extração com MeOH/CH₃Cl produziu um extrato com 194ppm de fósforo, o que revela que com essa mistura de solvente a extração também não foi completa. Isso, provavelmente, se deve ao fato de que a maior porção de material precipitado seja de fósforo inorgânico.

Tipicamente no óleo de palma bruto o teor de fósforo inorgânico é cerca de 8 vezes maior que o do fósforo de fosfolipídeo (GOH et al 1986). As duas formas de fosfolipídios desempenham diferentes papéis; aparte de possuírem propriedades de estabilizantes de dispersões coloidais, os fosfolipídios possuem propriedades sinergistas com os antioxidantes. Por outro lado, os fosfatos inorgânicos não são desejáveis pelo fato de estarem geralmente acompanhados com metais pró-oxidantes (ex: ferro).

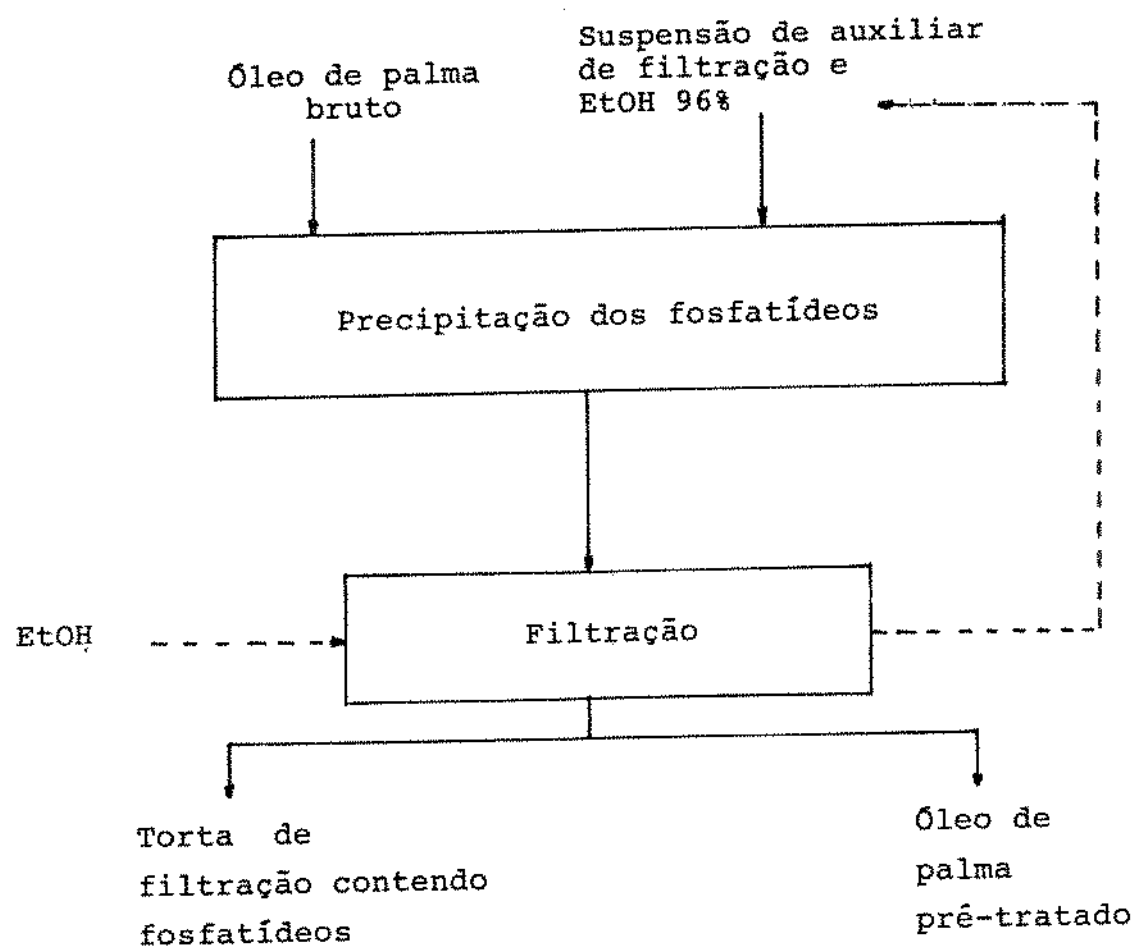


Figura 45. Pré-tratamento do óleo de palma bruto.

No refino físico tradicional do óleo de palma a redução de fósforo, a teores $<5\text{ppm}$ é importante para produzir óleo com baixa cor residual, evitar a reversão de cor e obter um produto com gosto estável.

Desacidificação/desodorização

As experiências de ELL por contato diferencial contínuo em contracorrente foram realizadas usando proporções etanol/óleo (m/m) de 0,44/1, 0,87/1, 1,78/1 e 3,57/1. Neste estudo as amostras das fases extrato e refinado foram colhidas com diferentes intervalos de fluxo durante a extração e analisadas. O óleo de palma pré-tratado que alimentava a coluna tinha 3,65% de AGL.

As Figuras 46 e 47 registram as variações do teor de AGL no refinado e no extrato no decorrer do processo de extração.

Nos óleos refinados usando proporção de etanol/óleo mais elevadas (1,78/1 e 3,67/1), os primeiros 100mL de refinado recolhidos da coluna apresentavam teores de 0,21% e 0,11% de AGL, respectivamente. Continuou-se coletando amostras de refinado cada 100mL, observou-se que o teor de AGL manteve-se constante após 400mL de refinado recolhido. O que foi uma indicação de que o equilíbrio tinha sido atingido. No equilíbrio, os teores de acidez dos óleos refinados, usando as relações etanol/óleo citados acima, foram de 0,18% e 0,04%, respectivamente.

Em extrações realizadas com proporção etanol/óleo mais baixas (0,44/1 e 0,87/1), os equilíbrios de extração foram atingidos com maiores volumes de refinado (1000mL e 700mL), respec-

tivamente . No equilíbrio, os refinados (livres de solvente) apresentaram valores de acidez de 2,5% e 0,7%, respectivamente.

É interessante notar que em extrações realizadas usando proporções 0,44/1 e 0,87/1 de etanol/óleo as primeiras frações de refinado colhidos da coluna, mostram teores mais baixos de acidez que quando atingem o equilíbrio. Isso é decorrente de grande relação etanol/óleo que há no começo da operação de extração, onde o óleo percorre a coluna inundada de etanol.

Confrontando os teores de AGL dos extratos (livres de solvente) produzidos na extração usando proporções etanol/óleo de 0,44/1, 0,87/1 e 1,78/1 contra o volume de extrato saído da coluna, resulta numa curva com cúspide. A formação da cúspide explica que a inversão de fases aumenta a transferência de massa na extração. No sistema de extração utilizado os 2/3 superiores da coluna a fase contínua era o álcool e a dispersa o óleo, já no 1/3 inferior o contrário. O acréscimo do teor de AGL do extrato no começo da cúspide da curva é justamente devido a inversão de fases, que aumenta a eficiência de extração.

Usando proporções maiores de etanol/óleo (3,57/1) se observa que as primeiras frações apresentavam teor maior de acidez, porém a partir dos 600mL de volume de extrato saído da coluna esse teor diminui. A redução do teor de AGL do extrato se atribui a que vazões altas de etanol produzem maior extração de TG e GP, que diluem o extrato.

No equilíbrio, os extratos alcoólicos (livres de solvente) extraídos com proporções etanol/óleo de 0,44/1, 0,87/1, 1,78/1 e 3,57/1 apresentaram valores de 51,5%, 45,9%, 33,2% e 21,8%, respectivamente.

Os rendimentos de refinado decrescem com o aumento da

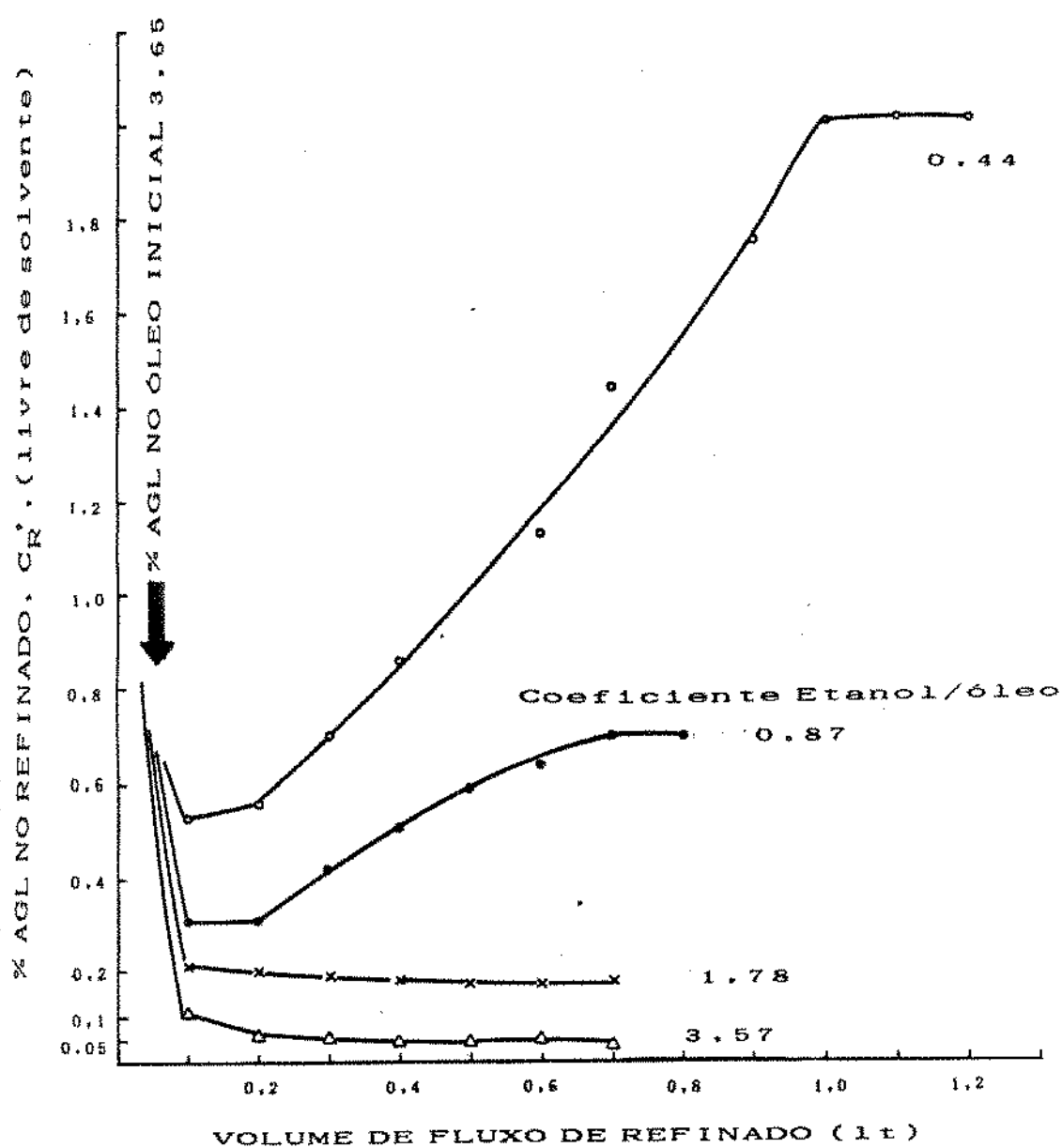


Figura 46 - Variação do teor de AGL nos refinados durante o processo de extração líquido-líquido.

Amostras coletadas a diferentes intervalos de fluxo de extratos realizados com várias relações etanol/óleo.

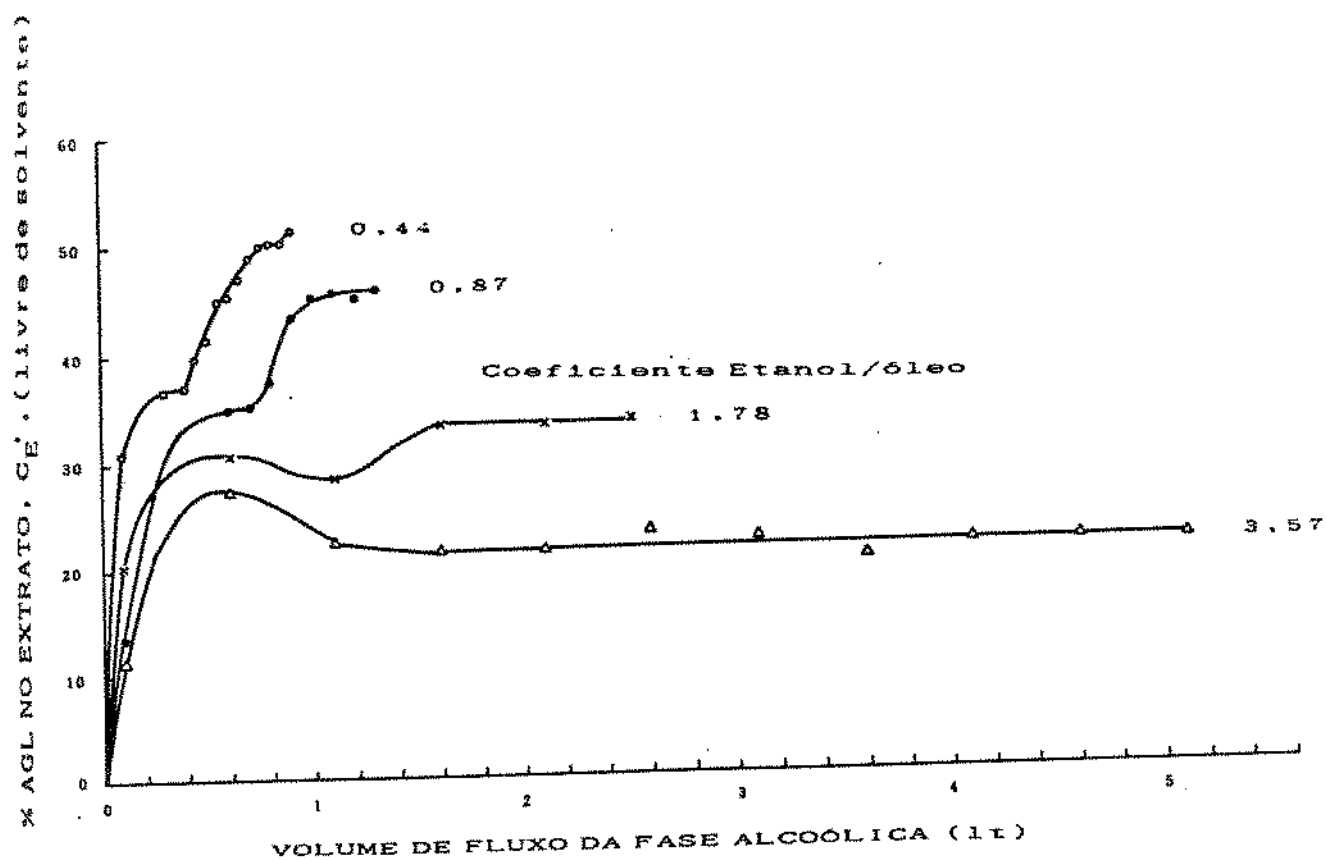


Figura 47 - Variação do teor de AGL nos extratos durante o processo de extração líquido-líquido. Amostras coletadas a diferentes intervalos de fluxo de extrações realizadas com várias relações etanol/óleo.

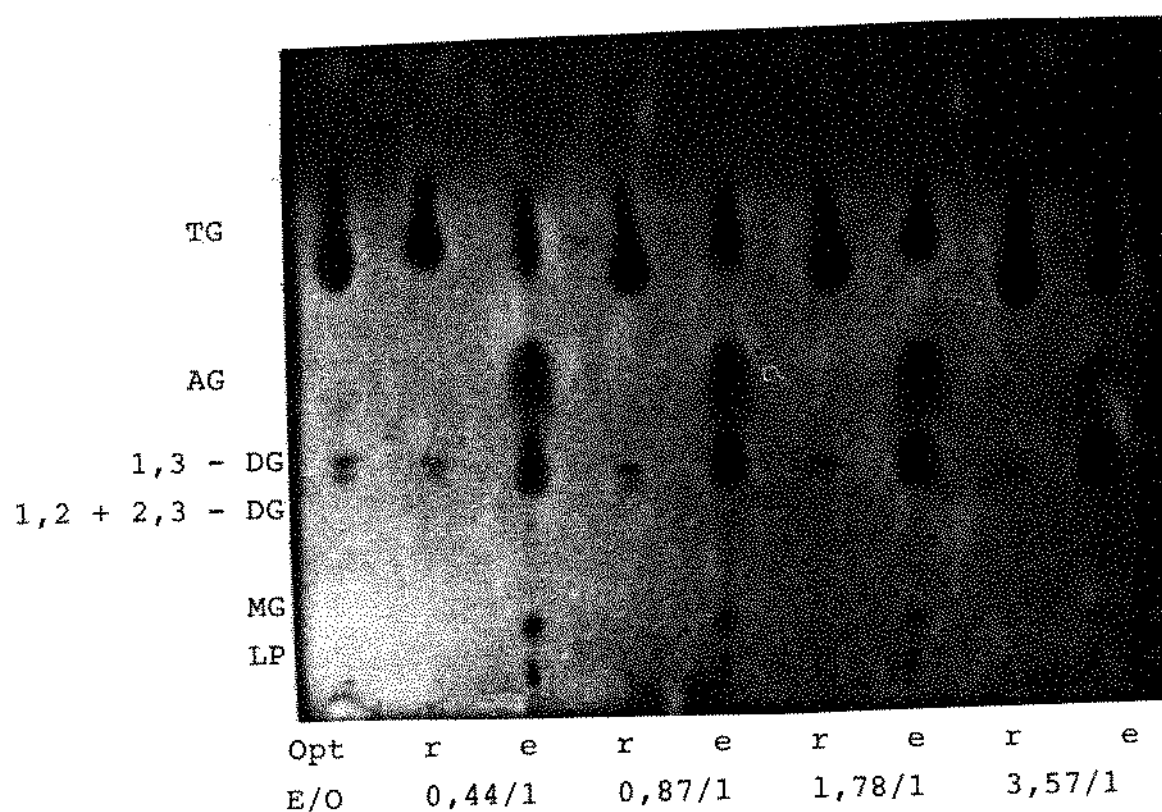


Figura 48 - Separação cromatográfica de componentes de óleo de palma pré-tratado (opt) e de extratos (e) e refinados (r) obtidos por ELL por contato diferencial contínuo com diferentes proporções de etanol/óleo (etanol contendo 4% de água).

TG = triglicerídeos, AG = ácidos graxos, DG = diglicerídeos, MG = monoglicerídeos, LP = lípides polares. Análise em placas de sílica gel 0,25mm, desenvolvida com hexano/éter etílico/ácido acético (70/30/1, ^{v/v}) e revelado com mistura sulfocromica.

E/O - Proporção etanol/óleo utilizado na extração(m/m)

relação etanol/óleo, isso se deve a maior extração de AGL, GP, lipídeos polares, produtos oxidados e TG. Partindo de um óleo de palma bruto contendo 3,65% de AGL, extrações realizadas com proporções etanol/óleo de 0,44/1, 0,87/1, 1,78/1 e 3,67/1, os rendimentos foram respectivamente de 97,0%, 93,5%, 89,5% e 83,4%. Isso também pode ser constatado na cromatografia em camada delgada apresentada na **Figura 48** que mostra a separação dos TG, DG, MG e lipídios de palma bruto e dos refinados e extratos obtidos, usando diferentes relações etanol/óleo.

