

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA (TCM) - MÉTODOS  
PREPARATIVOS E CONTROLE DE SUA ABSORÇÃO

Walter Esteves  
Engenheiro de Alimentos

Orientador:

Prof. Leopold Hartman

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Ciências de Alimentos.

1980

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

À Cybele, minha esposa

À Suely, minha filha

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola - UNICAMP, pelo apoio à consecução deste trabalho.

À cara colega Leonor Almeida de Souza Soares pelo incentivo e colaboração prestados.

À Professora Dra. Adriana Seiva Pereira, da Faculdade de Ciências Médicas - UNICAMP, pela condução dos ensaios com pacientes.

À Professora Berta Waldman, do Instituto de Estudos da Linguagem UNICAMP, pelo trabalho de revisão do texto.

À técnica de laboratório Sônia Maria de Barros Campos pelo auxílio prestado durante os ensaios analíticos.

E, finalmente, de forma muito particular, ao prezado amigo Professor Dr. Leopold Hartman pela preciosa convivência e incansável disponibilidade durante a orientação desta tese.

A todos, a sincera gratidão do autor.

## ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
1. Aspectos fisiológicos do emprego do TCM .....	4
2. Preparações e especificações .....	9
3. Métodos de estimação de lipídeos fecais .....	23
III. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
1. Materiais .....	29
2. Métodos analíticos .....	31
3. Métodos preparativos .....	36
IV. RESULTADOS .....	46
1. Ensaio cinéticos .....	46
2. Obtenção de TCM na planta piloto .....	57
3. Obtenção de TCM a partir de óleo de babaçu (em laboratório) .....	62
4. Estimação da gordura fecal .....	72
V. DISCUSSÃO .....	76
1. Preparação de TCM a partir de ácidos graxos co- merciais .....	76
2. Obtenção de TCM a partir de óleo de babaçu .....	85

3. Controle da absorção da gordura dietária .....	90
VI. CONCLUSÕES .....	95
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97
RESUMO .....	107
SUMMARY .....	110

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
1. Usos clínicos do TCM .....	8
2. Porcentagem dos ácidos graxos componentes nos principais óleos do grupo "ácido láurico" .....	9
3. Especificações da matéria prima (ácidos graxos) para TCM .....	14
4. Especificações para o óleo TCM .....	22
5. Progresso da reesterificação não-catalisada na temperatura de $145 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e pressão absoluta de 120 torr ...	47
6. Reesterificação catalisada na temperatura de $145 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e pressão absoluta de 120 torr .....	51
7. Modelo matemático da variação da concentração dos ácidos graxos em função do tempo .....	53
8. Constantes de velocidade de reação "K" nas esterificações estudadas, expressas em $100 \text{ g.moles}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .	53
9. Acidez no final do ensaio (480 min) das reesterificações estudadas .....	54
10. Previsão de tempo para completa reesterificação, assumindo que o modelo cinético é extrapolável .....	54
11. Medidas cinéticas da esterificação de glicerol com	

ácidos graxos provenientes de óleo de amendoim, em proporções equivalentes, realizada na temperatura de 166°C .....	55
12. Constantes de velocidade de reação "K" expressas em 100 g.moles <sup>-1</sup> .minuto <sup>-1</sup> .....	57
13. Reesterificação de ácidos graxos comerciais, na planta piloto, na temperatura de 145°C e pressão absoluta de 120 torr .....	57
14. Neutralização de TCM cru, na planta piloto, a 65°C .	58
15. Saponificação do óleo de babaçu, em autoclave, a 133°C .....	62
16. Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras de 0,5000 g de TCM e TCL .....	73
17. Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras de 5,00 g de fezes normais ....	73
18. Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras constituídas de 0,5000 g de TCM ou de TCL adicionados a 5,00 g de fezes normais ....	74
19. Porcentagem de ácidos graxos em fezes de pacientes, antes e depois da administração de TCM .....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Partição dos ácidos graxos saturados, marcados com $C^{14}$ , entre as vias portal e linfática, depois da administração a ratos .....	5
2. Metabolismo dos TCM, TCL, ácidos graxos de cadeia média e ácidos graxos de cadeia longa no intestino, fígado e tecido adiposo .....	7
3. Conjunto evaporador a vácuo, ICMA, da planta piloto FEAA-UNICAMP, convenientemente modificado .....	30
4. Variação do logaritmo natural da concentração dos ácidos graxos e da recíproca da concentração desses ácidos em função do tempo .....	49
5. Variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos, nas reesterificações catalisadas por $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , Zn e $H_3PO_4$ , em função do tempo .....	52
6. Variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos em função do tempo - método proposto e de FEUGE et al .....	56
7. Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do TCM obtido na planta piloto .....	61
8. Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de babaçu .....	65



9. Cromatograma da fração leve obtida por destilação -  
fracionada dos ácidos graxos de óleo de babaçu ..... 67
10. Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos  
do TCM acabado obtido no laboratório ..... 71

## I. INTRODUÇÃO

Triacilgliceróis de cadeia média (TCM) é a expressão usual que identifica um tipo de substância lipídica semi-sintética, derivada de ácidos graxos que contêm de 6 a 12 átomos de carbono (1).

Desde o início da década passada, como atesta o número de publicações a respeito, tem sido crescente o interesse no estudo da ação fisiológica desse lipídeo, devido à sua propriedade de fornecer suporte calórico a indivíduos que apresentam problemas de má absorção de gorduras comuns.

TCM diferem dos triacilgliceróis de cadeia longa (TCL), cujos resíduos de ácidos graxos possuem 14 ou mais átomos de carbono e de principal ocorrência nas gorduras comuns, pela maior suscetibilidade à lipase pancreática e, também, pela miscibilidade em água dos seus produtos de hidrólise. Enquanto a absorção do TCL requer hidrólise, formação de micelas, transporte para o interior das células mucosais do intestino, síntese *de novo*, formação de quilomícrons, transporte via sistema linfático para o ducto torácico e, finalmente, para a corrente sanguínea, o TCM tem a habilidade de adentrar-se na mucosa intestinal na forma não-hidrolisada e de submeter-se à hidrólise por ação da lipase celular quando então os ácidos graxos liberados, depois de ligados à albumina, são conduzidos diretamente ao fígado pela

corrente sangüínea portal (2).