Diferentemente dos métodos convencionais de refinação química e refinação física, que geram perdas da ordem de 1,8-3,5 e 1,2 vezes o teor de AGL, no refino por ELL o extrato alcoólico não pode ser exatamente considerado como perda de refino, já que desse extrato podem ser recuperados os TG que circulam no processo, os AGL podem ser fracionados na fase alcoólica em saturados e insaturados, assim como os DG e MG podem ser recuperados. Podendo-se dessa forma obter produtos de alto valor agregado.

Outro fato ainda mais relevante que deve ser destacado é queda refinação por ELL o óleo refinado tem sabor e odor brando, característico do óleo desodorizado. Assim, pode ser dispensada a desodorização convencional, operação na qual o óleo é submetido a severo tratamento térmico 240-270°C, com injeção de vapor direto, alto vácuo (2-4mm de Hg absoluto) e tempos de residência de 1-2h. Visando a recuperação ou preservação dos pigmentos carotenóides do óleo de palma, este fato é de grande importância. A produção de óleo de palma desodorizado preservando os pigmentos carotenóides não é possível pelos métodos convencionais de refinação (químico ou físico), em razão

das elevadas temperaturas usadas. Na refinação por ELL as temperaturas do processo são bastante brandas: pré-tratamento 40 °C x 1 h com aquecimento a 60 °C por poucos minutos para facilitar a filtração; ELL a 50 °C x 30 minutos; destilação do solvente 50-70 °C por 15-30 minutos.

A produção de óleo de palma refinado com baixo teor de GP é também de grande importância para o processo de fracionamento. Como se sabe os glicerídeos parciais agem como inibidores da cristalização, estabilizam os cristais na forma polimórfica β' e promovem formação de misturas eutecticas. Isso se traduz em menor seletividade, prolongando e complicando a cristalização.

O teor de fósforo é também consideravelmente reduzido no óleo de palma refinado por ELL. Análise de fósforo realizado pelo método da AOCS (1983) do óleo refinado usando relação etanol/óleo de 1.78/1 apresentou um valor de 6ppm. O óleo bruto inicial tinha 21ppm, o pré-tratado 12ppm. Esse baixo valor sugere que se for necessária a obtenção de óleo com cor clara (destruição dos pigmentos carotenóides) o branqueamento térmico pode ser utilizado. Cabe ressaltar que óleos contendo altos teores de fósforo apresentam pobre branqueabilidade, resultando em cores elevadas e mesmo podendo apresentar reversão de cor. Para verificar esta possibilidade, o óleo de palma refinado por ELL foi submetido a tratamento térmico 250 °C x 1h sob vácuo (2mm de Hg de pressão absoluta) gerando óleo com cor vermelho lovibond (5 1/4") de 2,5. Este óleo branqueado mostrou-se estável a reversão de cor, mesmo após 8 semanas.

Na Figura 49 mostra-se os cromatogramas de óleo de palma bruto, e do refinado e extrato obtido por ELL, obtidos no

latroscan TLC/FID Analyser. As placas foram desenvolvidas com 70/30/2, v/v de benzeno/clorofórmio/ácido acético. Os TG, AGL, 1,3-DG, 1,2 e 2,3-DG e MG foram efetivamente separados, porém a separação entre os lipídeos polares e MG não foi eficiente, em razão da polaridade similar, o que resulta em tempos de retenção bastante próximos. A separação destes compostos em placas de sílica gel também não foi bem definida quando usada a mistura de solvente convencional 70/30/1, v/v de hexana/éter etílico/ácido acético, sendo os valores de Rf dos MG de 0,03 e dos lipídeos polares igual a zero.

Nesses cromatogramas também podemos observar que a concentração de 1,3-DG é superior em aproximadamente 3 vezes a de 1,2DG. Isso pode indicar a maior especificidade enzimática para liberar ácidos graxos na posição 2 (β) dos TG, sem descartar a possibilidade que da ocorrência isomerização na formação desses glicérides parciais tenha havido uma transformação de 1,2DG (instáveis) para a forma mais estável, 1,3-DG.

A refinação por ELL realizada com relação etanol/óleo de 1,78/1, removeu 58% de DG, 95,5% de AGL e completamente os MG.

Como resultado da extração dos AGL e GP, o óleo de palma refinado por ELL apresenta um teor de gordura sólida maior que a do óleo bruto inicial. Isso pode ser constatado no Quadro 25, que mostra os teores de gordura sólida analisada por RMN pulsada a diferentes temperaturas.

ÓLEO DE PALMA BRUTO

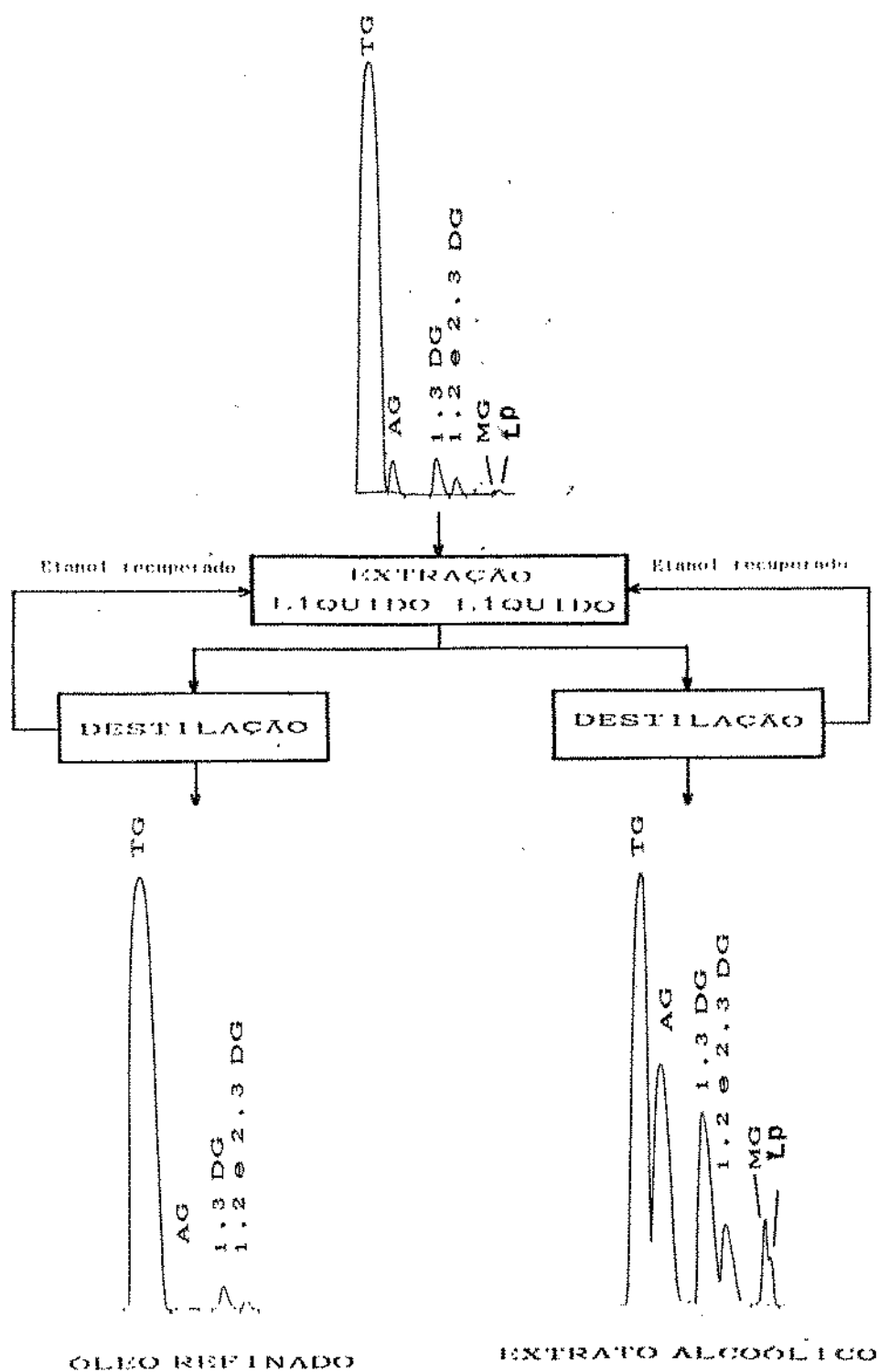


Figura 49 - Separação cromatográfica (Iatroscan TLC/FID Analyser) dos componentes de óleo de palma bruto, óleo de palma refinado e extrato alcoólico. TG= triglicerídeos AG= ácidos graxos, DG= diglicerídeos, MG= monoglicerídeos, LP= lipídeos polares.

QUADRO 25. Teor de gordura sólida a diferentes temperaturas do óleo de palma bruto e refinado por ELL.

Amostra	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
óleo de palma bruto	31,6	23,4	19,5	11,4	6,7	3,8	2,0
óleo de palma refinado por ELL	41,0	24,7	19,7	11,9	6,6	4,0	2,1

*refinado usando relação etanol/óleo de 1,78/1 (m/m).

Na **Figura 56** estão mostrados os espectros de absorção do óleo de palma bruto, óleo de palma refinado e do extrato alcoólico. Estas amostras foram obtidas usando relação etanol/óleo de 1.78/1. Conforme podemos constatar, a refinação por ELL com ethanol aquoso produz um enriquecimento de carotenóides no refinado em cerca de 6%. Partindo de um óleo de palma contendo 663ppm de carotenos totais, foi obtido um refinado com 703ppm desses pigmentos.

O extrato livre de solvente apresentou um teor de 288ppm de carotenos totais, e seu espectro de absorção mostrou "ombro" definido a 420nm e forte absorção na região ultravioleta. Isso provavelmente se deva a maior porção de carotenóides polares (xantofilas e carotenos oxidados) foi extraída pelo etanol, sem descartar a possibilidade que outras impurezas solúveis no etanol absorvam nessa região do espectro.

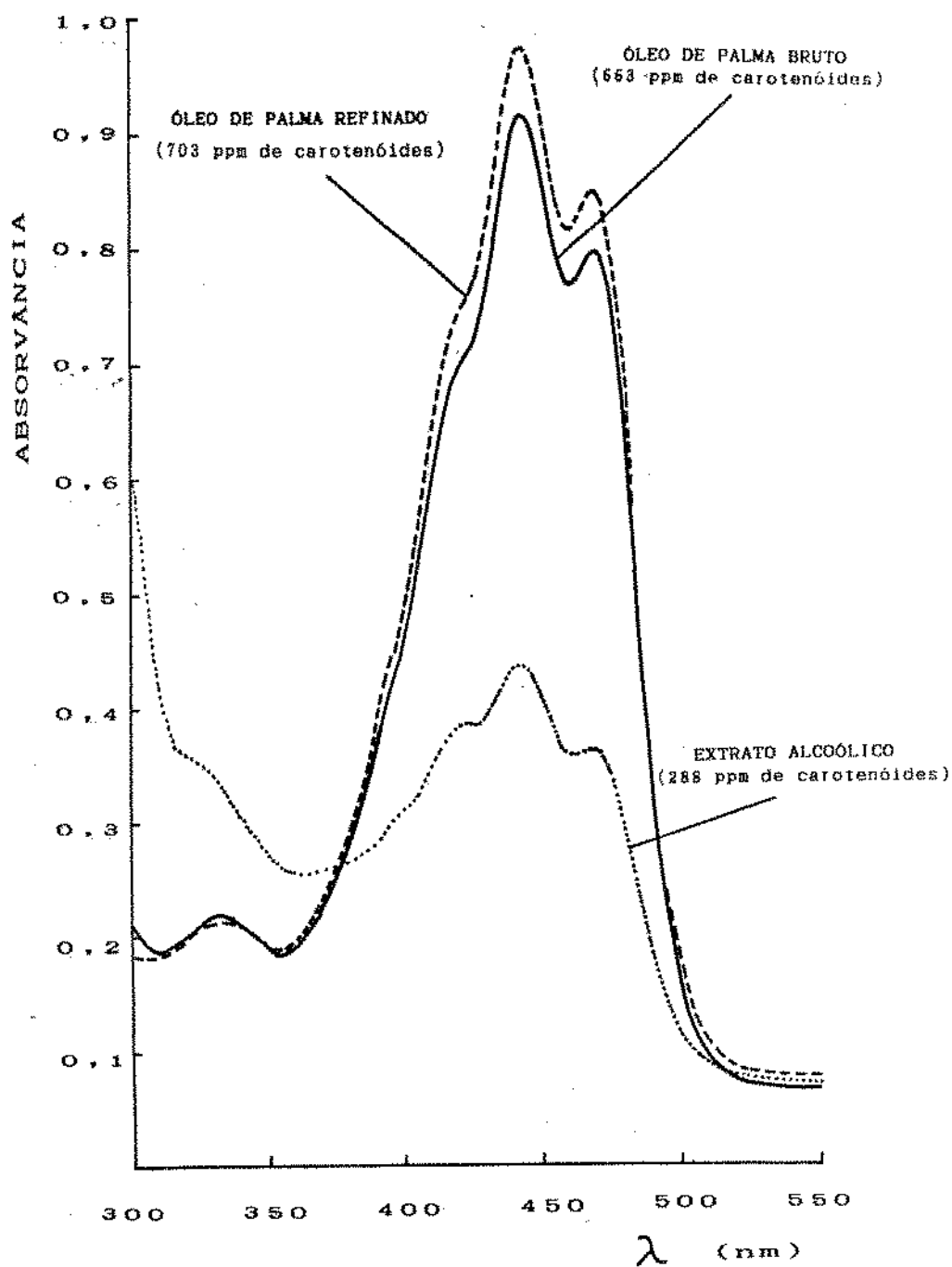


Figura 50 - Espectros de absorção do óleo de palma bruto, óleo de palma refinado por ELL e extrato alcoólico. Amostras dissolvidas em éter de petróleo.

Em consequência do aumento de carotenos totais e do enriquecimento em α - e β - caroteno no óleo refinado, o valor de vitamina A teve um aumento. O óleo de palma bruto inicial, tendo 6.233 E.R./100 g de vitamina A produziu um refinado com 6.609 E.R./100 g.

Em relação aos tocoferóis, foi detectada uma perda deste antioxidante de cerca de 50% para o óleo refinado, usando relação etanol/óleo de 1,78/1 (m/m). Estas perdas variam em relação à vazão de álcool, que aumenta com o acréscimo do volume de álcool. Isto é uma desvantagem do processo de extração, mas que pode ser contornada, reciclando este antioxidante. A reciclagem pode ser feita por re-extração, ou combinando técnicas de cristalização e destilação molecular.

A dosagem de α - + β -caroteno (cis + trans) do óleo de palma refinado por E.L.L. (relação etanol/óleo 1,78/1 usada na extração), mostra que o processo de extração conduz a um enriquecimento destas duas pró-vitaminas. De 80,2% (52,3% de β -caroteno e 22,1% de α -caroteno, $\alpha/\beta = 1/2,4$) de α - + β -caroteno há um enriquecimento para 85,0%, valor 14,2% maior que da concentração inicial, entretanto, não havendo mudança na relação α -/ β - caroteno.

Uma rápida leitura do texto pode gerar dúvidas ou até descrédito pelo fato dos carotenos enriquecerem no refinado. Para esclarecer, reforça-se que na partição dos componentes do óleo de palma entre o refinado e o extrato alcoólico, visto que existe tendência dos pigmentos em se concentrarem no refinado (óleo). No extrato, por sua vez, se concentram os AGL e glicerídeos parciais, reduzindo a massa refinada, isto esclarece o fato. O aumento do teor de α - e β - caroteno deve-se à extração dos carotenóides polares e oxidados pelo solvente.

Como o objetivo de avaliar o desempenho da coluna de extração, óleos contendo diferente acidez foram submetidos à extração com diferentes proporções de etanol.

Os resultados estão na Figura 51, onde são confrontados os valores de acidez no refinado (C_R') e extrato (C_E'), livres de solvente, contra as diferentes relações etanol/óleo utilizados.

Conforme as expectativas, o teor inicial de acidez influi no teor residual de acidez dos refinados e extratos. Valores de acidez mais altos são obtidos com óleos mais ácidos. Essas diferenças se devem à variação do equilíbrio de fases em decorrência da diferente concentração de solutos (AGL e GP). As curvas de equilíbrio em relação aos AGL de extratos e refinados obtidos a partir de óleos de palma com diferentes teores de AGL e variável proporção etanol/óleo são mostrados na Figura 52.

É interessante observar que em proporções etanol/óleo maiores que 2/1 (m/m), os teores de acidez residual (C_R') de óleos com acidez inicial elevada são praticamente similares aos obtidos com óleos de baixa acidez. Isso provavelmente se deva ao baixo teor de triglicerídeos em óleos de acidez elevada, em decorrência dos altos teores de solutos (AGL e GP). Isso leva a coeficientes etanol/triglicerídeos mais elevados.

O rendimento da fase refinado e a capacidade da coluna de extração diminuem com o aumento da acidez no óleo bruto. A redução da capacidade da coluna pode ser atribuída à diminuição da diferença de densidades entre as fases. O aumento da densidade da fase etanólica decorre do aumento da concentração de soluto. A separação se dificulta quando a diferença de densidades do refinado e extrato é menor que 5%, já que a força de separação das fases extrato e refinado em operações de extração é a diferença de densidades.

Computando os valores de coeficiente óleo/etanol contra o teor de acidez do refinado C_R' (Figura 53), uma equação potencial foi obtida (Equação 4), mostrando bom coeficiente de correlação. Usando os coeficientes etanol / óleo, ao invés de óleo/etanol, resulta baixa correlação, mostrando que não se ajusta à equação potencial, precisando de tratamento matemático diferente.

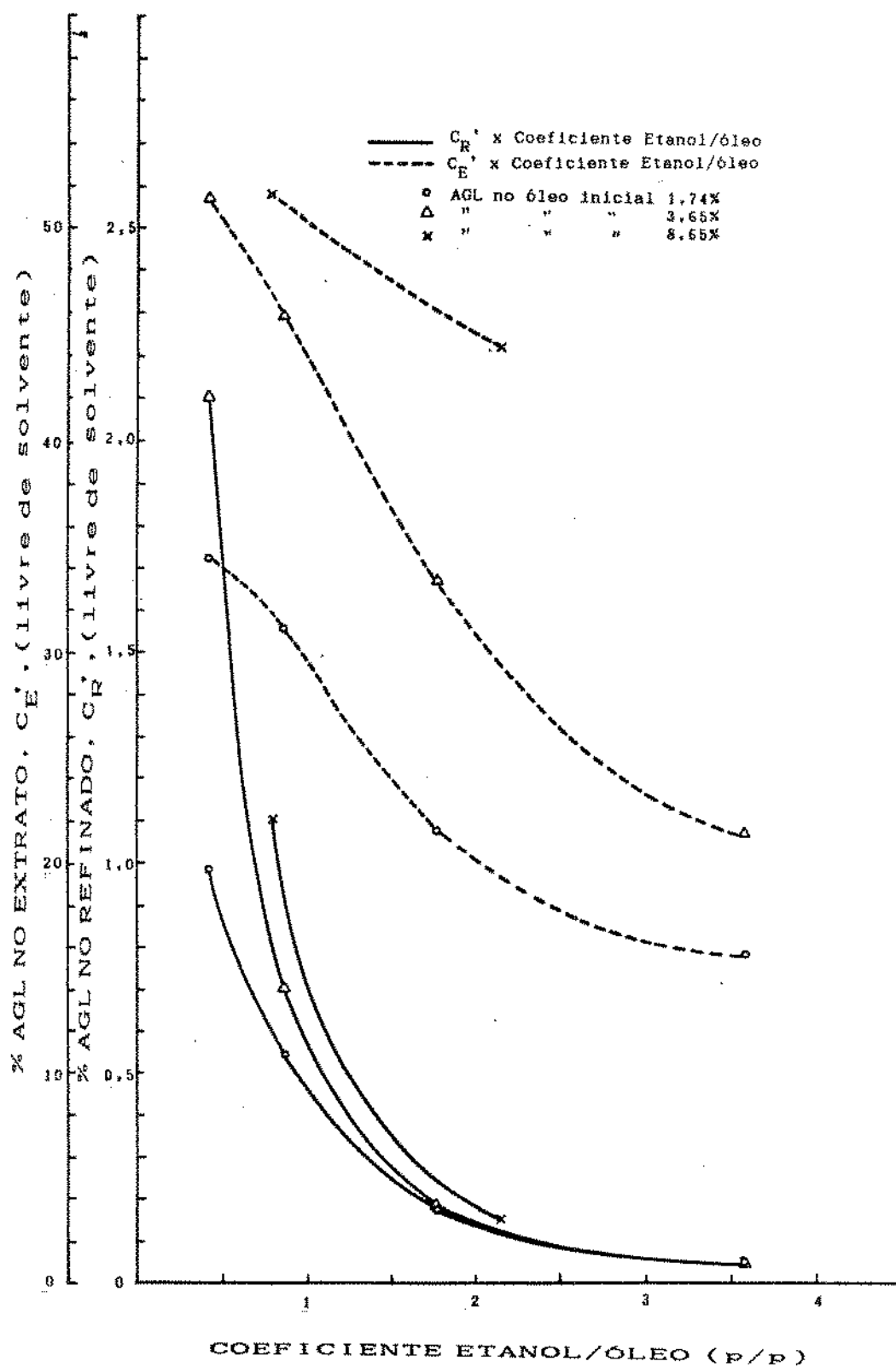


Figura 51 - Variação da acidez nos extratos e refinados obtidos a partir de óleos de palma bruto de diferentes teores de AGL com diferentes proporções de etanol/óleo.

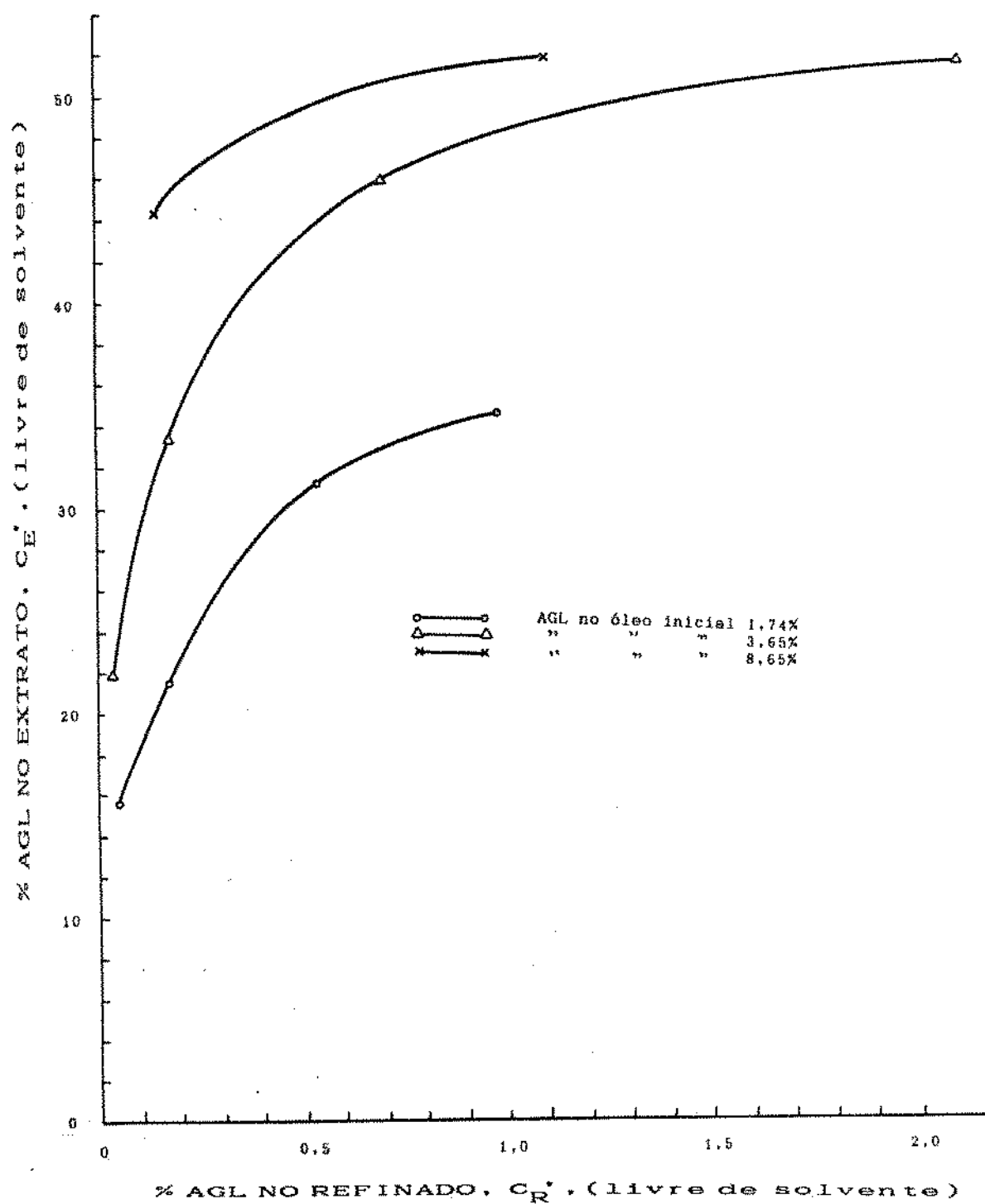


Figura 52 - Curvas de equilíbrio em relação aos AGL de extratos e refinados obtidos a partir de óleos de palma bruto de diferentes teores de AGL com diferentes proporções etanol/óleo.

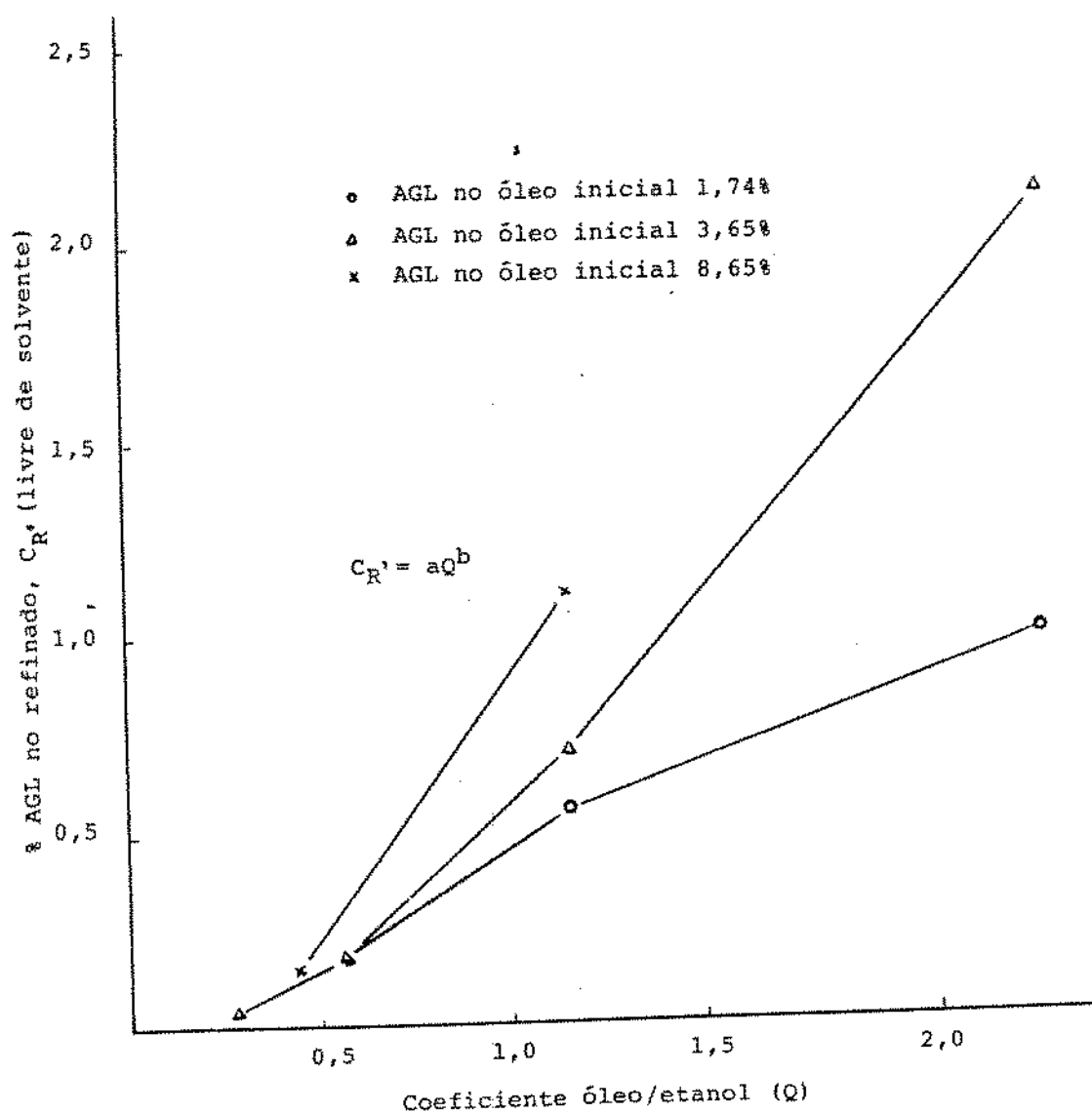


Figura 53 - Variação da acidez nos refinados obtidos a partir de diferentes teores de AGL com diferentes proporções de óleo/etanol.

$$C_{R'} = aQ^b \quad (\text{Equação 4})$$

onde : $C_{R'}$ é a % de AGL no refinado livre de solvente,
 Q = o coeficiente óleo/etanol (m/m) e a e b são
 constantes.

Os valores das constantes a e b variam com a acidez inicial do óleo. Esses valores e os da regressão (r) são mostrados no Quadro 26.

QUADRO 26 - Valores das constantes a e b e da regressão r , da equação de extração

	% Ácidos Graxos Livres no óleo bruto		
	1,74	3,65	8,65
a	0,35	0,49	0,82
b	1,54	1,89	2,07
r	0,985	0,998	1,00

O número de estágios teóricos (NET) da coluna de extração utilizada foi calculado baseado na Equação de Kremser (TREYBAL, 1980), obtendo-se o valor de 3,5.

A altura equivalente de um estágio teórico (AEET) foi calculada, sendo 0,39 m por estágio teórico ($AEET = H/NET$), onde H = altura da coluna.

Os estágios teóricos alcançados na coluna construída para extração líquido-líquido, pode ser comparável com os relatados na literatura para colunas empacotadas (STICHLMAIR, 1980).

Um significativo valor característico para avaliar o desempenho de um extrator é o tempo mínimo de residência por estágio teórico ($\theta_{min} = AEET/B$), onde B é a vazão total em $m^3/m^2 \text{ h}$. O tempo mínimo θ foi calculado em 11 segundos. O valor B usado foi de $122 m^3/m^2 \text{ h}$, para etanol/óleo de 1,78/1 (p/p). A vazão da fase dispersa V_d sen

do de $0,28 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ e da fase contínua V_c de $0,58 \times 10^{-3}/\text{h}$, O valor de θ de 11 segundos é considerado baixo, se comparado com outros extratores, já que normalmente operam com tempos de 20 - 70 segundos (ZULZER BROTHERS LIMITED, 1986).

4.3. Fracionamento

O óleo de palma refinado por ELL foi submetido a fracionamento em vários estágios. Duas metodologias de fracionamento foram testadas: fracionamento a seco e fracionamento em solução de acetona.

4.3.1. Fracionamento a seco (em fase óleo)

O fluxograma do fracionamento seco do óleo de palma está mostrado na FIGURA 54. Os resultados obtidos estão apresentados nos QUADROS 27 e 28 e nas FIGURAS 55 e 56.

Na primeira cristalização a temperatura final da operação foi de 24°C. A supersaturação foi obtida por resfriamento lento da solução, conforme registrado na FIGURA 23. Para iniciar a cristalização à temperatura relativamente alta, a nucleação foi induzida, adicionando cristais de β -tripalmitina quando a temperatura do óleo era de 42°C. Nesta temperatura se evita a formação de excessivo número de cristais. Isso mantém a viscosidade razoavelmente baixa, favorecendo o crescimento dos cristais e a rotação das cadeias de ácidos graxos durante o empacotamento dos cristais.

Objetivou-se com esta metodologia promover uma β -cristalização e portanto, conseguir uma maior seletividade. Por outro lado, este tipo de cristais são mais densos e apresentam maior resistência a prensagem a elevadas pressões. Por se acoplarem em um mesmo plano, retêm menos óleo do que os cristais β' obtidos na cristalização convencional.

O óleo de palma, parcialmente cristalizado desta maneira foi filtrado o vácuo (ΔP 200 mbar), produzindo

duas frações : uma líquida (oleína OV-24) e outra sólida (estearina EV-24), os índices de iodo e rendimento dessas frações foram de 59,7 e 83,8% e de 35,6 e 16,2%, respectivamente. O óleo inicial tinha índice de iodo de 55,8.

No Quadro 27 está apresentada a composição de ácidos graxos, no Quadro 28 algumas características físicas e químicas do óleo de palma refinado e de suas frações.

Além da temperatura e do tipo de filtro empregado no fracionamento, foi observada que a espessura da torta apresenta grande influência nas características da estearina produzida. Tortas com espessura de 0,3 e 0,7 cm obtidas por filtração a vácuo do óleo de palma parcialmente cristalizado a 24°C, apresentaram índices de iodo e carotenos totais de 35,6 e 356 ppm e de 40,8 e 419 ppm, respectivamente.

Esses resultados confirmaram nossas expectativas , quanto maior a espessura da torta maior é a oclusão de oleína nos cristais.

A oleína tem maior insaturação e os carotenos são preferencialmente solubilizados nessa fase, o que conduziu a um aumento do índice de iodo e de carotenos com o aumento da espessura da torta.

Industrialmente, esse problema é facilmente contornado, já que a espessura da torta em filtros rotativos ou filtros de banda a vácuo são regulados com a velocidade axial do tambor ou linear da banda (TIRTIAUX 1988, TRUJILLO et alii 1989, 1990). Em filtros prensa com membrana a espessura da torta é regulada pela mesma câmara de filtração que tem volume constante.

A estearina (EV-24) obtida por filtração a vácuo ainda contém grande quantidade de oleína. Para remoção dessa oleína testou-se a tecnologia de filtração a altas pressões, para tal finalidade construiu-se um filtro prensa manual (FIGURA 24). A estearina obtida a vácuo (EV-24) foi submetida à prensagem a 25 bar. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios e atingiram as expectativas.

A pressão estática exercida na torta reduziu sensivelmente a oleína ocluída nos cristais. Comparando a estearina de pressão (EP-24) com a estearina a vácuo (EV-24), a estearina EP-24 teve uma drástica redução de seu índice de iodo (de 35,6 para 19,6) e de carotenos totais (de 356 ppm para 99 ppm). A cromatografia gasosa de seus esteres metílicos apontaram um significativo aumento de ácidos graxos saturados (de 65,88% para 80,89%, desse total 89,13% correspondem ao ácido palmítico).

Consequentemente, o teor de gordura sólida (SFC) medido por RMN pulsada aumentou de 43,5% para 60,7% na temperatura de 25C, o ponto de escorregamento de 53,2C para 56,6C, a cor vermelha Lovibond de 17,0 para 10,0 em célula de 1 polegada.

Considerando que toda a estearina é produzida por filtração sob alta pressão (ex. 25 bar), o rendimento da oleína (0-24) é de 90,3%, ou seja 6,5% maior que a obtida a vácuo.

A oleína obtida a 24C foi submetida a uma segunda cristalização, cuja temperatura final foi de 20C. A cristalização foi muito mais lenta que a primeira, requerendo um tempo total de 3 dias. A nucleação, mesmo induzida com cristais β de dipalmitoil-oleoil-glicerol (POP), foi vagarosa e o crescimento desses cristais também foi lento. Esta cristalização é muito peculiar e deve-se à tendência dos triglicerídeos, tais como POP, POS e SOS de cristalizarem lentamente e na forma β' (cristais pequenos).

A cristalização da oleína 0-24 foi monitorada, medindo o seu teor de gordura sólida por RMN e microscopia. Atingindo um teor de sólidos considerado adequado, a oleína parcialmente cristalizada foi filtrada a vácuo ($\Delta P < 100$ mbar); obtendo-se duas frações : oleína OV-20 e estearina EV-20. Os valores de índice de iodo e o rendimento dessas frações foram de 62,5 e 59,4% e de 55,6 e 40,6% respectivamente. Esse rendimento é, em relação ao óleo inicial, de 34,0%, considerando que a oleína 0-24 foi obtida por filtração a vácuo, e de 36,7% se obtida sob pressão de 25 bar.

Parte da estearina EV-20 foi submetida à prensagem a 10 e 25 bar no filtro prensa manual. Da mesma maneira que na prensagem da estearina EV-24, houve uma redução da oleína ocluída nos cristais. A remoção dessa oleína foi maior quanto mais alta foi a pressão. A pressão a que a estearina pode ser submetida tem um limite, pois pressões excessivas (ex. 40 bar) comprimem a estearina, fazendo-a passar através do suporte de filtração, junto com a oleína. No início da prensagem a pressão exercida deve ter um aumento gradual para evitar excessiva compactação da torta, o que obstruiria os canais entre os cristais da torta, por onde a oleína flue para fora da torta, passando através do meio filtrante.

Pode-se observar no QUADRO 27 que a oleína OP-20 contém maior teor de ácidos graxos saturados que a oleína OV-20, portanto um menor índice de iodo. Isso decorre da passagem de cristais mal formados ou muito pequenos através do meio filtrante e suporte de filtração, em decorrência da elevada pressão. A quantidade de cristais que passa para a fase oleica é pequena e não produz um aumento significativo no índice de iodo da oleína obtida a 20 C. Este resultado também nos alerta quanto à importância de uma correta cristalização para obtenção de cristais resistentes à prensagem.

Cabe ressaltar neste texto que os rendimentos das frações aqui citadas se referem a um óleo de palma com índice de iodo inicial de 55,8. Estes rendimentos variam com o índice de iodo do material de partida.