Essas propriedades formam a base para o uso do TCM, no lugar da gordura dietária comum, com o propósito de melhorar o coeficiente de absorção lipídica.

A absorção da gordura da dieta é usualmente avaliada através da determinação da gordura fecal, situando-se aí o método de VAN de KAMER et al (3) como o mais difundido. Tal metodologia, contudo, como originariamente descrita, não é adequada para determinar o coeficiente de absorção de gorduras por pacientes recebendo dietas que contêm predominantemente TCM como fonte lipídica (4).

Produzido inicialmente, em 1954, pela Drew Chemical Corporation, por iniciativa de BABAYAN (5), o TCM tem sido requisitado por hospitais, médicos, pesquisadores e dietistas.

Além dos Estados Unidos, esse óleo sintético é comercializado, puro ou como componente de alimentos dietéticos, na Alemanha, na França e no Japão.

No Brasil, a despeito da grande disponibilidade de matéria prima, não há produção industrial de TCM. O produto importado é caro e de difícil aquisição o que, naturalmente, restringe o seu uso e as pesquisas médicas nesse campo.

O interesse demonstrado por professores da disciplina de Gastroenterologia da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP na obtenção de TCM, para fins clínicos e ensaios experi-

mentais, estimulou o desenvolvimento do presente trabalho onde se pretende:

a) estudar a preparação do óleo TCM, em laboratório e em escala piloto, a partir de uma fração leve de ácidos graxos de óleo de babaçu industrialmente destilados, para atender a demanda com a administração a pacientes e outros ensaios;

b) fazer um estudo químico da transformação da matéria-prima (óleo de babaçu) em TCM através de procedimentos pouco exigentes em equipamentos, com bom rendimento e que proporcionem o aproveitamento de subprodutos, e

c) propor modificações que melhor compatibilizem o método de VAN de KAMER et al (3) de estimação de gordura nas fezes com as peculiaridades do TCM introduzido na dieta.

Esses três problemas, aparentemente distintos, se integram como um todo neste trabalho. Como seria impraticável produzir em laboratório a quantidade de TCM exigida pelos ensaios com pacientes, a obtenção desse produto em escala piloto se fez necessária. Por outro lado, em vista das limitações da planta piloto disponível, foi feito um estudo de obtenção industrial do óleo TCM. Finalmente, o controle da eficiência do produto administrado reclamava uma avaliação mais acurada da gordura nas fezes dos pacientes sob ensaio, do que permitem os métodos existentes.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Aspectos fisiológicos do emprego do TCM

Em 1913, RAPER (6) já havia notado que ocorria uma desproporcionada mudança, para maior, no peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos da linfa quando comparado ao dos glicerídeos do óleo de côco empregado na dieta de animais de ensaio, e observou: "quando consideramos a absorção dos sais de sódio de uma série inteira de ácidos graxos, os membros mais baixos são absorvidos como tais, enquanto que os membros mais altos são amplamente transformados em glicerídeos antes de entrar na circulação. É óbvio que deve haver uma gradual transição de um para outro modo de absorção".

A partição fisiológica dos ácidos graxos, em função do comprimento da cadeia, foi claramente mostrada nos clássicos estudos de BLOOM et al (7), em 1951. Numa série de experimentos com ratos, os autores forneceram quantidade conhecida de ácido graxo marcado com  $C^{14}$ , dissolvida em óleo de milho, diretamente pelo estômago dos animais e estimaram a porcentagem de lipídeo -  $C^{14}$  encontrado na linfa e no fígado. Os resultados obtidos com uma série de ácidos graxos foram coligidos por SENIOR (8) no seguinte gráfico de barras superpostas (Figura 1).

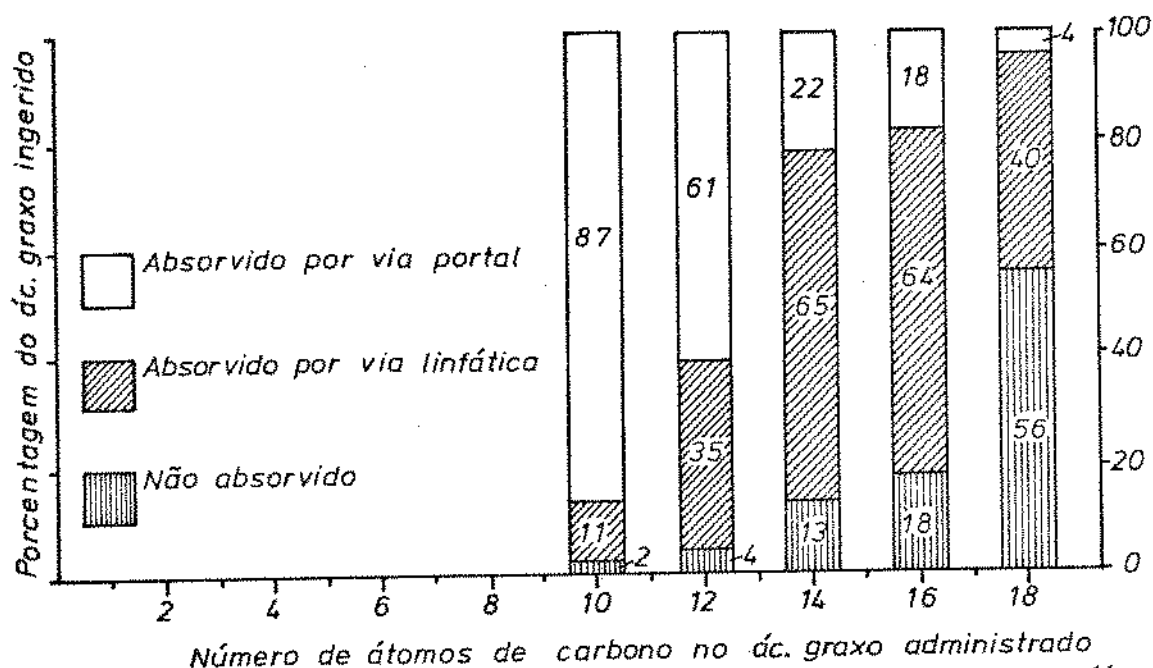


Fig.1 Partição dos ácidos graxos saturados, marcados com  $C^{14}$ , entre as vias portal e linfática, depois da administração a ratos.