Na Figura 55 estão confrontadas as variações da porcentagem dos principais ácidos graxos das oleínas e estearinas contra seus índices de iodo. Conforme atesta essa figura, as oleínas se deslocam para o lado direito da alimentação (óleo inicial) e as estearinas para a esquerda. Nota-se que as oleínas se caracterizam pelo decréscimo em ácidos graxos saturados (palmitico e esteárico) e pelo aumento de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico).

Comparando com o óleo de palma inicial, a oleína da segunda cristalização OV-20 teve um ganho de insaturação de 6,7 unidades de índice de iodo e a estearina de prensagem EP-24 uma redução de 36,2 unidades. A diferença entre estas duas frações foi de 42,9 unidades.

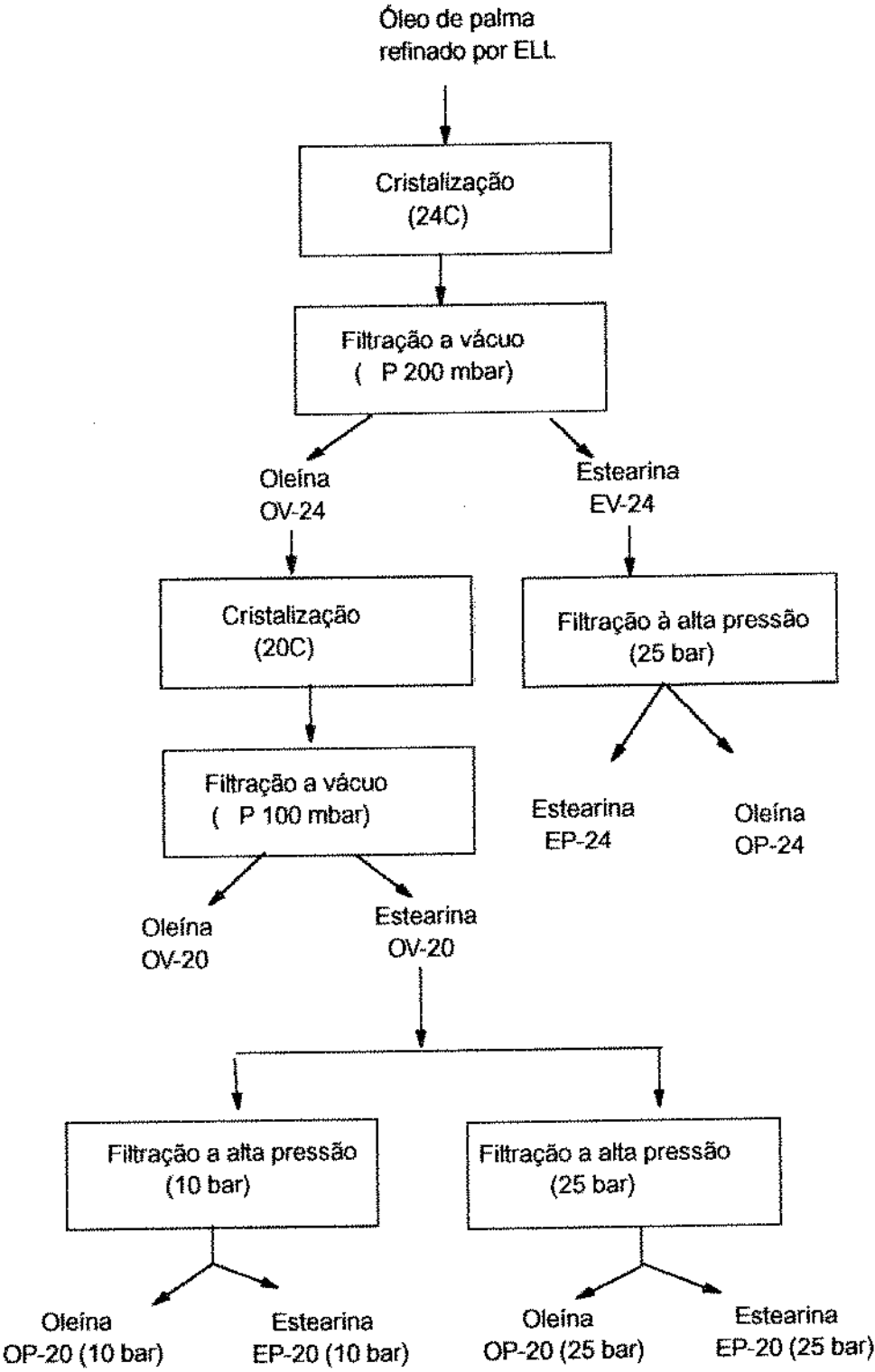


Figura 54 - Fluxograma de fracionamento seco de óleo de palma refinado por ELL

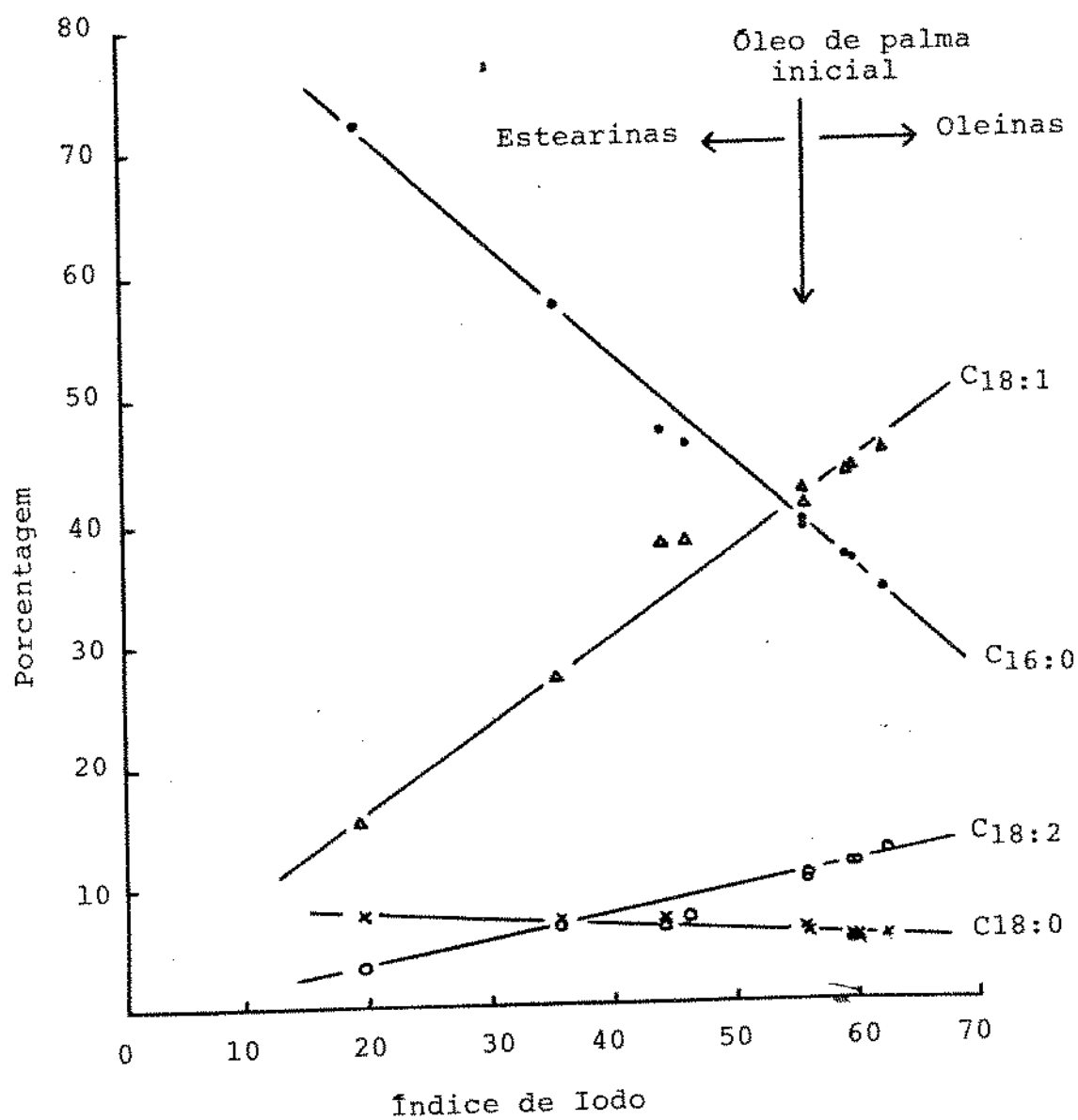


Figura 55 - Variação dos principais ácidos graxos do óleo de palma e suas frações com o índice de iodo.

Na Figura 56 estão plotadas as porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados contra o índice de iodo. Unindo os pontos, são obtidas linhas retas. Nota-se que ambas as retas se interceptam quando o índice de iodo atinge o valor de 52,5. Nesse valor a relação AGS/AGI é de 1/1, e encontra-se na região de alimentação. Lembrando que os óleos de palma comerciais variam de índice de iodo entre 50 - 56, sendo que a média nas plantações comerciais da Malásia é de 52. Entretanto, cabe mencionar que no Pará são extraídos óleos de frutas de variedades tenera com elevado índice de iodo (~ 55). A variação do índice de iodo do óleo de palma se deve não somente a efeitos climáticos e da variedade, mas também ao auto fracionamento do óleo na estocagem e no transporte, e também devido à ocorrência de adulteração. O auto fracionamento é comum no Brasil, já que muitos processadores não têm tanques de estocagem com agitação nem aquecimento. Temos observado a adulteração em alguns óleos de procedência Malaia e da Indonésia. Essa adulteração é quase sempre para redução do índice de iodo ~ 50, com adição de estearina que tem menor valor comercial.

A pressão de 10 bar, a estearina EV-24 teve uma redução de índice de iodo de 55,6 para 46,2. A 25 bar o índice de iodo foi reduzido para 44,3. Como consequência disso o teor de carotenos totais diminuiu de 616 para 355 ppm e 398 ppm, para as estearinas de prensagem obtidas a 10 bar e 25 bar, respectivamente

O teor de gordura sólida medida por RMN pulsada da estearina de pressão EP-20 (25 bar) revelou semelhança com a manteiga de cacau (FIGURA 57). O seu ponto de escorregamento foi de 35,3C. A 10C, o teor de gordura sólida de manteiga analisada tinha 75% contra 70% da estearina EP-20 (25 bar). A 15C a manteiga de cacau apresentou um teor de sólidos de 67,5%, enquanto que a estearina EP-20 (25 bar) de 57,5%. A 20, 25 e 30 C não houve diferenças entre ambas as gorduras. Por outro lado, na temperatura de 35 C a estearina de pressão teve 3% a mais de sólidos que a manteiga de cacau. Isso provavelmente se deva a pequena quantidade de tripalmitina (PPP) remanescentes na oleína OV-24 que não cristalizou no primeiro estágio de cristalização.

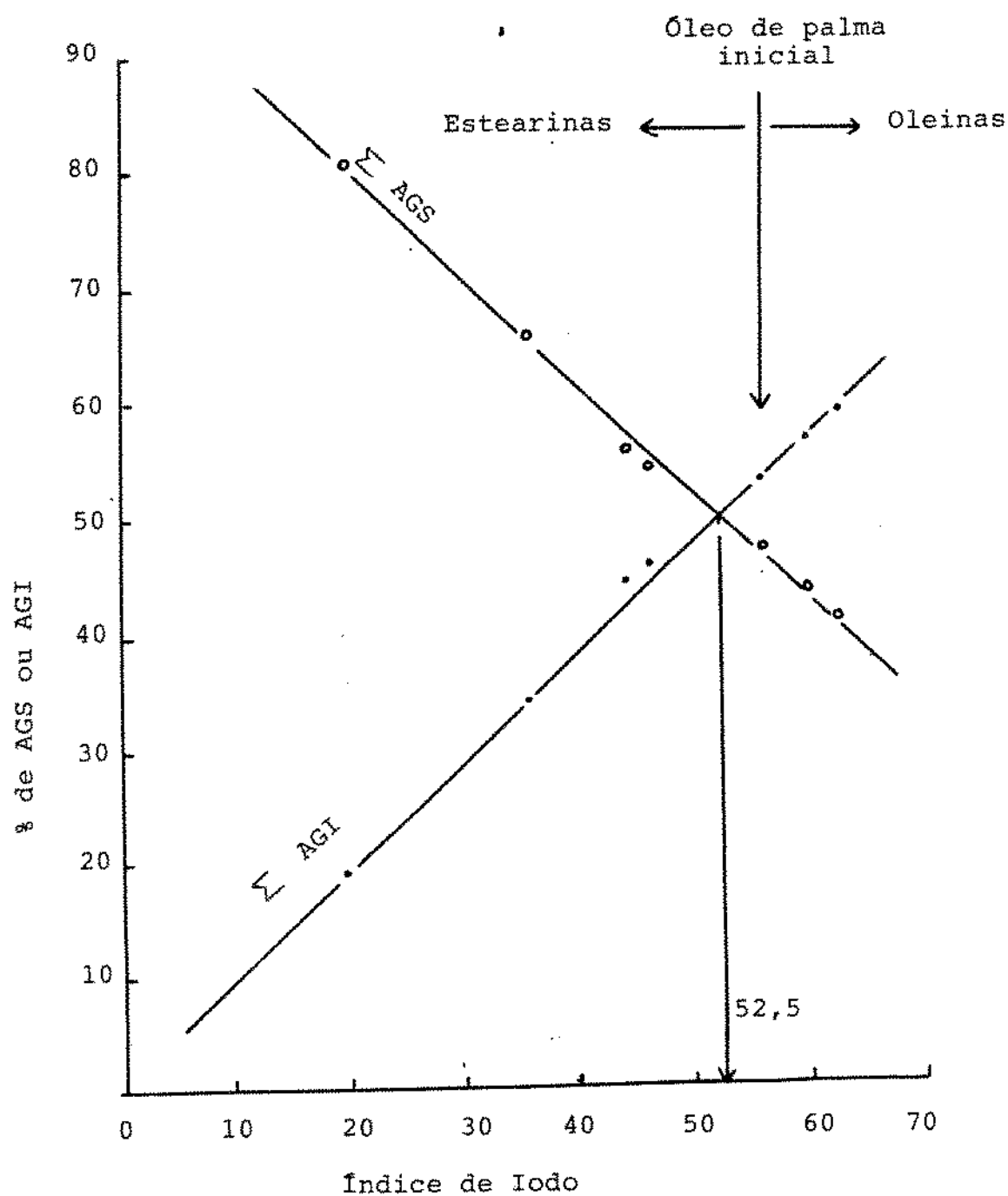


Figura 56 - Variação dos ácidos graxos insaturados e saturados totais com o índice de iodo.

A oleína obtida a vácuo OV-20 apresentou um elevado índice de iodo (62,5) e alto teor de carotenóides (800 ppm). O seu baixo ponto de névoa (4C) a torna resistente ao frio. Diferentemente as oleínas comerciais obtidas por fracionamento seco a 20C, cujo ponto de névoa gira em torno de 8 - 10C se deve à oleína OV-20, mesmo na mesma temperatura teve uma maior remoção de triglicerídeos disaturados. A maior taxa de cristalização destes triglicerídeos pode se dar, devido ao maior tempo de cristalização e/ou ao efeito da remoção dos diglicerídeos na refinação por ELL que pode ter promovida uma cristalização destes triglicerídeos a uma temperatura maior (20C).

Considerando que o processo global de fracionamento seco foi realizado usando filtros de alta pressão (25 bar), tanto na filtração a 24 C como a 20 C, os rendimentos das frações seriam os seguintes : EP-1, 9,7%; OP-1, 90,3% ; EP-2, 13,9% e OP-2, 76,4%; sendo OP-1 fração intermediária de processo e as restantes produtos. A partir dos resultados analíticos e dos rendimentos das frações obtidas foi estimado que 89% do total de carotenos foram concentrados na oleína OP-2. Este valor mostra que o processo proposto é bastante eficiente e as operações envolvidas são de fácil implantação industrial.

Esta oleína é uma rica fonte de provitamina A e por ser de sabor brando e não ter cheiro, sugere-se que possa ser ministrado a pessoas deficientes, principalmente crianças. O valor de provitamina A desta fração de óleo de palma foi calculado em 7.521 E.R./100 g. Cabe mencionar que além do seu valor de vitamina A, este produto é uma rica fonte energética e contém cerca de 450 ppm de tocoferóis totais, isso lhe confere uma proteção antioxidante e valor de vitamina E.

Quadro 27 - Composição em ácidos graxos (%) das frações obtidas por fracionamento a seco de óleo de palma refinado

AMOSTRA	ÁCIDO GRAXO (%)													I.I.(C)
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:3	%AGS	%AGI	AGI/AGS	I.I.(T)		
Óleo de palma refinado	0,59	39,94	0,15	6,10	41,46	10,97	0,40	0,39	47,00	53,00	0,89	54,5	55,8	
Óleína OV-24	0,57	36,55	0,20	5,96	44,05	11,81	0,42	0,43	43,50	56,50	1,30	60,5	59,7	
Estearina EV-24	0,69	57,61	0,14	7,13	27,11	6,64	0,45	0,23	65,88	34,12	0,52	36,8	35,6	
Estearina EP-24 (25 bar)	0,84	72,10	0,17	7,57	15,42	3,40	0,38	0,11	80,89	19,11	0,24	19,5	19,6	
Óleína OV-20	0,55	34,30	0,20	5,83	45,58	12,63	0,43	0,47	41,11	58,89	1,43	60,8	62,5	
Estearina EV-20	0,54	39,14	0,18	6,51	42,52	10,30	0,43	0,38	46,62	53,38	1,15	53,6	55,6	
Estearina EP-20 (10 bar)	0,55	46,08	0,14	7,09	38,23	7,25	0,40	0,25	54,12	45,88	0,85	44,6	46,2	
Estearina EP-20 (25 bar)	0,53	47,41	0,05	7,39	37,43	6,57	0,38	0,25	55,71	44,29	0,79	-	44,3	
Óleína OP-20 (10 bar)	0,61	37,07	0,17	5,71	43,75	11,89	0,38	0,41	43,77	56,23	1,28	58,4	59,5	

I.I. (T) - Índice de Iodo titulado
I.I. (C) - Índice de Iodo calculado
AGS - Ácido graxo saturado
AGI - Ácido graxo insaturado

Quadro 28 - Características do óleo de palma refinado por ELL e de suas frações obtidas por fracionamento seco

Amostra	Ponto de Escorregamento (C)	Ponto de Névoa (C)	Carotenos Totais (ppm)	Cor Lovibond (1")	
				Vermelho	Amarelo
Óleo de palma refinado por ELL	35,0	-	670	25	30
Estearina EV-24	53,2	-	356	17	30
Estearina EP-24 (25 bar)	56,6	-	99	10	22
Oleína OV-24	-	7,0	699	-	-
Estearina EV-20	27,8	-	616	21	20
Estearina EP-20 (25 bar)	35,3	-	355	-	-
Estearina EP-20 (10 bar)	35,3	-	398	18	30
Oleína OV-20	-	4,0	800	29	20

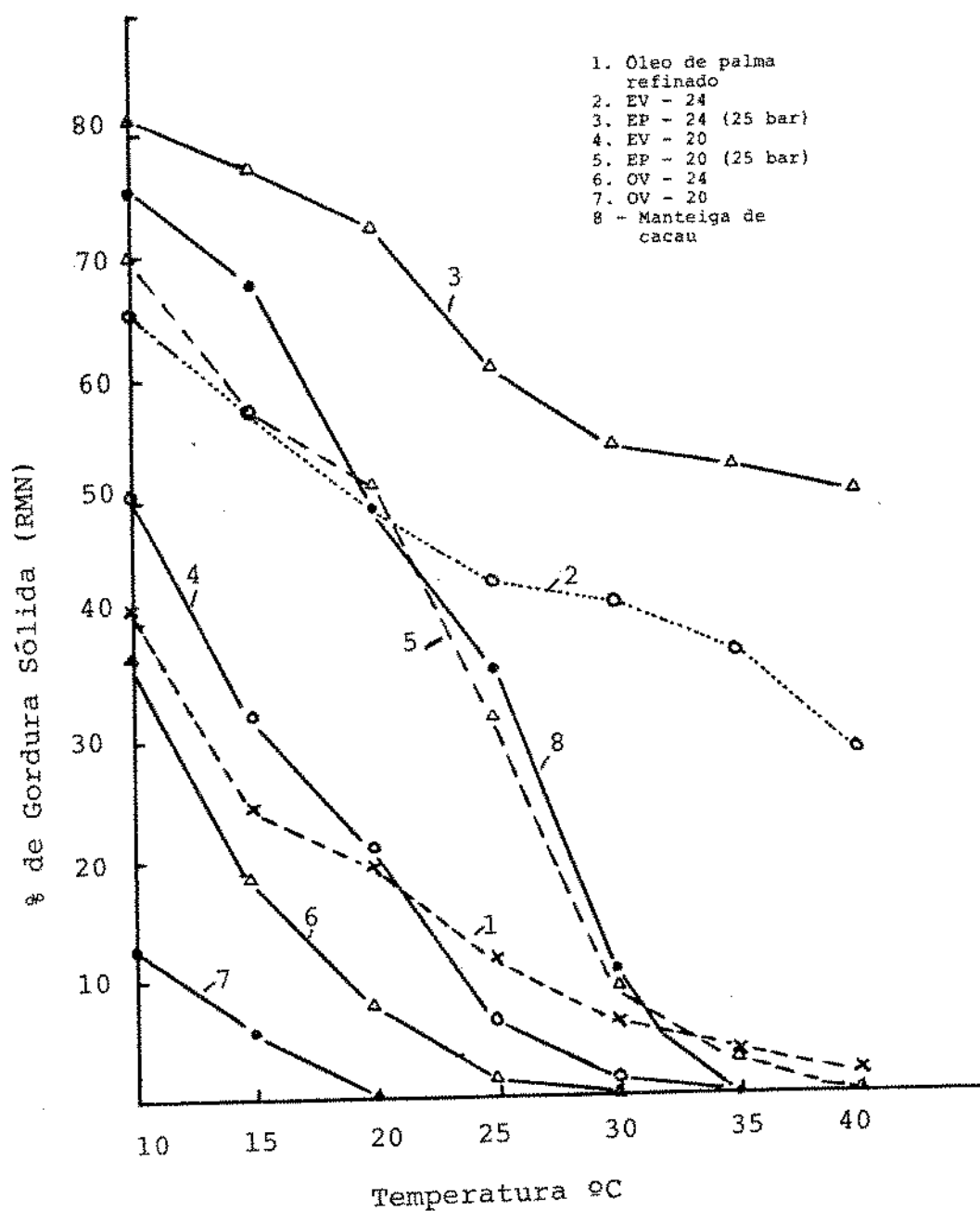


Figura 57 - Variação da % de gordura sólida (SFC) com a temperatura do óleo de palma refinado por ELL, frações de óleo de palma obtidas por fracionamento seco em vários estágios e de manteiga de cacau.

4.3.2. Fracionamento em solução com acetona

As provas preliminares de fracionamento em 8 estágios sucessivos mostraram que a composição de algumas frações não era muito diferente que a do estágio anterior. Exemplos são os fracionamentos a 23 e a 15C, em que as estearinas produzidas a essas temperaturas apresentaram índices de iodo de 6,5 e 11,4, respectivamente.

Baseado nessa prova preliminar foi realizado um fracionamento em 5 estágios sucessivos. O fluxograma desse fracionamento está mostrado na Figura 58.

No Quadro 29 está apresentada a composição de ácidos graxos, relação AGI/AGS e índices de iodo. No Quadro 30 são apresentadas algumas características físicas e químicas do óleo de palma refinado por ELL e das frações obtidas por fracionamento em acetona. No Quadro 31 mostram-se os rendimentos de cada fração.

A primeira cristalização foi efetivada a 16C; após lavagem dos cristais e evaporação do solvente foi obtida a primeira fração, estearina E - 1. Os pigmentos carotenóides ficaram em solução com os triglicerídios líquidos e acetona. A lavagem dos cristais foi importante para remover a oleína ocluída entre os cristais e con -

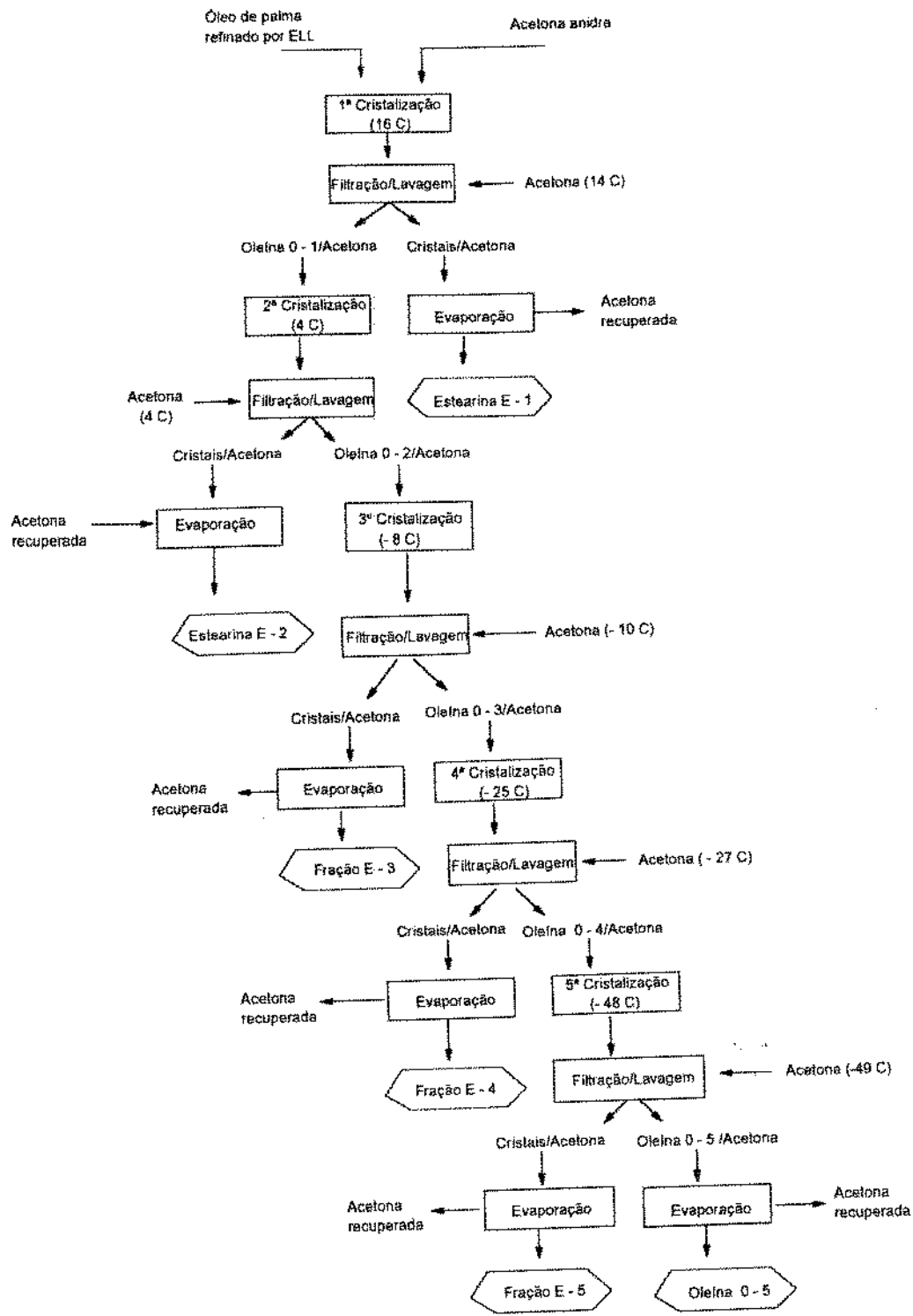


Figura 58 - Fluxograma do fracionamento do óleo de palma em solução com acetona.

Quadro 29. Comparação em ácidos graxos (%) das frações obtidas por fracionamento em acetona de óleo de palma refinado

Amostra	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C18:3	% AGS	% AGI	AGI/AGS	I. I. (t)	I. I. (c)
Óleo de palma refinado	0,59	39,94	0,15	6,10	41,46	10,97	0,40	0,39	47,00	53,00	0,89	54,5	55,8
Estearina E-1	0,90	83,43	0,09	8,32	5,90	0,90	0,44	0,02	93,09	6,91	0,07	7,9	6,8
Oleína 0-1	0,57	36,51	0,16	5,88	44,17	12,00	0,26	0,45	43,22	56,78	1,31	59,1	60,1
Estearina E-2	0,48	52,20	0,16	9,61	33,81	3,08	0,58	0,08	62,87	37,13	0,59	33,8	34,8
Oleína 0-2	0,58	31,06	0,23	4,78	47,83	14,61	0,35	0,56	36,77	63,23	1,72	67,4	68,1
Fração E-3	0,65	51,65	0,12	6,77	29,05	11,02	0,46	0,27	59,53	40,47	0,68	45,1	44,9
Oleína 0-3	0,57	24,69	0,26	4,14	53,45	15,92	0,34	0,63	29,74	70,26	2,36	74,6	75,4
Fração E - 4	0,43	32,42	0,20	4,17	51,12	10,98	0,27	0,41	37,29	62,71	1,68	64,3	64,3
Oleína 0-4	0,85	16,78	0,30	3,87	55,43	21,62	0,26	0,88	21,76	78,24	3,60	86,1	87,7
Fração E-5	0,75	17,58	0,27	4,24	56,67	19,33	0,33	0,83	22,90	77,10	3,37	84,5	84,6
Oleína 0-5	1,14	10,18	0,51	1,64	43,33	41,57	0,15	1,48	13,16	86,84	6,60	111,1	113,6

AGI = Ácido graxo insaturado
AGS = Ácido graxo saturado
I. I. (t) = Índice de iodo titulado
I. I. (c) = Índice de iodo calculado

Quadro 30 - Características do óleo de palma refinado por ELL e suas frações obtidas por fracionamento em solução com acetona

Amostra	Ponto de escorregamento (C)	Ponto de névoa (C)	Carotenos totais (ppm)	Cor Lovibond, 1"	
				V	A
Óleo de palma refinado por ELL	35,0	-	654	25	30
Estearina E - 1	58,0	-	tr	-	-
Oleína 0 - 1	-	-	718	-	-
Estearina E - 2	31,3	-	41	6,0	25
Oleína 0 - 2	-	-	940	-	-
Fração E - 3	-	11,5	56	6,2	20
Oleína 0 - 3	-	-	1,225	-	-
Fração E - 4	-	6,0	30	5,0	20
Oleína 0 - 4	-	-	2,562	-	-
Fração E - 5	-	2,6	71	4,0	30
Oleína 0 - 5	-	-	40.800	-	-
Manteiga de cacau	25,5	-	-	-	-

V - Vermelho

A - Amarelo

Quadro 31 - Rendimento das frações obtidas por fracionamento de óleo de palma (ELL) em solução com acetona

Fração	Rendimento (%) *	Produto (a)/Fração intermediária (b)
Estearina E - 1	9,0	a
Oleína 0 - 1	91,0	b
Estearina E - 2	22,5	a
Oleína 0 - 2	68,5	b
Fração E - 3	16,7	a
Oleína 0 - 3	51,8	b
Fração E - 4	27,4	a
Oleína 0 - 4	24,4	b
Fração E - 5	22,9	a
Oleína 0 - 5	1,5	a

* Com base na massa inicial e calculado através de seus respectivos índices de iodo

-juntamente os pigmentos carotenóides. Isso ficou demonstrado visualmente e por análise dos pigmentos na estearina. O índice de iodo na estearina E - 1 foi de 7,9 e de oleína 0 - 1 de 59,1, a diferença de índice de iodo entre as duas frações foi de 51,2. Este valor é claramente superior ao obtido no fracionamento seco, cuja diferença de índice de iodo na primeira cristalização (24 C) foi de 41 unidades (diferença de valores entre EP -24, a 25 bar e OV - 24). Isso se deve a maior seletividade alcançada no fracionamento com solventes seletivos. Se comparado com as estearinas obtidas a seco em filtro a vácuo, a diferença de índices de iodo é menor (23,7 unidades). Isso em razão do alto teor de oleína ocluída nos cristais, que reduz a seletividade da separação.

O teor de ácidos graxos saturados da estearina E - 1 foi de 93,09%, desse total 89,62% correspondem ao ácido palmítico. Isso sugere que esta fração, por simples hidrólise possa fornecer ácido palmítico. Este produto pode ter aplicação na síntese de produtos farmacêuticos e de insumos alimentícios (ex. palmitato de ascorbila). Ácido palmítico dessa pureza atualmente só é obtido por destilação fracionada.

A oleína 0 - 1 foi submetida a fracionamento a 4 C e produziu duas frações, a estearina E - 2 e oleína 0 - 2, sendo a estearina com ponto de escorregamento de 31,3 C. A curva de sólidos obtida por RMN (Figura 59) mostrou-se melhor que da amostra de manteiga de cacau analisada. Isso pelo maior teor de sólidos a 10, 15, 20 e 25 C.

A temperatura de 30 C, ambas tiveram o mesmo valor (11%) e a 35 C as duas amostras apresentaram-se totalmente líquidas. É claro que há manteigas de cacau com perfil de fusão melhor que a da manteiga analisada. Ela depende basicamente do teor de acidez, assim como dos glicerídeos parciais. Há também dependência das condições climáticas durante amadurecimento do fruto de cacau, já que quando o amadurecimento se dá em épocas cuja temperatura média é inferior a 25 C, a manteiga apresenta um maior teor de ácidos graxos insaturados que quando os frutos são amadurecidos em épocas mais quentes.

Como já notado anteriormente, os carotenóides ficam em solução durante a cristalização dos triglicerídeos. A concentração dos carotenóides aumenta com a remoção dos triglicerídios por cristalização. Na Figura 60 está mostrado o incremento de carotenóides nas oleínas com a % de óleo removido. No último estágio de cristalização, o total de óleo removido por cristalização foi de 98,5% e a última fração oleica (oleína 0 - 5) mostrou um teor de 40.800 ppm de carotenos. Esta fração rica em carotenos totais apresentou valor de vitamina A de 383.561 E.R./100 g, podendo ser usada como corante e/ou fonte de pró vitamina A em alimentos. A concentração de caroteno no extrato (oleína 0 - 5) representou uma recuperação deste pigmento da ordem de 93,6%, em relação ao total de carotenos do óleo refinado por ELL.

No diagrama de fases mostrado na Figura 61, nota-se que quanto maior a temperatura de cristalização, maior o teor de ácidos graxos saturados nas estearinas. Nota-se também que nas temperaturas de fracionamento utilizadas, a diferença da % de AGS entre as frações separadas decresce com a diminuição da temperatura.

Na Figura 62 estão confrontados os índices de iodo contra a % dos principais ácidos graxos do óleo de palma e nas frações obtidas por fracionamento em acetona. Unindo os pontos, vemos que as oleínas se deslocam para a direita da linha de alimentação, assim como das frações E-4 e E-5, que foram obtidas a baixas temperaturas. O ácido oleico aumenta com acréscimo do índice de iodo até um valor máximo de cerca de 56 unidades de iodo, a partir desse valor, o teor deste ácido diminui. O ácido linoleico aumenta gradualmente, alcançando o máximo na oleína 0 - 5 com teor de 41,57%. Por outro lado, este ácido está presente na estearina E - 1 em teores de 0,9%.

Tanto o ácido palmítico como o ácido esteárico decrescem com o aumento de índice de iodo das frações.

Confrontando a soma dos AGS e AGI (Figura 63) contra o índice de iodo, observa-se que ela é linear numa faixa de 50 unidades de iodo, compreendida entre índices de iodo de 35 a 85. Valores de iodo inferiores a 35 e superiores a 85 saem da linearidade.

A soma de AGS e AGI se iguala no índice de iodo de 52, valor típico dos óleos de palma malaios.

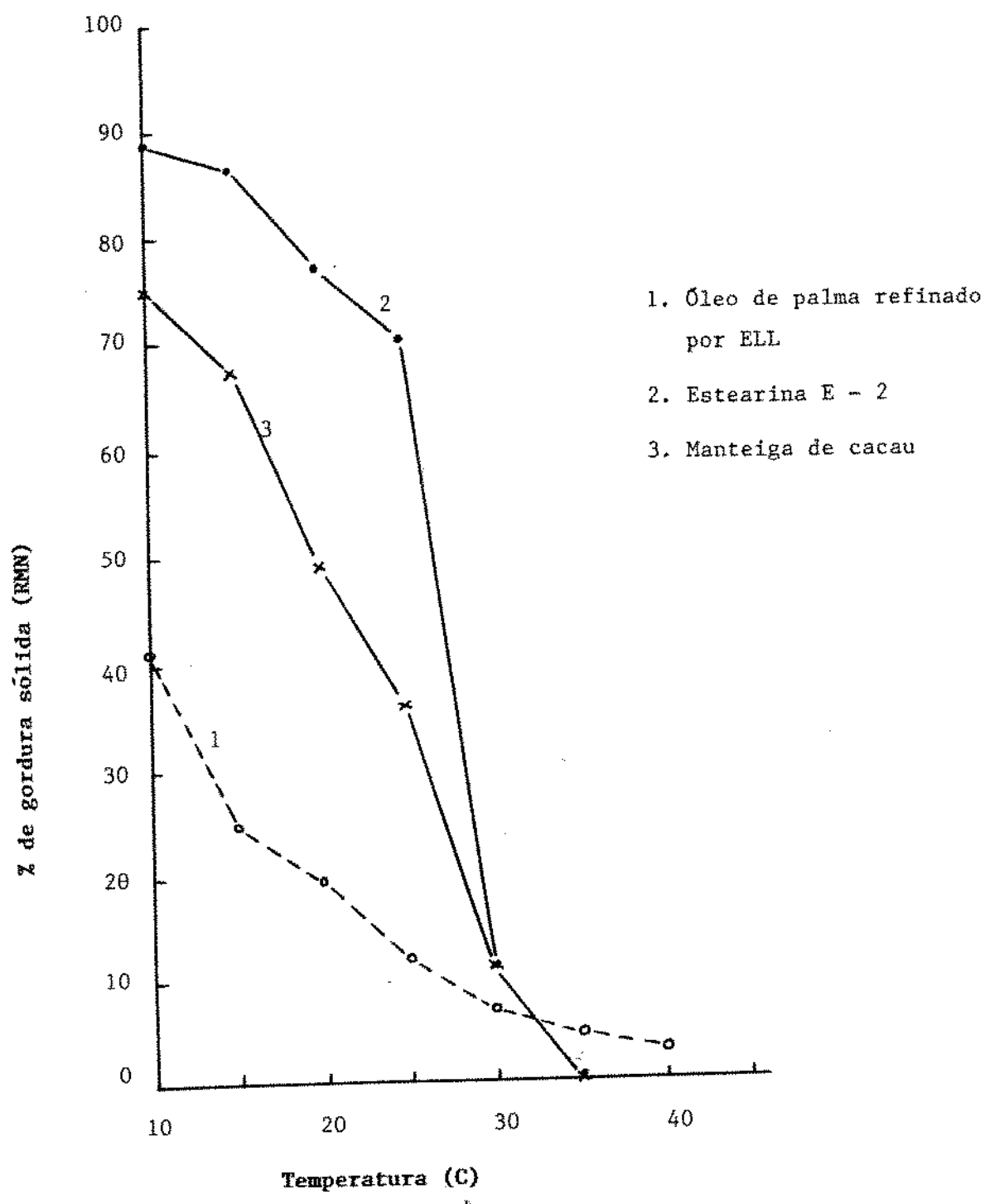


Figura 59 - Variação da % de gordura sólida (SFC) com a temperatura do óleo de palma refinado por ELL, da fração intermediária do óleo de palma produzido por fracionamento em acetona e de manteiga de cacau.