Estudos mais recentes, conduzidos por HASHIM et al (9,10), fornecem completa evidência do transporte dos ácidos graxos de cadeia média pelo sistema sanguíneo portal.

Os dados obtidos por GREENBERGER et al (11) e por CLARK e HOLT (12), em estudos realizados com alças intestinais isoladas de ratos, indicam que as velocidades de hidrólise e de absorção da trioctanoína (um TCM) são maiores do que as da tripalmitina (um TCL). Foi observado também que com um induzido decréscimo da concentração de sais biliares e de enzimas pancreáticas a absorção da trioctanoína era menos afetada do que a

da tripalmitina.



GREENBERGER e SKILLMAN (1) citaram evidências de que a trioctanoína, na ausência demonstrável de hidrólise intraluminal, pode penetrar nas células da mucosa intestinal, onde é hidrolisada por ativo sistema lipolítico mucosal.

PLAYOUST e ISSELBACHER (14) demonstraram que a lipase mucosal, que hidrolisa a trioctanoína e a lipase pancreática apresentam diferente especificidade de substrato. Depois da administração de TCM, ácidos graxos de cadeia média, na forma não-esterificada, acumulam-se na mucosa intestinal, o que contrasta com os de cadeia longa que são prontamente ativados à tioéster-CoA e transformados em triacilgliceróis.

Conforme relataram TANTIBHEDHYANGKUL e HASHIM (15), os ácidos graxos de cadeia média são extensamente metabolizados no fígado e não ressurgem como o componente ácido graxo das lipoproteínas. Os autores acrescentam que pacientes e animais alimentados com TCM por longos períodos não estocam ácidos graxos derivados deste em seus tecidos adiposos.

Em 1960, HASHIM et al (16), depois de seguidos ensaios, demonstraram que TCM pode ser usado como única fonte de gordura dietária para seres humanos.

Os eventos fisiológicos que ocorrem depois de administração oral do TCM, em contraste com os do TCL, ficam bem evidenciados no diagrama (Figura 2) extraído da publicação de GREENBERGER e SKILLMAN (1).

- AG - Ácido graxo
- AGCL - Ácido graxo de cadeia longa
- AGCM - Ácido graxo de cadeia média
- DG - Diacilglicerol
- MGCL - Monocilglicerol de cadeia longa
- TCL - Triacilglicerol de cadeia longa
- TCM - Triacilglicerol de cadeia média
- TG - Triacilglicerol
-  Quilomícron
-  Lipoproteína de baixa densidade

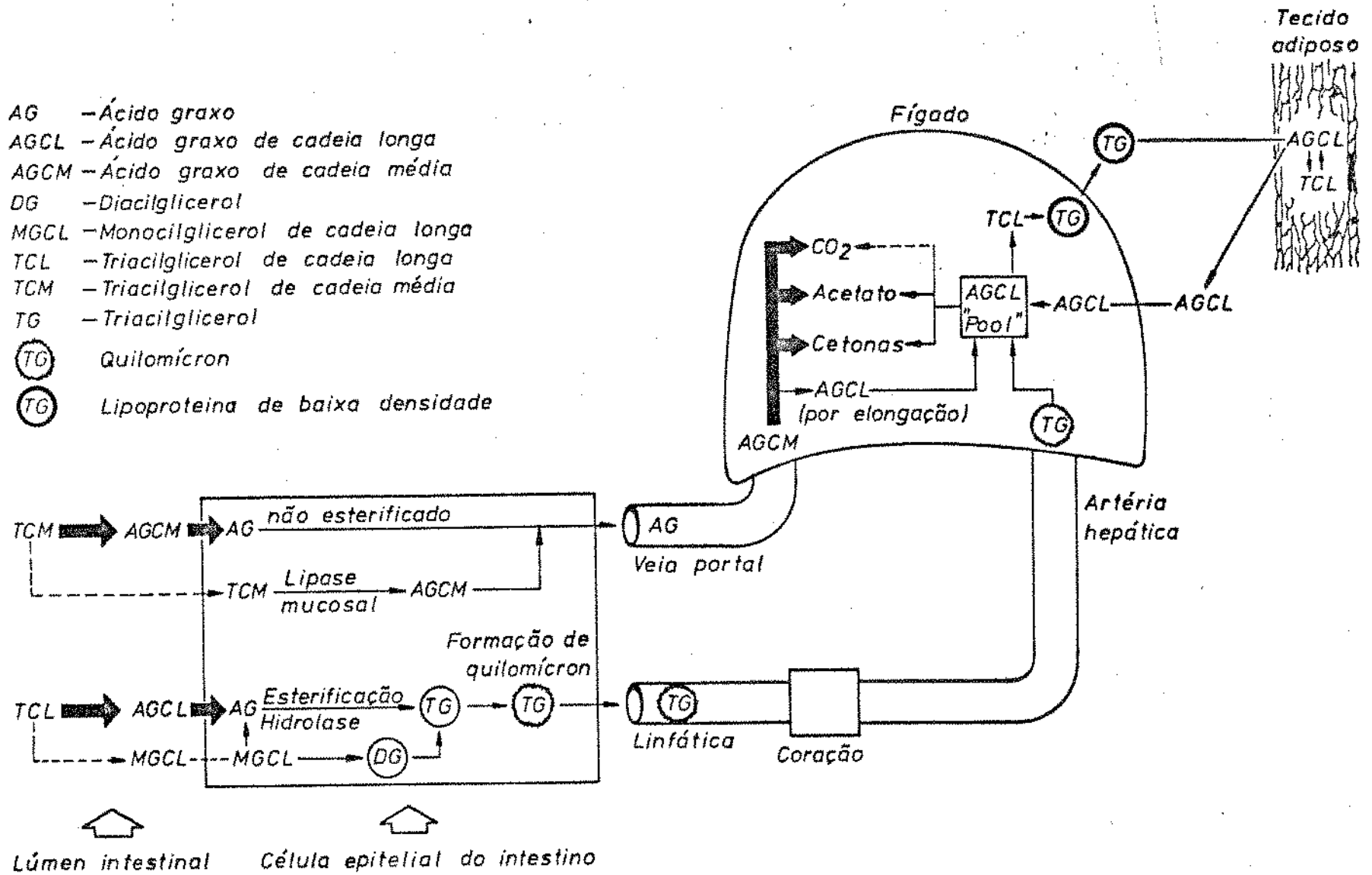


Fig.2 Metabolismo dos TCM, TCL e ácidos graxos de cadeia média e de cadeia longa no intestino, fígado e tecido adiposo.



É grande o número de estudos publicados concernentes ao uso de TCM no controle nutricional de pacientes com problemas de absorção de gorduras, de diferentes etiologias. VAN ITALLIE (13) sumarizou, na Tabela 1, o emprego clínico desse óleo, relacionando-o com suas propriedades físico-químicas e fisiológicas.

TABELA 1 - Usos clínicos do TCM.

Propriedades físico-químicas	Características fisiológicas	Usos
Apresenta mais superfície interfacial para a ação enzimática por unidade de tempo.	Velocidade de hidrólise enzimática intraluminal do TCM é maior do que a do TCL.	a) Insuficiência pancreática parcial com lipases diminuídas. b) Diminuição da superfície absorptiva do intestino.
Hidrossolubilidade - dos produtos de hidrólise.	Não requer sais biliares para a formação de micelas.	Obstrução biliar com ausência parcial ou completa de sais biliares.
Moléculas de TCM menores do que as de TCL.	Hidrólise intramucosal.	Esteatorréia pancreatogênica.
TCM - ácidos graxos de cadeia mais curta.	a) Penetração mais eficiente na superfície mucosal afetada. b) Não são esterificados no fígado. c) Catabolismo obrigatório para acetilcoenzima A com formação de cetonas.	a) Esteatorréia enterogênica. b) Hiperlipemias. c) Caracterização do diabetes melitus.
Configuração estérica e pequeno tamanho molecular dos ácidos graxos.	a) Ausência de enzima para a reesterificação na mucosa. b) Não são excluídos das fenestrações capilares (em contraste com os quilomicrons) com transporte capilar à veia portal.	a) Fístulas quilosas. b) Obstrução quilosa. c) Linfangiectasia.

## 2. Preparações e especificações

### 2.1. Obtenção da matéria-prima

#### 2.1.1. Fontes

Dentre os óleos e gorduras naturais, são os do grupo do "ácido láurico", segundo a classificação de SWERN (17), as fontes mais viáveis de ácidos graxos de cadeia média. A Tabela 2 fornece a composição em ácidos graxos dos membros mais representativos desse grupo.

TABELA 2 - Porcentagem dos ácidos graxos componentes nos principais óleos do grupo "ácido láurico" (a).

Ácido graxo (% em peso)	Óleo de côco	Óleo de amendoa de palma	Óleo de babaçu	Óleo de ouricuri
ác. caprótico	—	—	0,2	1,8
ác. caprílico	6,0	3,0	4,8	9,8
ác. câprico	6,0	4,0	6,6	8,2
ác. láurico	44,0	51,0	44,1	45,8
ác. mirístico	18,0	17,0	15,4	9,0
ác. palmítico	11,0	8,0	8,5	7,7
ác. esteárico	6,0	2,0	2,7	2,3
ác. araquídico	—	—	0,2	0,1
ác. oleico	7,0	13,0	16,1	13,1
ác. linoleico	2,0	2,0	1,4	2,2

(a) Dados publicados por SWERN (17).

De acordo com BABAYAN (18), o óleo de côco é importado, pelos Estados Unidos, das Filipinas ou de outros países asiáticos e africanos. Para atender à demanda de ácidos graxos pela indústria americana, o óleo recebido é hidrolisado e seus ácidos graxos fracionados por destilação. A primeira fração obtida é constituída principalmente pelos ácidos graxos de cadeia média, caprílico e cáprico ( $C_8 - C_{10}$ ).

Conforme indicam as pesquisas de WILHELMS (19), o potencial produtivo do babaçu do Brasil (*Orbignya martiana*), embora não totalmente quantificado, é enorme e se estende através de grandes áreas do país.

As regiões mais densas de babaçuais, principalmente os Estados do Maranhão e do Piauí, apresentaram uma produtividade de 225.925 ton de amêndoas em 1976 (20), o que representa uma produção de cerca de 130 mil ton de óleo.

Segundo a revista brasileira Química & Derivados (21) houve, nos últimos tempos, significativo crescimento no setor de ácidos graxos do País, revertendo a sua situação de importador para a de competidor por parte do mercado internacional desses materiais. Atualmente a indústria nacional fabrica os mais variados tipos de ácidos graxos, desde as tradicionais estearinas (90% de ácido esteárico) e oleinas (95% de ácido oleico) até os sofisticados ácidos graxos fracionados de óleo de babaçu, de principal uso na produção de cosméticos.

Das quatro empresas mais representativas do se-

tor, três delas, que se localizam na região de Campinas, SP, dedicam-se basicamente a destilação de ácidos graxos de várias fontes e, a quarta empresa, localizada na Grande São Paulo, opera na área de fracionamento para obtenção desde o ácido caprônico, com 6 átomos de carbono, até os ácidos esteárico e oleico, com 18 carbonos, usando óleo de babaçu refinado e outros como matéria-prima. O potencial industrial dos ácidos graxos fracionados, está em constante crescimento em resposta à demanda de resinas alquílicas, têxteis, de essências e fragrâncias, de graxas, etc.

A praticabilidade comercial do fracionamento dos ácidos graxos do óleo de babaçu viabiliza uma pronta fonte de ácidos  $C_6 - C_{10}$  para a preparação do TCM no Brasil.

#### 2.1.2. Hidrólise

MUCKERHEIDE (22) distinguiu quatro tipos de processos de hidrólise (fat splitting) mais utilizados industrialmente: o processo ácido, representado pelo método de Twitchell; o processo descontínuo, que utiliza óxidos metálicos como catalisadores; o processo contínuo à alta temperatura e o processo enzimático. Esses processos substituíram um mais antigo que consiste na utilização de álcali para saponificar a gordura, seguido da decomposição dos sabões e liberação dos ácidos graxos por acidulação com ácido mineral.

Um antigo e muito simples processo para obtenção de sabões insolúveis foi patenteado, em 1907, por KREBITZ (23) o qual consiste em incorporar cal à gordura quente, com limitada

quantidade de água. A mistura é aquecida para iniciar a reação e depois deixada em repouso, enquanto a reação progride.