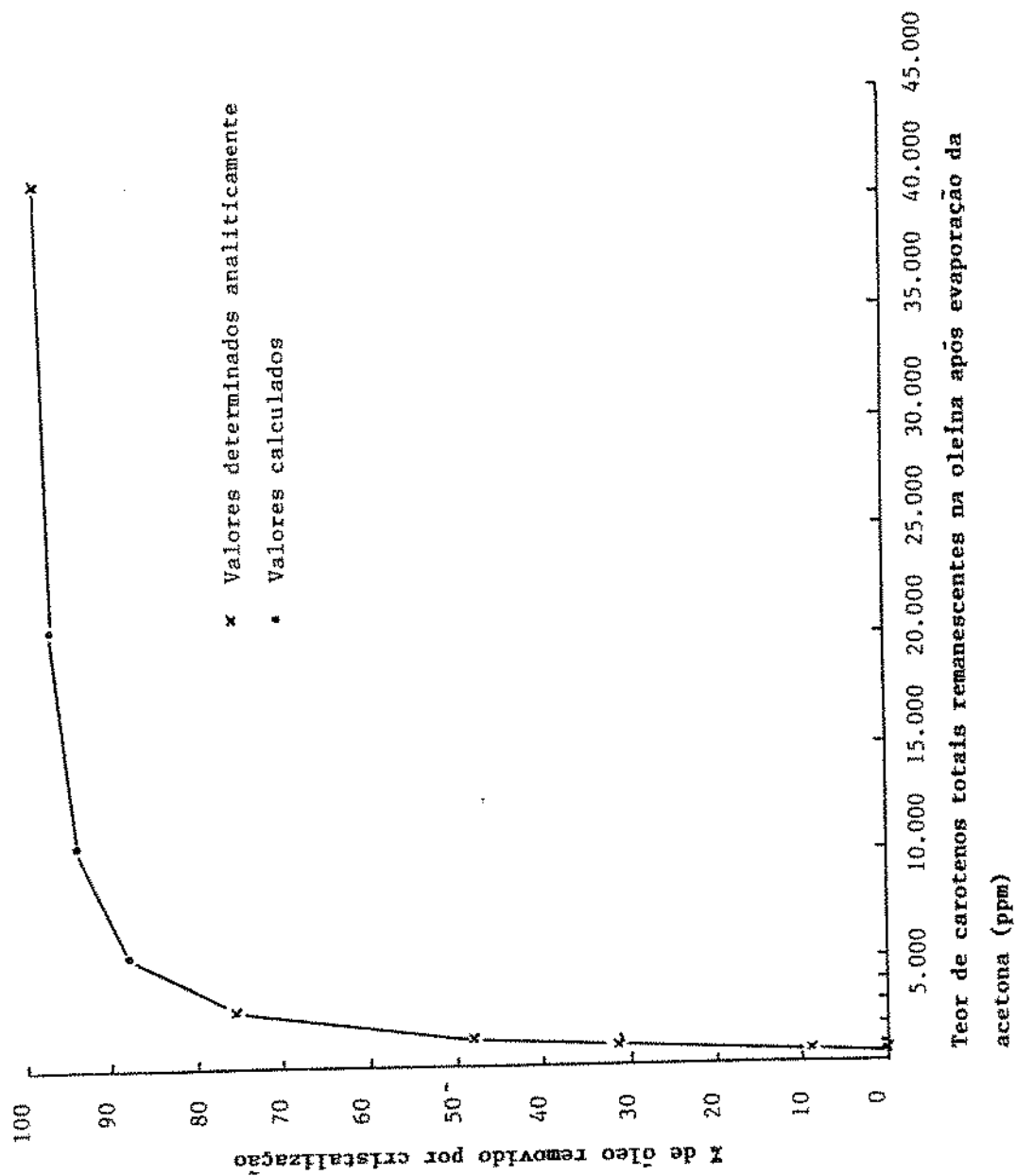


Figura 60 - Variação do teor de carotenos totais nas oleínas com a % de óleo removido por cristalização/filtração.

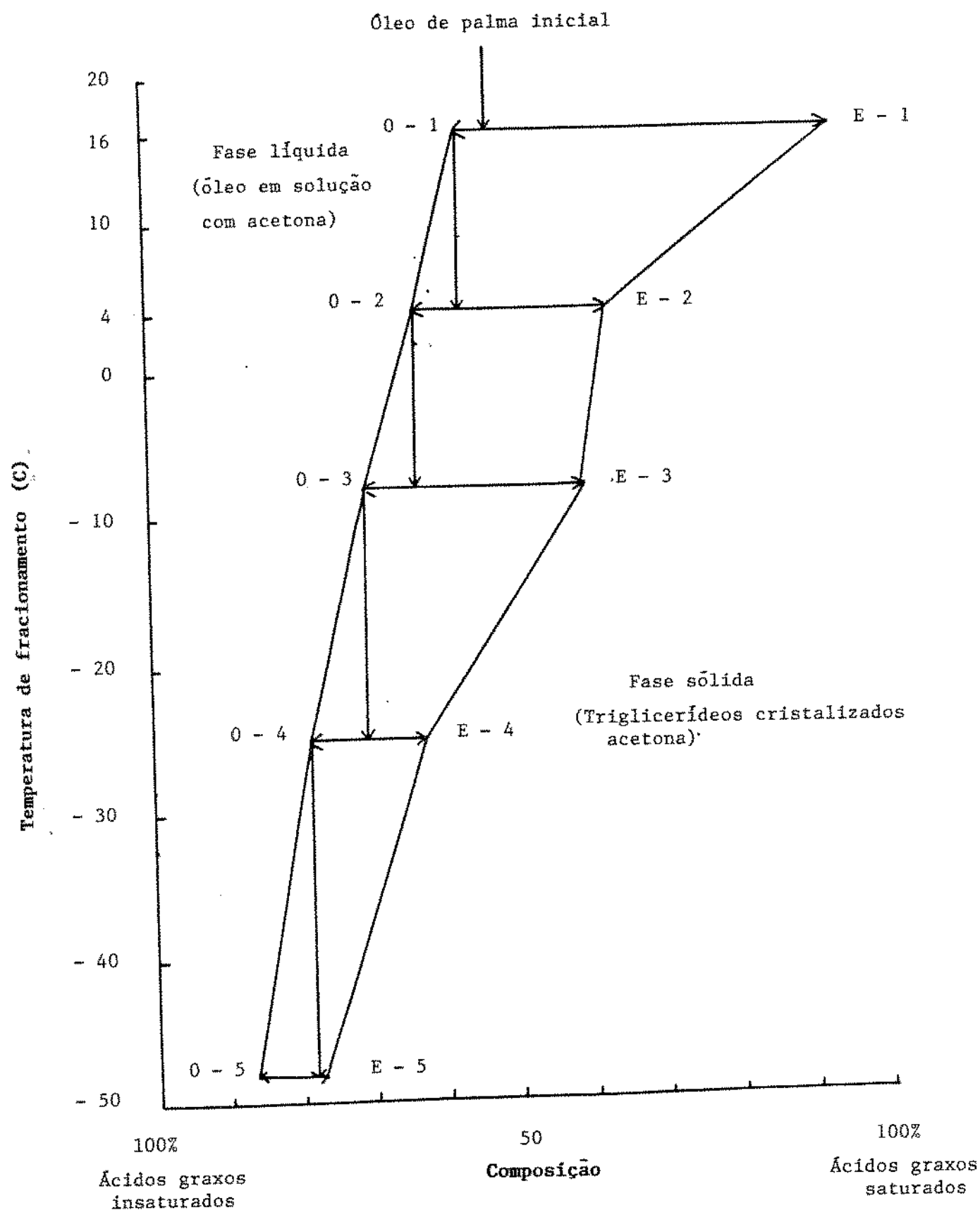


Figura 61 - Diagrama de fase binária para fracionamento de óleo de palma em solução com acetona

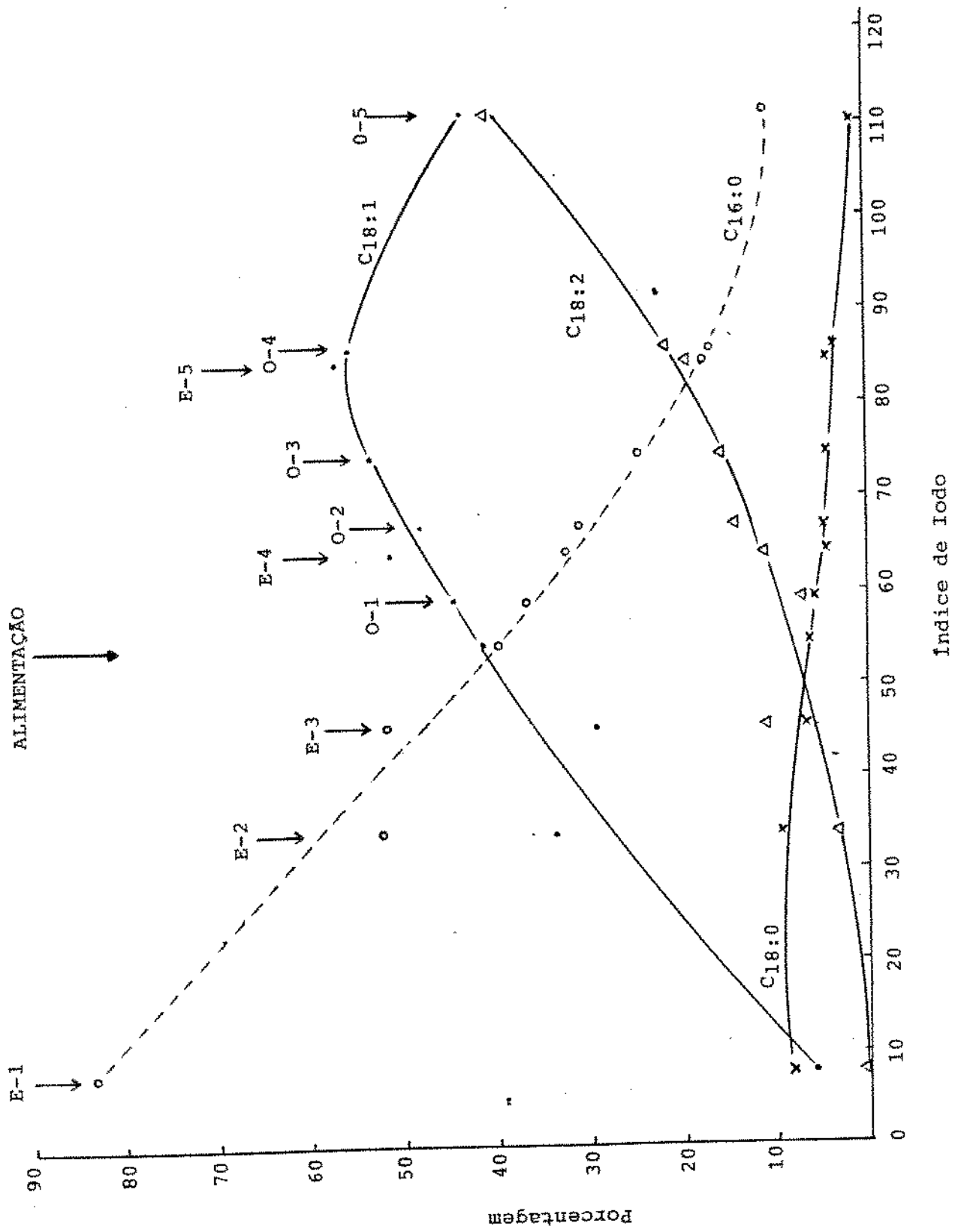


Figura 62 - Variação dos principais ácidos graxos do óleo de palma e suas frações obtidas por fracionamento em acetona , com o índice de iodo.

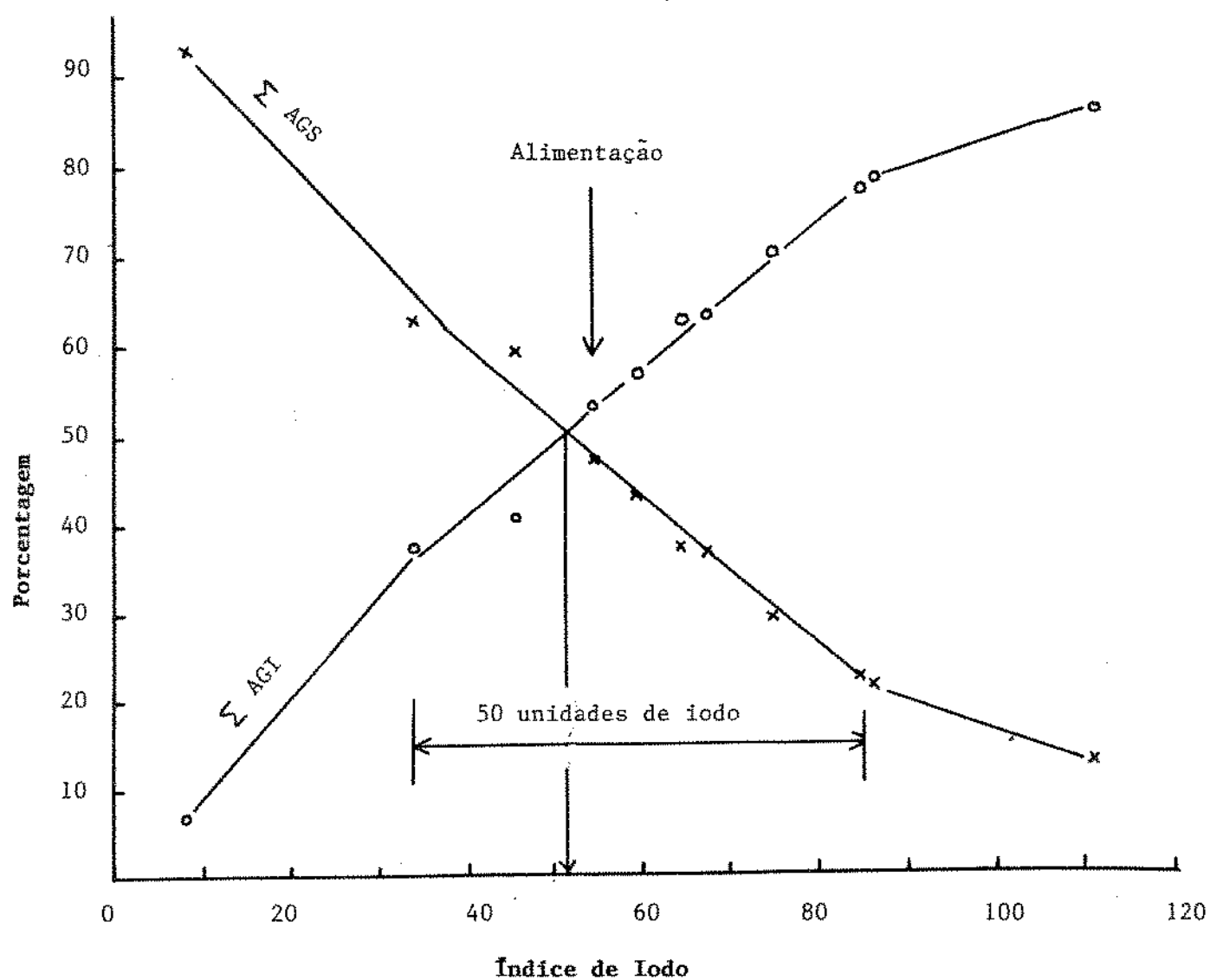


Figura 63 - Variação dos ácidos graxos insaturados e saturados totais com o índice de iodo das frações obtidas por fracionamento em solução com acetona

5. CONCLUSÕES

Doze carotenóides foram detectados em óleos extraídos de polpa de frutos frescos e esterilizados de *du*ra dumpy, psifera, tenera e *E. oleífera*.

Os carotenóides presentes em maior concentração em óleos de palma são : β -caroteno, α -caroteno e seus isômeros.

Pronunciadas diferenças quantitativas de carotenóides foram observadas entre as variedades *Elaeis guineensis* e *E. oleífera*.

A esterilização dos frutos dessas variedades resultou em isomerização (45%) e perdas de valor de vitamina A de aproximadamente 25%.

Para correta quantificação dos carotenóides e o cálculo do valor de vitamina A, é necessário separar as pró-vitaminas e seus isômeros (*cis* e *trans*).

O processo desenvolvido de extração líquido com ethanol aquoso pode ser aplicada para desacidificar/desodorizar simultaneamente óleos de palma. As baixas temperaturas utilizadas na extração e desolventização preserva os pigmentos carotenóides. A remoção de AGL e glicerídeos parciais conduz a um enriquecimento de carotenos em cerca de 6% no refinado. A extração remove também carotenos polares (xantofilas e carotenos oxidados), enriquecendo o refinado em α - e β -caroteno.

A eficiência de extração dos AGL decresce com o aumento do teor de água no álcool, e as perdas de óleo neutro e tocoferóis diminuem. O grau de extração dos AGL pode ser facilmente regulado, variando a vazão de etanol do teor de água na mesma. Em coluna empacotada de 3,5 estágios teóricos e usada proporção etanol/óleo de 3,57/1 foi possível extrair mais de 99% dos AGL, a partir de óleo de palma bruto, contendo 3,65% de AGL.

No fracionamento a seco, os pigmentos são concentrados na fração oleíca. O uso de altas pressões na filtração reduz significativamente a oleína ocluída entre os cristais de gordura, o que favorece a seletividade. Dessa maneira, o índice de iodo e teor de carotenos na estearina decresce. A remoção de oleína na fração intermediária do óleo de palma resulta em produto com características parecidas às da manteiga de cacau. O fracionamento em 2 estágios produz oleínas com teores de caroteno de cerca de 19% maiores que o óleo refinado por ELL, e de cerca de 27% em relação ao óleo de palma bruto. O valor de pró vitamina A desta fração foi enriquecido em 19,4% em relação ao óleo de palma bruto e de 27,0% em relação ao óleo de palma refinado por ELL.

A remoção de glicerídeos parciais durante a ELL favorece a cristalização. A oleína obtida por fracionamento seco (20 C) apresenta estabilidade ao frio maior que as oleínas produzidas a partir de óleos fisicamente refinados.