Experimentos de MUELLER e HOLT (24) confirmaram a teoria anterior de que as reações de hidrólise de triacilglicé-  
róis ocorrem por etapas, definidas pelo deslocamento sucessivo  
de cada radical ácido. O curso da hidrólise de óleo de côco, pe-  
lo processo de Twitchell, pareceu indicar que no estágio inicial  
ocorrem preferentemente as duas primeiras etapas da reação, isto  
é, a formação de mono- e diacilglicé-  
róis, depois do qual todas  
as três reações ocorrem simultaneamente.

Os trabalhos de LASCARAY (25) e de HARTMAN (26,  
27) comprovam que a hidrólise da gordura é uma reação essencial-  
mente homogênea, ocorrendo através da ação da água dissolvida na  
fase oleosa e que só em pequena extensão ocorre na interface á-  
gua/óleo.

Quanto ao aspecto relacionado com a reversibilidade  
de da reação, segundo MILLS e McCLAIN (28), o ponto de equilí-  
brio entre a hidrólise e a reesterificação poderá ser alcançado  
a menos que o glicerol liberado seja removido, de algum modo, do  
sítio da reação. A extensão da hidrólise depende da concentração  
de glicerol na fase oleosa e esta, por sua vez, é diretamente -  
proporcional a concentração de glicerol na fase aquosa. Foi en-  
contrado que em hidrólises realizadas em autoclave, sem catalisa-  
dor, na faixa de temperatura de 234-251°C, a relação entre o gli-  
cerol livre na fase aquosa e na fase oleosa é de 12,5:1 no caso

do sebo e de 7:1 para o óleo de côco.

Conforme salientou STIRTON (29), essa reação é caracterizada por um período inicial mais lento, devido a limitada solubilidade da água em óleo, seguida de um período intermediário relativamente rápido, justificado pela maior solubilidade da água nos ácidos graxos libertados, e de um período final, caracterizado pela diminuição da velocidade de reação na medida em que as quantidades de ácido e de glicerol se aproximam de um equilíbrio químico. Segundo o autor, a elevação da temperatura favorece a velocidade de hidrólise porque eleva a solubilidade da água na fase oleosa. A presença de certos óxidos metálicos, como ZnO, MgO, CaO e outros, acelera a reação porque produz sabões lipossolúveis que aumentam a solubilidade da água na porção gordurosa. Ácidos minerais e ácidos sulfônicos, do tipo Twitchell, catalisam a reação devido ao seu caráter de ácido forte.

### 2.1.3. Fracionamento

A destilação fracionada é o meio mais adequado para separar ácidos graxos saturados de diferentes comprimentos de cadeia (diferentes pontos de ebulição). Métodos e equipamentos mais correntemente utilizados na destilação fracionada de ácidos graxos estão descritos nas publicações de POTTS e WHITE (30), e MUCKERHEIDE (31).

A pressão de vapor dos ácidos graxos e as propriedades relacionadas - ponto de ebulição e calor de vaporização - são teórica e praticamente importantes no processo de destilação.

SINGLETON (32) trata da relação pressão de vapor/temperatura, obtida através da aplicação de princípios da termodinâmica, e apresenta tabelas de dados e valores de constantes.

#### 2.1.4. Especificações dos ácidos graxos para TCM

De acordo com BABAYAN (18), uma fração típica de ácidos graxos de óleo de côco para produção de TCM atende as seguintes especificações (Tabela 3).

TABELA 3 - Especificações da matéria-prima (ácidos graxos) para TCM.

Ácidos graxos livres (como oleico)	185% mín.
Índice de iodo (Wijs)	1,0 máx.
Cor (Lovibond)	10 A / 1,0 V
Matéria insaponificável	0,5% máx.
Composição de ácidos graxos:	
C <sub>6</sub>	1 - 2%
C <sub>8</sub>	65 - 75%
C <sub>10</sub>	25 - 35%
C <sub>12</sub>	2,0% máx.

#### 2.2. Reesterificação

MARKLEY (33) define reesterificação como o processo de esterificação de glicerol com ácidos graxos quando a fonte original destes ácidos são as gorduras ou ceras naturais. Reportando-se historicamente ao processo, o autor menciona que a pri-

meira síntese de triacilglicerol foi realizada por PELOUSE e GELIS, em 1844, através da esterificação de glicerol com ácido butírico, na presença de ácido sulfúrico, fato que ocorreu cerca de 20 anos depois que CHEVREUL, em 1815, estabeleceu a constituição das gorduras comuns.

### 2.2.1. Mecanismo da esterificação

GOULD (34) estabeleceu que o mecanismo da esterificação e da hidrólise ácido-catalisada deve satisfazer aos seguintes requisitos:

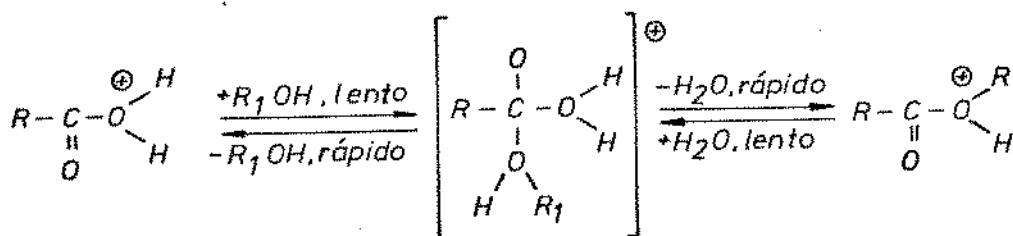
i. todos os passos devem ser significativamente reversíveis;

ii. deve ocorrer ruptura da ligação acil-oxigênio;

iii. o estado intermediário deve consistir de uma molécula de éster, uma de água e um íon  $H^+$ , e

iv. a reação deve passar através de um intermediário que possa sobreviver o tempo suficiente para permitir a troca com o oxigênio do solvente.

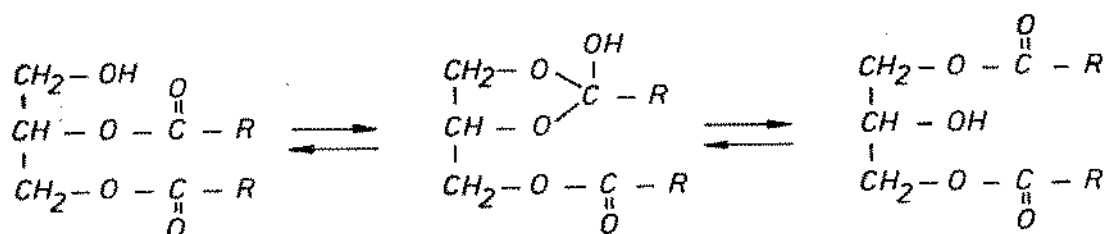
O mecanismo que envolve os ácidos conjugados do éster e do ácido carboxílico preenche as citadas condições.





A formação do intermediário tetraédrico é o passo determinante da velocidade da reação. Fatores estéricos, polaridade do solvente e do substrato influem na velocidade do processo.

FEUGE (35) salientou que a esterificação do glicérol é bastante mais complexa do que a de um álcool monohidroxílico, tanto pela presença das hidroxilas primárias e da secundária, quanto pela isomerização ou migração intramolecular de radicais acil nos mono- e diacilgliceróis, sendo que esta ocorre de acordo com o seguinte mecanismo:



MARTIN (36) ressaltou que os meios ácido e básico bem como o calor são conhecidos promotores de isomerização e que uma mistura de monoacilgliceróis em equilíbrio, segundo seus resultados experimentais, apresenta 90-92% de 1-monoacilglicerol.

CROSSLEY et al (37) determinaram que uma mistura isomérica de diacilgliceróis no equilíbrio contém cerca de 58% de 1,3-diacilglicerol.

A facilidade relativa de esterificação dos grupos hidroxila primário e secundário do glicerol foi examinada por BRANDNER e BIRKMEIER (38). Contrariamente à teoria anterior, as hidroxilas primária e secundária não são igualmente esterificá-

veis. A esterificabilidade da hidroxila primária sobre a secundária foi cerca de 2,3 na reação a 200°C e esta relação aumentou para 6 - 10 na temperatura ambiente.

### 2.2.2. Cinética de esterificação

A partir dos relatos de MARKLEY (39) sabe-se que os valores da constante de velocidade das reações de esterificação de metanol e etanol com ampla variedade de ácidos graxos foram determinados por SUDBOROUGH et al e publicados em sucessivos trabalhos a partir de 1894. Estes autores estimaram, por titulação, a quantidade de ácido livre no meio reagente a cada intervalo de tempo e concluíram que a reação estava em linha com a equação de velocidade de primeira ordem cinética. Estabeleceram também que, com exceção dos ácidos fórmico, acético e propiônico, os demais ácidos alifáticos da série esterificam o metanol, sob ação catalítica do HCl e a 15°C, com velocidade similar.

Em 1930, SKRABAL (40) recalculou os dados publicados por SUDBOROUGH e GITTINS (41,42) e os reuniu nas "International Critical Tables", onde os valores da constante "K" (HCl=1, 15°C) tabulados para os ácidos insaturados são aproximadamente a metade daqueles registrados para os ácidos saturados.

HARTMAN (43) comparou os valores de constante de velocidade originalmente publicados com os das "International Critical Tables" e chamou a atenção para o fato de que todos os dados de SUDBOROUGH e GITTINS (41,42), no que tange aos ácidos

saturados, estavam indevidamente multiplicados, nesta compilação, por 2,303 para transformar logaritmos decimais em naturais. Em concordância com seus próprios resultados experimentais, concluiu que, com exceção dos três membros mais baixos da série, a velocidade de esterificação do metanol com ácidos graxos saturados e insaturados é similar, a não ser que a insaturação se localize em posição adjacente ao grupo carboxila do ácido.

Em 1945, FEUGE et al (44) realizaram estudos cinéticos sobre a reesterificação de glicerol com quantidade equivalente de mistura de ácidos graxos provenientes de óleo de amendoim. Os experimentos foram conduzidos sob temperatura controlada, agitação constante e à pressão reduzida, visando a proteger os reagentes da ação do ar e, também, a prover a remoção da água produzida. O progresso da reação foi acompanhado por periódica retirada de amostras, quando o vácuo era momentaneamente quebrado, seguida da determinação da porcentagem de ácidos graxos livres, por titulação.

Todas as reações não-catalisadas, realizadas em várias temperaturas (166-241°C), mostraram seguir uma equação de velocidade de segunda ordem cinética. Em cada caso, contudo, o curso da reação procedeu em dois estágios. Os valores das constantes de velocidade correspondente a cada estágio, expressos em  $100 \text{ g.mol}^{-1}.\text{hora}^{-1}$ , foram registrados.

As esterificações catalisadas por  $\text{ZnCl}_2$  e por  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,008 moles por 100 g de ácido graxo), realizadas em

condições similares, mostraram um curso totalmente diferente das reações catalisadas, não exibindo caráter bimolecular.

HARTMAN (45) estudou, em 1966, a velocidade de reesterificação de glicerol com vários ácidos graxos puros, saturados e insaturados, e em proporções equivalentes e equimolares. Os experimentos foram realizados usando pequenas quantidades de ácido graxo (0,002 moles) e apropriada quantidade de glicerol contidas em tubos de ensaio selados, sob atmosfera de nitrogênio e mantidos a temperatura constante de 180°C. A cada hora, um tubo era retirado, e o teor de ácidos livres determinado por titulação. Ensaio com os ácidos saturados C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub> e os insaturados C18:1 e C18:2 levaram às seguintes conclusões:

i. as esterificações com quantidade equivalente de glicerol seguiram a segunda ordem cinética e procederam com velocidades similares;

ii. os valores das constantes de velocidade, nos estágios inicial e final, foram concordantes com os dados de FEUGE et al (44), e

iii. as esterificações com quantidade equimolar de glicerol foram cineticamente complexas e ocorreram com velocidades dependentes da solubilidade do glicerol no respectivo ácido graxo.

MARKLEY (33) mencionou grande número de substâncias que têm sido propostas como catalisadores para reações de es-

terificação, tais como: ácidos minerais ( $H_2SO_4$ , HCl, HBr, etc.), ácidos sulfônicos aromáticos, sais (cloretos, fluoretos, etc.) , óxidos, sílica-gel, resinas de troca-iônica e muitas outras. Quanto ao  $H_3PO_4$ , catalisador patenteado por BANNISTER em 1931, informou que este ácido tem sido empregado em preparações de ésteres de ácidos insaturados, mas que não é muito ativo.