O fracionamento do óleo de palma em solução de acetona gera frações específicas (ex. fração rica em tripalmitina (PPP), fração rica em dipalmitoil - oleoil-glicerol (POP), etc. Isso devido à seletividade gerada na β - cristalização. Os pigmentos carotenóides remanescem em solução nos filtrados e a concentração depende do teor de óleo removido por cristalização em cada estágio de fracionamento. Frações contendo carotenóides acima de 40.800 ppm foram obtidas, representando um enriquecimento de 62,4 vezes em relação ao óleo refinado e 66,3 vezes em relação ao óleo de palma bruto. O valor de vitamina A no concentrado de caroteno obtido por fracionamento em acetona foi de 383.561 E.R./100 g e representa um enriquecimento de 60,9 vezes em relação ao óleo refinado e de 64,8 vezes em relação ao óleo de palma bruto.

As oleínas obtidas no fracionamento a seco ou com acetona, apresentam sabor e odor brando. Isso sugere a sua utilização direta como corante e/ou fonte de pró-vitamina A em alimentos, ou como suplemento vitamínico para crianças deficientes.

As frações oleícas ricas em carotenos apresentam boa estabilidade oxidativa e estabilidade de gosto. Isso é favorecido pelo fato de os carotenos estarem em solução oleosa que forma uma barreira contra o oxigênio e pela presença de tocotrienóis.

Pela simplicidade do processo de fracionamento a seco em relação ao sistema com acetona, o fracionamento seco poderia ser o mais indicado para produção industrial de frações ricas nestes valiosos pigmentos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AALRUST, E. (1978). Physikalische Raffination von Palmöl. Fette Seifen Anstrichmittel 80 (9) : 342 - 344
- ALFA LAVAL (1980). Lipofrac : Fractionation of Fatty Oils and Fatty Acids. Publication PB 40648E, 8004.
- ALEXANDRE, D.; MAZOYER, B. & SARRAT, P. (1964). Appareil Mélangeur-Decanteur French Patent 1.380.540
- ARGOUD, S. (1958). Les Caroténóides des Fruits de Palme. Oleagineux 13, 249 - 258.
- AMAFILTER B. V. (1986). Oil Filtration; Drum Vacuum Filters. Tech Bull.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1981). Official and Tentative Methods of the AOCS, 3^a Ed., U.S.A., vl. 1 - 2.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1989). World Fat and Oils Report - Record Palm Oil Production Forecast. J. Am. Oil Chem. Soc. 66 (8) : 1026 - 1042.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1993). World Fats, Oils Disappearance should continue to rise. INFORM 4 (8): 902-906.

- ANDERSSON, C. (1965). Apparatus for Countercurrent Liquid-Liquid Contacting. U.S. Patent 3.164.444
- AOAC (1984). Official Methods of Analysis, 14th edn., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, pp 834 - 835.
- ARGOUD, S. (1954a, 1954b). L'Insaponifiable de l'Huile de Palme. Oleagineux 9, 717 - 722, 789 - 795
- ARGOUD, S. (1958). Les Caroténóides des Fruits de Palme. Oleagineux 13, 249 - 258.
- ATHANASSIADIS, A. (1978) . Refining and Segregation of Palm Oil. In : AOCS ANNUAL MEETING AT ST. LOUIS, Saint Louis, May.
- AYERS, A. L. (1951). Process for Refining Soyabean Oil. U. S. Patent 2,561,330.
- BAKER, J. S. & WEITZEL, R. M. (1985). Solvent Fractionation Process for Obtaining Temperable Confectionery Fat From Palm Oil. European Patent Application 85309337-5.
- BABIN, A. (1974). Pourquoi Combiner l'Interestérification au Fractionnement de l'Huile de Palme. Oleagineux 29 (7) : 375 - 378.
- BARNETT, H. M. (1934). Method of Preparing Carotene Pigment Material U.S. Patent 1.978.981.
- BAUERNFEIND , J. C. (1972). Carotenoid Vitamin A Precursors and Analogs in Foods and Feeds. J. Agric. Food Chem. 20, 456 - 473.
- BERGER, K. (1983). Palm Oil. In : CHAN, H. T. Ed., Handbook of Tropical Foods, New York, Marcel Dekker, p. 433 - 468.

- BERGER, K. (1989 a). Nutritional Properties of Palm Oil. In : 1st Latino American Section of the American Oil Chemists' Society Meeting, Guarujá.
- BERGER, K. (1989b). Comunicação Pessoal. PORIM U.K., Brickendonbury (MRPRA), Hertford SG 13 8NL, England.
- BERGER, K. (1990). Recent Developments in Palm Oil. Oleagineux 45 (10) : 437 - 443
- BERNARDINI, E. & BERNARDINI, M. (1968). Le Fractionnement des Huiles de Palme et des Graisses en Général a L'aide de Solvants. Oleagineux 23 (7) : 471 - 476.
- BERNARDINI, E. & BERNARDINI, M. (1975). Palm Oil Fractionation and Refining Using the C.M.B. Process. Oleagineux 30 (3) : 121 - 128.
- BHATTACHARYYA, A.; MAJUMDAR, S. & BHATTACHARYYA, D. (1987). Refining of High FFA Rice Bran Oil by Isopropanol Extraction and Alkali Neutralization. Oleagineux 42 (11) : 431 - 433.
- BHS - VERFAHRENSTECHNICK (1988). BHS - Beld Filters. Tech Bull.
- BLAIZOT, P. (1956). Methods of Obtaining Carotene from Palm Oil. U.S. Patent 2.741.644.
- BLIGH, E. G. & DYER, W. J. (1959). A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. Can J. Biochem. Physiol. 37, 911 - 917.
- BRAAE, D. (1976). Detergent Fractionation of Fatty Oils. In : Simposium International : La Filtration dans le Raffinage et le Fractionnement des Corps Gras. C.E.R.I.A., Bruxelles, Avril, 28 - 29.

- BRANDT, W.; REISSINGER, K. H. & SCHRÖTER, J. (1978). Moderne Flüssig/Flüssig - Extraktoren Übersicht und Auswahlkriterien. Chem. Ing. Tech. 50 (s) 345-354.
- BRUBACHER, G. B. & WEISSER, H. (1985). J. Vit. Nut. Res. 55,5
- BUXTON, L. O. (1943). Provitamin A Extraction Process U.S. Patent 2.318.747.
- CLAYTON, T. A. (1970). J. Chromatog. 47; 277
- CLEGG, A. J. (1973). Composition and Related Nutritional and Organoleptic Aspects of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 50 (8) : 321 - 323.
- CORNELIOUS, J. A. (1974). Palm Oil from Hybrid Oil Palms. In : Society of Chemical Industry Oil Palm Symposium, London.
- CORNING PROCESS SYSTEMS (1978). Extraction. Publication GDS/HA4/78.
- CROSS, R. J. (1936). Method of Recovering Carotene from Soaps. U. S. Patent 2.032.006.
- DAMASCENDO, U. (1990). Mercado Graxo revela bom Potencial e Consumo. Química & Derivados, Abril, 20 - 32.
- DAVIES, B. H. (1976). Carotenoids. In : Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, 2nd edn., vol. 2, Goodwin, T. W. (ed), Academic Press, London & New York, pp 38 - 65.
- DAVIES, J. B.; ROBINSON, J. M.; SHIVA, N.K.; BARRANCO, A. (1979). Studies on a Alleged Toxic Hazard of Heat - Bleached Palm Oil. J. Food Tech. 14 (3) : 253 - 264.

- DEFFENSE, E. (1985). Fractionation of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (2) : 376 - 385.
- DEFFENSE, E. (1989). Progrés Récents dans le Fractionnement de l'Huile de Palme. Rev. Franc. des Corps Gras 36 (5) : 205 - 212.
- DEFFENSE, E. & TIRTIAUX, A. (1989). Fractionation : A fast Growing Technology. In : Congress Fats for the Future II, Auckland, New Zealand, 12/17 feb.
- DE SMET BELGIUM (1989). News from De Smet : Industrial Results obtained in a De Smet Palm Oil Fractionation Plant. Technical Catalogue.
- DISTILLATION PRODUCTS, INC. (1944). Improvements in Preparation of Carotene Concentrates from Natural Source Materials. British Patent 565.095.
- DITMER, J. C. & LESTER, R. L. (1964). A Simple, Specific Spray for the Detection of Phospholipids on Thin Layer Chromatograms. J. Lipid Res. 5 (1) : 126 - 127.
- ECKEY, E. W. (1949). Process for Preparing Carotenoids from Palm Oil. U. S. Patent 2.460.796.
- ESTEVEZ, W. & TRUJILLO-QUIJANO, J. A. (1988). Recuperação de Carotenoides do Óleo de Dendê com Carvão Ativado. I - Seleção dos Carvões Ativados. In : Anais do XI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Recife, 12 de Agosto.
- FACHINI, S. & SOMAZZI, S. (1925). Behaviour of Alcohol in Presence of Olive Oil which is acid. Industr. Olii Grassi 4, 31 - 33.

- FARIA, J. A. F. & MUKAI, M. K. (1983). Use of a Gas Chromatographic Reactor to Study Lipid Photooxidation. J. Am. Oil Chem. Soc. 60 (1) : 77 - 81.
- FAULKNER, H.; BONFAND, A.; NAUDET, H. (1978). Compositions Comparées d'Huiles de Palme Provenant de Differentes espèces de Palmiers du Genre *Elaeis*. Rev. Franc. des Corps Gras 25 (3) : 125 - 133.
- FITCH, B. (1982). Monounsaturated Sales Grow - INFORM 3 (6) : 666 - 675
- FONADE, E. (1979). L'Extraction Industrielle de l'Huile de Palme. Rev. Franc. des Corps Gras 26 (2) : 59 - 62.
- FREEMAN, S. E. (1940). Process of Extracting and Refining Glycerides and Products Resulting therefrom. U. S. Patent 2.200.390.
- GASCON, J. P. & WUIDART (1975). Amélioration de la Production et de la Qualité de l'Huile del *E. guineensis*, Jacq. Oleagineux, 30 (1) : 1 - 4.
- GAVIN, A. M. (1977). Steam (Physical) Refining Deodoriser for Malasyan Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 54 (4) : 312 A - 315 A.
- GAUBINGER, W.; HUSUNG, G. & MARR, R. (1982). Betriebsverhalten eines neuen Selbststabilisierenden Hochleistungsextraktors. Chem. Ing. Tech. 54 (9) : 850 - 851.
- GLASSNER, D. A.; GRULKE, E. A. & GRAY, J. I. (1984). Detergent Fractionation of Tallow. J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (12) : 1919 - 1924.

- GOH, S. H.; KHOR, H. T.; GEE, P. T. (1982). Phospholipids of Palm Oil (E. guineensis). J. Am. Oil Chem. Soc. 59 (7) : 296 - 299.
- GOH, S. H.; TONG, S. L.; GEE, P. T. (1984). Total Phospholipids in Crude Palm Oil : Quantitative Analysis and Correlations with Oil Quality Parameters. J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (10) : 1597 - 1600.
- GOH, S. H.; CHOO, Y. M.; ONG, S. H. (1985). Minor Constituents of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (2) : 237 - 240.
- GOTTENBOS, J. & VLES, R. O. (1983). The Nutritive Value of Palm Oil. In : Nutrition, (Berger ed.) Porim Occasional Paper, n° 8, July.
- GUTIERREZ- JODRA, L. (1976). Extraction de Líquidos con Líquidos. In : Vian, A. & Ocon, J. ed., Elementos de Ingenieria Química, Madrid, Aguilar S.A. Ediciones, 5ª Ed., P. 551 - 595.
- HARALDSON, G. (1979). Pre-treatment and Fractionation of Industrial Fats. Riv. Ital. Sost. Gras 56 (9) : 325 - 331.
- HARTLAND, S. (1970). Counter-Current Extraction. 1st Ed., Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford.
- HARTMAN, L. & LAGO, R. (1973). Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. Lab. Practice, 28 (8) : 475 - 476
- HOESCH MASCHINENBAU + GIESSEREI (1985), Product Range : Diaphragm Filter Plates. Technical Catalogue.
- HORNSTRA, G. (1989). Dietary Lipids and Cardiovascular Disease : Effects of Palm Oil. In : New Findings and Facts on Palm Oil, PORIM publication, Ministry of Primary Industries, Malaysia.

- HUSUNG, G. (1984). Tropfengrösse, Spezifische Wellenleistung und Energiedissipation in Gerührten Gegenstromextraktoren. Chem. Ing. Tech. 56 (7) 548 - 549.
- ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD & SHINKO-PFAUDLER COMPANY LTD. (1965). Procédé et Appareil pour L'Etablissement d'un Contact entre au moins deux Liquides. Frech Patent 1.414.745
- ITOH, T.; TAMURA, T.; MATSUMOTO, T. (1973). Methylsterol Compositions of 19 Vegetable Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 50 (8) : 300 - 383.
- JACOBSBERG, B. (1975). Characteristics of Malasyan Palm Oil. Oleagineux 30 (6 - 7) : 271 - 276, 319 - 324.
- JACOBSBERG, B.; DELDIME, P.; GAPOR, A. (1978). Tocopherols and Tocotrienols in Palm Oil. Oleagineux 33 (s) : 239 - 247.
- JACOBSBERG, B. (1984). Comunicação Pessoal. Tropical Products Sales (UNILEVER) - Belgium.
- JONES, J. H. (1984). Novel Palm Oils from Cloned Palms. J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (11) : 1717 - 1719.
- JUILLET, M. T. (1975). Vergleich der Vitamin und Antioxidants Wirkung der Verschieden Tocopherole bei den Wichtigsten Pflanzenölen. Fette. Seifen Austrichmittel 73 (3) : 101 - 105.
- JUNG, M. & MIN, (1991). Effects of Quenching Mechanisms of Carotenoids on the Photosensitized Oxidation of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 68 (9) : 653 - 658.

- JURRIENS, G. & KROESEN, A. C. J. (1965). Determination of Glyceride Composition of Several Solid and Liquid Fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 42 (1) : 9 - 14
- KATES, M. (1972). Techniques of Lipodology. North - Holland Publishing Company, Amsterdam.
- KAUFMANN, H. P. (1940). Procédé de Séparation des Matières d'Accompagnement Contennnes dans des Corps Gras. Brevet Francaise 853.066.
- KIM, S., KIM, C.; CHEIGH, H. & YOON, S. (1985). Effect of Caustic Refining, Solvent Refining and Steam Refining on the Deacidification and Color of Rice Bran Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (10) 1492 - 1495.
- KNAFO, G. (1954). Nouveau Procédé e d'Extraction des Carotènes de l'Huile de Palme. Brevet Francaise 1.074.068.
- KLEIN, J. M & LACOME, A. (1981). Process for the Production of a Plurality of Edible Fractions from Natural Fatty Substances, and the Fractions Produced in this way. U.S. Patent 4, 247, 471.
- KLEIN, J. M. & LACOME, A. (1981). Process for the Production of a Liquid Edible Oil from Fatty Materials Having a High Content of Saturated Fatty Acids and the Oil Produced by the Process. U.S. Patent 4,243,603.
- KNOR, H. T.; GOH, S. H.; TAN, W. I. (1980). Glycolipids of Malaysian Palm Oil, Oil Palm News 24, 12 - 13.
- KOCHMAR S. P. (1983). Influence of Processing of Sterols of Edible Vegetable Oils. Prog. Lipid Res. 22 (3) : 161 - 188.

- KOSLOWSKY, L. (1972). Production of Liquid Edible Oil from Palm Oil or Similar Oils. U.S. Patent 4.004.041.
- KOSLOWSKY, L. (1972). Huile de Table et Graisses Comestibles a Partir de l'Huile de Palme Nouvelle Méthode de Fractionnement par l'Isopropanol. Oleagineux, 27 (11) : 557 - 560.
- KOSLOWSKY, L. (1973). Salad Oil and Edible Fats from Palm Oil by a New Fractional Crystallization Method in iso-propyl Alcohol. Grasas y Aceites 24 (5) 295 - 298.
- KOSLOWSKY, L. (1974). Chemical Fractionation of Palm Oil by Transesterification. In : Proceedings Society of Chemical Industry Oil Palm Symposium, London, p. 14 - 17.
- KOSLOWSKY, L. (1975). Salad Oil and Edible Fats from Palm Oil by a New Fractional crystallization Method in Iso-propyl Alcohol. Grasas y Aceites 26 (2). 95 - 103.
- KRESB, O. (1931). An Installation for Continuous Washing with Alcohol in Refining Oils and Obtaining a High Percentage of Fatty Acids and their Esters. Chem. App. 18, 15 - 16, 49 - 51.
- KREULEN, P. (1976). Fractionation and Winterization of Edible Fats and Oils - J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (6) : 393 - 396.
- KRETOVICH, L. & BUNDEL, A. (1945). New Method of Extraction of FFA from Oil. Biokhimiya 10, 159 - 162. (C. A. 39, 4241, 1945)
- KUHN, R. (1933). Verfahren zur Zerlegung von Carotin. Deutsches Patentschrift - 567.683.
- LARNER, H. B. (1947). Concentration of Vitamin A Carotenoids. U.S. Patent 2.432.021.

LAGO, R. (1985). Estudo da Composição, Propriedades e Transformações de Óleo de Dendê Brasileiro. Tese de Doutorado, FEA - Universidade Estadual de Campinas.

LARNER, H. B. (1949). Perfectionnements à la Concentration de la Teneur en Éléments Carotenoids d'une Huile Grasse. Brevet Française 934.389.

LE CAROTENÉ FRANÇAIS, S.A. (1954). Extraction de l'Insaponifiable des Huiles Végétales et Notamment des Carotenoids de l'Huile de Palme. Brevet Française 1.060.264.

LEVER BROTHERS & UNILEVER LIMITED (1953). A Process for Recovering Carotene from Carotene - Containing Oil and Derivatives thereof. British Patent 691.924. Deutsches Patenschrift 74.349.

LONCIN, M.; JACOBSBERG, B. & EVRARD, G. (1970). Palm Oil. A Major Tropical Product. Bulletin of the National Institute for Agronomic Research in the Congo, October.

LONCIN, M. (1975 a). Refining of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 52 (3) : 144 A - 146 A.

LONCIN, M. (1975 b). Séparation des Pigments Carotenoides de l'Huile de Palme Oleagineux 30 (2) : 77 - 80.

LÖW, I. & ARGOUD, S. (1950). Chromatographie du Carotène de l'Huile de Palme. Oleagineux 5 : 629 - 638.

LURGI CHEMIE UND HÜTTENTECHNIK GmbH (1982 a). Refining of Edible Oils and Fats. Lurgi Express Information T 1445/7.82

LURGI CHEMIE UND HÜTTENTENICK GmbH (1982 b). Desodorierung von Ölen und Fetten. Lurgi Schnell Information T 1071/1.82.