FEUGE et al (44) compararam a atividade catalítica de vários óxidos e sais metálicos na reesterificação do glic<sup>u</sup>rol com ácidos graxos de óleo de amendoim, conduzida a  $200^{\circ}C$  e usando 0,0008 moles do catalisador por 100 g de ácidos. Os resultados indicaram que os mais efetivos e práticos foram o cloreto de zinco e o cloreto de estanho.

DUNLAP e HECKLES (46) investigaram a eficiência catalítica de sais de metais bivalentes e concluíram que, para os elementos do grupo IIB da Tabela Periódica, a eficiência é inversamente proporcional ao seu volume iônico.

BABAYAN (18) observou que os catalisadores metálicos ou os levemente ácidos são adequados para a esterificação direta do glicerol com ácidos graxos de cadeia média.

FRANZKE et al (47) salientaram que o ácido fosforoso e o caprilato de zinco pareceram, dentre os vários catalisadores testados, os mais eficientes nas preparações de TCM.

Estudando o efeito da pressão nos processos de reesterificação, FEUGE et al (44) concluíram que, em experimen-

tos conduzidos na faixa de 5-80 mm Hg, a pressão exerce muito pouca influência na velocidade da reação.

A elevação da temperatura para aumentar a velocidade de reesterificação é uma técnica usual, porém ela não deve exceder a 240°C. CROSSLEY et al (48) encontraram que mesmo na ausência de ar, ainda os triacilgliceróis completamente saturados, como a tricaprina, têm limitada resistência à decomposição térmica. O primeiro importante produto de degradação, o componente ácido, aparece a 240-260°C.

### 2.3. Refinação, branqueamento e desodorização

BABAYAN (18) chamou a atenção para o fato de que o TCM cru ao ser submetido às operações de refinação, branqueamento e desodorização requer cuidados especiais em decorrência da solubilidade e da volatibilidade características desse produto, às quais são um tanto diferentes das dos óleos vegetais convencionais e das gorduras animais.

### 2.4. Especificações para o óleo TCM

Segundo BABAYAN (18), estudos clínicos estabeleceram o fato de que o óleo TCM pode ter grande flexibilidade de composição. Há pouca diferença na aceitabilidade clínica do TCM quer predomine, na sua composição, uma distribuição dos ácidos graxos ao acaso, quer seja ele uma mistura de dois ou mais triacilgliceróis puros. Diferenças na forma física ou nas constantes químicas, devido a proporção dos ácidos graxos componentes,

têm mínima influência no metabolismo de TCM, tanto em seres humanos quanto em animais, desde que seja mantida a série dos ácidos graxos componentes abaixo do ácido láurico.

Tomando esses dados como guia, afirma o autor, a composição e as especificações do TCM acabado ficam estabelecidas por requisitos de ordem prática e comercial, enquanto que a uniformidade do produto é mantida através de rígido controle de qualidade.

O preparo do TCM requer cuidados especiais para que a reação seja a mais completa possível, visando a assegurar um produto final com sabor e odor brandos.

As especificações, indicadas pelo autor, para um óleo TCM acabado típico são dadas na Tabela 4.

TABELA 4 - Especificações para óleo TCM.

Ácidos graxos livres (como oleico)	0,05% máx.
Índice de saponificação	345 - 355
Índice de iodo (Wijs)	1,0 máx.
Índice de acetila	5,0 máx.
Cor (Lovibond)	10 A/1,0 V
Matéria insaponificável	0,5 máx.

WIESKE e MENZ (49), referindo-se a TCM como base gordurosa de margarina, alertam para o gosto extremamente amargo

que os monoacilgliceróis dos ácidos caprílico e cáprico imprimem no produto, já na concentração de 0,1%.

De acordo com a legislação francesa, publicada em setembro de 1977 (50), sobre produtos dietéticos para regimes que visam a um suprimento lipídico particular, os produtos com garantia em TCM devem conter 90% de seus lipídeos na forma de TCM. Estes podem ser reduzidos para 80% caso a diferença seja coberta por ácidos graxos essenciais. O decreto define TCM como formados de ácidos graxos com 8, 10 e 12 átomos de carbono.

### 3. Métodos de estimacão de lipídeos fecais

O método de INABA (51), introduzido em 1908, envolve o tratamento da amostra de fezes, seca e pulverizada, com solução alcalina quente, acidificacão e extraçãõ com éter etílico. Os passos seguintes são a evaporaçãõ do solvente, nova extraçãõ do resíduo com éter de petróleo e, finalmente, determinaçãõ gravimétrica dos lipídeos totais depois da secagem desse extrato.

FOLIN e WENTWORTH (52), em 1910, recomendaram o uso de soluçãõ de HCl em éter etílico para remover a gordura neutra juntamente com os ácidos graxos originalmente presentes (livres ou combinados como sabão) na amostra de fezes úmidas. Depois de extraçãõ, o éter é evaporado e o resíduo re-dissolvido em benzeno, onde é titulado com etóxido de sódio. Os resultados são expressos em termos de ácido esteárico.

Em 1914, SAXON (53) propôs para a estimacão das



gorduras totais em fezes úmidas o seguinte procedimento: acidulação da amostra com HCl, várias extrações com éter etílico auxiliadas com etanol, evaporação dos extratos combinados e tratamento do resíduo como no método de FOLIN e WENTWORTH (52).

GEPHART e CSONKA (54), em 1914, salientaram que a incompleta extração, a insuficiente hidrólise e a separação de uma gordura impura eram os pontos criticáveis dos outros métodos de estimação de gordura fecal e recomendaram o seguinte método: pesagem de uma amostra úmida ou seca de fezes, adição de etanol, saponificação com hidróxido de potássio, acidulação com HCl e repetidas extrações com éter etílico, evaporação do solvente e secagem à vácuo do resíduo sobre  $P_2O_5$ , por uma noite, re-dissolução do resíduo em éter de petróleo e titulação com KOH etanólico. Os resultados são expressos em termos de triestearina.