- LURGI UMWELT UND CHEMOTECHNIK GmbH (1981). Physical Refining of Palm Oil. Lurgi Express Information T 1201/11.81.
- MacLELLAN, M. (1983). Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 60 (2) : 368 - 373.
- MARR, R.; MOSER, F. & HUSUNG, G. (1977). Längsmischung in Gerührten Gegenstrom - Extraktoren. Chem. Ing. Tech. 49 (3) 203 - 212.
- MARSIC, V.; YODICE, R. & ORTHOEFER, F. (1992). The Dietary Role of Monounsaturates. INFORM 3 (6) : 681 - 685.
- MARTINENGHI, G.B. (1974). Traitments de l'Huile de palme IV. Essais de Fractionnement para deux Solvants. Oleagineux 29 (6) : 315 - 318.
- MARTINEZ-MORENO, J. M. (1947). Continuous Deacidification of Olive Oil in a Packed Column. Anales Fis. y Quim. 43, 261 - 278. (CA 41, 6420, 1947)
- MARTINEZ-MORENO, J. M. (1949). A Continuous Process of Deacidification of Olive Oil by Alcohol. Olii Minerali, Grassi e Saponi, Calorie Vernici 25, 45 - 47.
- MATHEWS - ROTH, M. M. (1984). Carotenoid and Cancer Prevention - Experimental and Epidemiological Studies. In : ANNALS OF INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAROTENOIDS 7^o, München, August, 27 - 31.
- MCNEILL, G. P., SHIMIZU, S. & YAMANE, T. (1990). Solid Phase Enzymatic Glycerolysis of Beef Tallow Resulting in a High Yield of Monoglyceride. AOCS Annual Meeting, Baltimore.
- MEHNER, W. (1965). Mehrstufiger Extraktor. Deutsches Patentamt 1.207.919.

- MELLIER, M. T. & SERVANT, M. (1954). Extraction du Carotène de l'Huile de Palme. Oleagineux 9 (12) : 873 - 876.
- MEUNIER, J. & BOUTIN, D. (1975). L'Elaeis melanococca et l'Hybride E. melanococca x E. guineensis. Premières Données. Oleagineux 30 (1) 5 - 8.
- MICHALSKI, L. (1984). High - Duty Filter for the Fats and Oils Industry. KDF Humboldt Wedag AG. Tech. Bull
- MIKLOS, J. M. (1990). Comunicação Pessoal, Cia. Dendê do Amapá, Diretor-Gerente Geral, Rod. BR 156 - Km 78, 68900 - Macapa - AP.
- MILLER, R. S. & RALPH, J. L. (1965). Combined and Settler U.S. Patent 3,173,763.
- MORDRET, F. & LAURENT, A. M. (1978). Application de la Chromatographie en Phase Gaseuse sur Colonne Capillaire de Verre à l'Analyse des Tocophérols. Rev. Franc. des Corps Gras 25 (5) 245 - 250.
- MÜLLER - MULOT, W. (1976). Carotinalysen in Rohen Palmöl. Fette. Seifen. Anstrichmittel 78 : 18 - 22.
- MÜLLER - MULOT, W. (1988). Comunicação Pessoal. Hoffman - La Roche AG, Genzach - Wyhlen.
- NAS-NRC (1980). Recommended Dietary Allowances, 9th edn., National Academy of Science, Washington, DC, pp 55-71.
- NEIPERT, M. & BON, C. (1968). Extraction Apparatus and Process. British Patent 1.123.847.
- Ng, B.H.; CORLEY, R.H.V. & CLEGG, A. J. (1976). Variation in the Fatty Acid Composition of Palm Oil. Oleagineux 31 (1) : 1 - 6.

- Ng, J. H. & TAN, B. (1988). Analysis of Palm Oil Carotenoids by HPLC with Diode - Array Detection. J. Chr. Sc. 26 (9) : 463 - 469.
- OILTEK SDN BERHAD (1991). Dry Fractionation Plant for RBD Palm Oil Technical Catalogue.
- OLIE, J. J. & TJENG (1974). The Extraction of Palm Oil Kuala Lumpur, Incorporated Society of Planters.
- OLSON, (1987). IVACG, Minutes of the 12th Meeting of the International Vitamin A Consultative Group, Addis Abeba.
- ONG, S.H. & BOEY, P. L. (1978). A Review of Some Known Fractionation Processes and a Study of a Novel Method of Palm Oil Fractionation. Planter, 823 - 846.
- ONG, S. H. & CHUAH, C - C. (1978). Olein - Stearin Separation. U.S. Patent 1.499.333
- ONG, S. H. & PENG. B. L. (1980). An Improved Method for the Extraction of Carotenes from Palm Oil. British Patent 1.562.794.
- ONG, S.H. & GOH, S.H. (1983). Some Chemicals Aspects of the Minor Constituents of Palm Oil. In : The Second Chemistry of Fatty Acids and Lipids Course. PORIM, Kuala Lumpur, April, 11 - 16.
- OTTO H. YORK COMPANY INC. (1989). Liquid-Liquid Extraction - A Highly Selective and Versatile Separation Operation. Otto York Bulletin 893.
- PARDUN, H. (1984). Fraktionierung von Sojalecithin mit Alkoholen. Fette. Seifen. Anstrichmittel 86 (2) : 55 - 62.
- PAQUOT, C. (1951). Extraction des Corps Gras par Solvants Sèlectifs Oleagineux 6 (8/9) 459 - 472.

- PASSINO, H. S. (1947). The Solexol Process. In : Symposium of Drying Oils, Minneapolis Minn, USA, March, 27 - 29.
- PASSINO, H. J. (1949). The Solexol Process. Industrial and Engineering Chemistry 41 (2) : 280 - 287.
- PILHOFER, T. & SCHRÖTEN, J. (1984). Leistungskennwerte Verschiedener Gegenstrom - Extraktionskolonnen. Chem. Ing. Tech. 56 (12) : 883 - 890.
- PLONIS, G. F. (1985). On the New Application of Filter Presses in the Oleochemical Field. International Chemico-Technical Convention,ACHEMA 85, Frankfurt/Main.
- PLONIS, G. (1987). Comunicação Pessoal. GTZ/UNICAMP.
- PLONIS, G. F. (1989). Comunicação Pessoal. GTZ/UNICAMP
- PLONIS, G. F.; TRUJILLO-QUIJANO, J.A. & ESTEVES, W. (1989). Fractionation of Tallow Fatty Acids by the Hydrophylyzation Process. In : 1st Latino American Section of the American Oil Chemists' Society Meeting. Guarujá.
- PRATT, T. W. (1953). Liquid-Liquid Extraction. J. Am. Oil Chem. Soc. 30 : 497 - 505.
- PRITCHARD, J. L. R. (1975). Refining of Palm Oil. Chem. & Ind. 21 : 899 - 902.
- QURESHI, A. (1988). Suppression of Cholesterogenesis in Chickens by Constituents of Crude Palm Oil and Palm Kernel Oil. In : 72nd Annual Meeting FASEB, Las Vegas, May 1 - 5.

- QURESHI, A.; QUERESHI, N.; ONG, S. H.; GAPOR, A.; deWITT, G. & CHONG, Y. H. (1988). Suppression of Cholesterol Biosynthesis and Hypochloesterolenic Effects of Tocotrienols from Palm Oil in the Chicken Model. In : Proceedings of National Conference on Oil Palm/Palm Oil. Kuala Lumpur, October 11 - 15.
- QURESHI, A. A. (1989). Lowering of Serum Cholesterol in Hypercholesterolaemic Humans by Palm VITEE. In : PORIM International Conference on Oil Palm Developments, Kuala Lumpur, Dec.
- RAOUL, Y. & MEUNIER, P. (1950). La Distillation Moléculaire. Oleagineux 5 (1) : 9 - 16
- RAPPART, G. & PLONIS, G. (1979). Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht Gezogene Druckschriften : In Betracht Gezogene ältere Anmeldungen : DE - OS 2749163. Deutsches Patentschrift DE 2747765 B 2.
- RAPAART, G. & PLONIS, G. (1985). Verfahren zum Selektiven Gewinnen von Triglyceriden oder Gemischen von Triglyceriden höherer Fettsäuren in Kristalliner form aus Naturfette. Deutsches Patentschrift DE 2901328 C 2
- RITTNER, H. (1989). Comunicação pessoal.
- RODRIGUEZ, D. B.; SIMPSON, K. L. & CHICHESTER, C.O. (1973). The Biosynthesis of Astaxanthin 17. Intermediates in the Conversion of Beta-Carotene. Int. J. Biochem. 4 : 213 - 222.
- RODRIGUEZ, D. B.; TANAKA, Y. ; KATAYAMA, T; SIMPSON, K.L.; LEE, T. C. & CHICHESTER, C.O. (1976). J. Agric. Food Chem. 24 : 819.
- RODRIGUEZ, D. B.; RAYMUNDO, L. C.; TUNG-CHING LEE, SIMPSON, K. L.; CHICHESTER, C.O. (1976). Carotenoid Pigment Changes in Ripening Momordica charantia, Fruits, Ann. Bot 40, 615 - 624.

- ROST, H. E. (1976). Influence of thermal Treatments of Palm Oil on the Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chem. & Ind. 14 : 612 - 613.
- S.A. FRACTIONNEMENT TIRTIAUX (1989). Fractionation Process. Technical Catalogue.
- SANDERSON, J. (1966). Improvement in Liquid-Liquid Contactors. British Patent 1.030.928.
- SERVANT, M. & ARGOUD, M. (1955). Extraction du Carotène de l'Huile de Palme. Procédé I.R.H.O. Oleagineux 10 (1) : 15 - 20.
- SEUGÉ, J. P. & VINCONNEAU (1975). Le Procédé Lipofrac Alfa Laval pour le Fractionnement et la Winterization en Continues Graisses Comestibles. Oleagineux 30 (1) : 25 - 30.
- SHAH, K. & VENKATESAN, T. (1989). Aqueous Isopropyl Alcohol Extraction of Free Fatty Acids from Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 66 (6) : 783 - 787.
- SHAPIRO, L. & FOOTE, J. (1992). The fat that's good for you. Newsweek, Jan. 56.
- SCHLENKER, E. (1931). Removal of Fatty Acids by means of Alcohol. Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse Harse 38, 108 - 110.
- SCHOLFIELD, C.; DUTTON, H.; TANNER, F. & COWAN, J. (1948). Components of Soyabean Lecithin. J. Am. Oil Chem. Soc. 25 (10) : 368 - 372.
- STANNARD, J. & WELLTZEL, R. (1985). Solvent Fractionation Process for Obtaining Temperable Confectionery Fat from Palm Oil. European Patent Application 85309337.5.

- STICHLMAIR, J. (1980). Listungs - und Kostenvergleich Verschiedener Apparatebauarten für die Flüssig/Flüssig - Extraktion. Chem. Ing. Tech. 52 (3) : 253 - 255.
- STICH, H. F. (1984). Reduction with vitamin A and Beta-Carotene Administration of Proportion of Micronucleated Buccal Mucosal Cells in Asian Betel Nut and Tobacco Chewers. Lancet, 1204 - 1206.
- STORK - AMSTERDAM (1983). L'Huilerie de Palme Stork, Catalogue 176/910/0220/002.
- SUGANO, M. (1989). One Counteargument to the Theory that Tropical Oils are Harmful. In : New Findings and Facts on Palm Oil. PORIM publication, Ministry of Primary Industries, Malaysia.
- SULLIVAN, F. E. (1976). Steam Refining. J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (6) : 358 - 360
- SWEENEY, J. P. & MARSH, A. C. (1970). Separation of Carotene Stereoisomers in Vegetables. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 53 : 937 -940.
- SWOBODA, P. A. T. (1985). Chemistry of Refining. J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (2) : 287 - 292.
- TABOR, J.M.; ISLIP, E.; SEIBERT, H.F.; FROHRING, P. R. (1949). Method of Conditioning a Hard Soap for Solvent Extraction U. S. Patent 2.461.300.
- TAN, B.; GRADY, C. M. & GAWIENOWSKI, A. M. (1986). Hydrocarbon Carotenoid Profiles of Palm Oil Processed Fractions. J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (9) : 1175 - 1179.

- TAN, D. T. S. & KHOR, H. T. (1989). Studies on Glypocholesterolenic Effect of Palm Oil Vitamin E. In : PORIM International Conference on Oil Palm Developments, Kuala Lumpur, Dec.
- TARE, B.; GRANDY, C. M. & GAWIENOWSKI, A. M. (1986). Hydrocarbon Carotenoids Profiles of Palm Oil Processed Fractions. J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (9) 1175 - 1179.
- TAYLOR, A. M. (1976). The Crystallization and Dry Fractionation of Malaysian Palm Oil. Oleagineux 31 (2) : 73 - 79.
- TEMPLE, W. J. & BASU, T. K. (1988). Does Beta-Carotene Prevent Cancer ? A Critical Appraisal, Nutr. Res. 8 : 685 - 701.
- THACH, R. E. & NEWBURGER, M. R. (1972). Mechanism of Protein Synthesis : Involvement of Ribosomes. In : research Technique in Biochemistry and Molecular Biology. PP 131 - 148, Phillipines, Benjamin Inc.
- TRENT, W. R. (1947). Vitamin Recovery. U. S. Patent 2.432.181
- TREYBAL, R. E. (1951). Liquid Extraction. 1st Edition, McGraw-Hill Company Inc., New York.
- TREYBAL, R. E. (1967). Liquid Extractor. U. S. Patent 3.325.255.
- TREYBAL, R. E. (1988). Extração em Fase Líquida. In : Manual de Engenharia Química, (PERRY, R. & CHILTON, C. Ed.), 5ª Ed., Editora Guanabara, R.J.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. & ESTEVES, W. (1986). Refinação Física do Óleo de Dendê. Alimentos e Tecnologia 2 (10) : 22 - 24.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. & ESTEVES, W. (1987). Fracionamento de Óleos e Gorduras : Sistema com Detergente. Alimentos & Tecnologia 2 (13) 53 - 56.

- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. (1988 a). Extração de Óleo de Dendê. In : Ciclo de Palestras : Dendê como Matéria Prima Industrial e Fonte de Energia Alternativa, CEPLAC, Ilhéus, Ba, 25 - 28/Janeiro.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. (1988 b). Fracionamento de Sebo Bovino de Alta Acidez e de seus Ácidos Graxos com Detergente. Relatório de Pesquisa - Laboratório de Óleos e Gorduras, FEA/UNICAMP.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. (1988 c). Análise e Predição de Resultados para Fracionamento de Sebo Extraído de Couro Bovino. Relatório de Pesquisa - Laboratório de Óleos e Gorduras, FEA/UNICAMP.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. & ESTEVES, W. (1988 a). Recuperação de Carotenóides do Óleo de Dendê com Carvão Ativado II. Estudos das Principais Variáveis que Influem no Processo Global de Recuperação. In : Anais do XI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Recife, 12 de Agosto.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. & ESTEVES, W. (1988 b). Recuperação de Carotenóides do Óleo de Dendê com Carvão Ativado III. Características do Óleo de Dendê Bruto, Óleo Branqueado e do Extrato Concentrado de Carotenóides. In : Anais do XI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos Recife, 12 de Agosto.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. (1988 d). Produção de Extratos Concentrados de Carotenóides a partir de óleo de Dendê - Tese de Mestrado, FEA - Universidade Estadual de Campinas.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A., ESTEVES, W. & WIRTH, H. G. (1988). Considerações Técnico Econômicas sobre o Fracionamento de Óleo de Dendê. Bol. SBCTA. 22, 37.

- TRUJILLO-QUIJANO, J. A.; ESTEVES, W. & PLONIS, G. (1990).
Production of Carotene Concentrate from Palm Oil by Adsorption
Process Using Activated Charcoal. In : 81st American Oil
Chemists' Society Meeting, Baltimore, April 22 - 26.
International News on Fats and Oils and Related Materials
(INFORM) 1 (4) : 338 - 339.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A.; PLONIS, G. & ESTEVES, W. (1990).
Filtration in the Fats and Oils Industry. Fluid/Particle
Separation Journal, 3 (3) : 165 - 171.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A.; ESTEVES, W.; PLONIS, G. & RODRIGUEZ-AMAYA,
D. (1992). Variação do Perfil de ácidos Graxos do Óleo de Polpa
de Frutos de Diferentes Palmeiras Oleaginosas. Ciênc. Tecnol.
Aliment. 12 (1) 91 - 96.
- TRUJILLO-QUIJANO, J. A. & SCHMUTZLER, L. O. F. (1992). A Process
for Refining a Vegetable Oil and a Process for Removing Oil from
a Soapstock. European Patent Application 936504/RB/we/eb
- TSUKIDA, K.; SAIKI, K.; SUGIURA, M. (1983). Structural Elucidation
of the Main cis-beta-Carotenes. J. Nutr. Sci. Vitaminol. 27, 5
561
- TURKAY, S. & CIVELEKOGLU, H. (1991). Deacidification of Sulfur
Olive Oil. II. Multi-Stage Liquid-Liquid Extraction of Miscella
with Ethyl Alcohol. J. Am. Oil Chem. Soc. 68 (11) : 818 - 821.
- UNGNADÉ, O. & RICHARDS, W. F. (1936). Method of Recovering
Pigments. U. S. Patent 2.031.991.
- VAN DIJCK, W.J.C. (1942). Process for Refining Fatty Compounds.
U.S. Patent 2,268,786.
- VAN ORDEN, L. J. (1946). Vitamin Concentration. U. S. Patent
2.394.968.

- VASKOVSKY, V. E. & KOSTETSKY, E. Y. (1968). Modified Spray for the Detection of Phospholipids on Thin-Layer Chromatograms. J. Lipid Res. 9 (3) 396.
- VERMEULEN, M. (1939). Procédé d' Extraction de Vitamines or Provitamines Liposolubles. Brevet Française 847.816.
- VIANNA, C. (1984). Comunicação Pessoal, Pindorama Agricultura Ind. e Com., Diretor-Superintendente, Una, Bahia.
- WATT, P. R. (1966). Appareil d'Extraction Liquide-Liquide. French Patent 1.454.199.
- WEBSTER, D.; AIKEN, S. & WINSCHKE, W. (1967). Centrifugal Extractor. U.S. Patent 3,332,614.
- WEICHRAUCH, J. L. & GARNER, J. M. (1978). Sterol Content of Foods of Plant Origin, J. Am. Diet Assoc. 73 (1) : 39 - 47.
- WEIR, G. D. S. (1975). The Stability of Palm Oils Towards Oxidation. PhD Thesis, Reading University, Reading, P. 51.
- WESTERMAVELS, T. (1989). Supplementation of Palm Oil Vitamin E in Human Healthy Adults. Experimentation and Theoretical Implications. In : PORIM International Conference on Oil Palm Developments, Kuala Lumpur, Dec.
- WESTFALIA SEPARATOR (1983). Beschreibung einer Kontinuerlichen Westfalia Fraktionierungsanlage fur Speiseole und Fette. Verfahrenstechnik Ei/Hv, 22.06.83.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1985). Who Press Documentation.
- YOSHIOKA, H.; OHTA, Y.; WATANABE, H. (1976). Extracting Carotenoid from Spent White Clay from Palm Oil Refining. Japan Kokai 76 - 65, 133 (Cl. C09B61/00).

- YOUNG, F. V. K. (1981). The Refining of Palm Oil. PORIM Technology n° 1.
- YOUNGS, C.G. & SALLANS, H.R. (1955). Acetone as a Selective Solvent for Vegetable Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 32 (7) : 397 - 400.
- ZECHMEITER, L. (1949). Stereoisomeric Provitamins A. Vitamin and Hormones 7, 57 - 81.
- ZIEHL, L. (1967). Countercurrent Extraction Column Having Mixer Blades Adapted for Rotation and Vertical Oscillation. U.S. Patent 3.318.668.