Em 1919, HOLT et al (55) publicaram um método que permite determinar a gordura total em fezes secas e a sua distribuição como sabões, ácidos graxos livres e gordura neutra. A amostra de fezes, rigorosamente seca e pulverizada, é tratada com HCl diluído e aquecida até completa desintegração. Segue-se a extração com éter etílico e com éter de petróleo. O resíduo desses extratos fornece, por pesagem, a gordura total. Outra amostra, desintegrada com água antes da extração, fornece, nas mesmas condições, a quantidade de gordura neutra e ácidos graxos livres. Por diferença a quantidade de sabão é calculada. O resíduo proveniente da amostra não-acidulada é dissolvido em benzeno e titulado com NaOH alcoólico previamente padronizado com ácido

esteárico. Isso fornece a quantidade de ácidos graxos e, por diferença, a quantidade de gordura neutra.

FOWWEATHER (56), em 1926, comparou os resultados obtidos pelo método úmido de SAXON (53) com os obtidos pelo método seco de CAMMIDGE (56) e concluiu que, em geral, a quantidade de gordura neutra obtida pelo método seco é menor do que a fornecida pelo método úmido devido a transferência de ácidos graxos do estado combinado para o estado livre que ocorre no método seco.

VAN de KAMER et al (3), em 1949, analisaram fezes úmidas, como tais, e fizeram as seguintes objeções aos métodos que preconizam a prévia secagem do material fecal: são demorados; alteram a natural relação entre gordura hidrolisada e não-hidrolisada e propiciam a perda de ácidos graxos mais voláteis durante a secagem. A amostra foi saponificada com solução concentrada de hidróxido de potássio e adição de etanol. Os ácidos graxos foram liberados por adição de solução de HCl e extraídos com quantidade conhecida de éter de petróleo. Uma alíquota da fase etérea foi evaporada e o resíduo, dissolvido em álcool, foi titulado com NaOH aquoso. A quantificação dos ácidos graxos foi feita levando em conta o peso molecular médio 284 e o fator 1,04 destinado a corrigir tanto o aumento de volume da fase etérea, pela parcial dissolução do etanol presente (até 1%), quanto a perda de ácidos graxos, por partição, na fase alcoólica (até 3%). Correções para a perda de fase etérea, por evaporação de éter de petróleo durante o manuseio, e para o au-

mento de volume que a dissolução dos ácidos graxos produzem nesta fase, foram negligenciadas.

Em 1953, VAN de KAMER (57) reconheceu que os ácidos graxos com 6 e 8 átomos de carbono não podem ser quantitativamente extraídos da mistura com 60% de álcool, descrita pelo método de estimação de gordura em fezes (3), com éter de petróleo. Apenas 40-60% de ácido octanóico e 20-40% de ácido hexanóico seriam recuperados naquelas condições.

Em 1958, o método de VAN de KAMER (58) foi introduzido no "Standard Methods of the Clinical Chemistry" onde o fator 284 foi trocado por 265.

SAUNDERS (4), em 1967, enfatizou que o método de VAN de KAMER et al (3) não é adequado para estimação de coeficiente de absorção de gordura por pacientes que recebem dietas contendo predominantemente ácidos graxos de cadeia média. Experimentos realizados com trioctanoína - carboxila -  $C^{14}$  confirmaram as observações de VAN de KAMER (57) de que o éter de petróleo extrai menos de 60% de ácido octanóico do meio alcoólico descrito pelo método.

Em 1967, FRIEDNER e MOBERG (59) descreveram um novo método para determinação de lipídeos totais, incluindo TCM, em fezes. A amostra, coletada em álcool, é acidificada e extraída com éter de petróleo. Esse extrato é evaporado por aquecimento com lâmpada infravermelha e os lipídeos totais são quantificados gravimetricamente.

BRADDOCK et al (60) propuseram, em 1968, as seguintes modificações nos procedimentos originais de VAN de KAMER et al (3) para torná-los adequados à análise de glicerídeos fecais de ampla faixa de peso molecular: a saponificação deve ocorrer num sistema com menos de 10% de água (em peso) e a extração deve ser conduzida num sistema contendo menos de 15% de álcool, em peso. Os autores obtiveram, com fezes normais, pelo método de VAN de KAMER et al (3) 1,7 meq de ácidos graxos por 100 g de fezes úmidas e com o método modificado 6,6 meq por 100 g da mesma amostra. No caso de esteatorréia foram obtidos 9,7 meq de ácidos graxos por 100 g pelo método original, enquanto que o método modificado forneceu 21,4 meq por 100 g.

LEYLAND et al (61), em 1969, descreveram um método de estimação de gordura fecal adequado para análise no caso de pacientes recebendo dieta de TCM e baseado na saponificação da amostra, acidificação e tripla extração dos ácidos graxos e quantificação gravimétrica, já que os métodos titulométricos são inadequados para determinação de uma mistura de ácidos graxos de ampla variedade de peso molecular.

Em 1971, FALES (62) propôs um método espectrofotométrico para determinação de lipídeos totais em fezes que se baseia na amostragem úmida, simples extração dos lipídeos do material homogeneizado em meio ácido-aquoso-alcoólico com éter de petróleo, oxidação com dicromato de potássio acidulado com ácido sulfúrico e quantificação por análise espectrofotométrica. Os resultados foram comparáveis aos obtidos pelo método de VAN

de KAMER et al (3).

TOMASZEWSKI (63) sugeriu, em 1975, um novo método colorimétrico para determinação de lipídeos totais extraídos de fezes com éter de petróleo. O método é baseado na reação colorida que a fosfovanilina produz com compostos insaturados na presença de ácido sulfúrico. Essa análise requer pequena quantidade de amostra (cerca de 0,5 g) e apresenta resultados comparáveis aos de VAN de KAMER et al (3).

Em 1977, PRYCE (64) investigou a possibilidade de estimar a gordura fecal por calorimetria, baseado no fato de que as gorduras apresentam calor de combustão consideravelmente mais alto do que os outros componentes orgânicos das fezes. Os resultados indicam que há satisfatória correlação entre os índices obtidos por calorimetria e os obtidos por extração com solvente.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 1. Materiais

- Óleo de babaçu nacional cedido por uma indústria da região de Campinas.

- Fração leve de ácidos graxos de óleo de babaçu industrialmente destilados.

- Captex 300 (TCM), Capital City Products Co.

- Amostra de fezes de pessoas saudáveis e de pacientes com problemas de absorção de gorduras.

#### 1.1. Reagentes

- Glicerol comercial 96%.

- Ácido fosfórico 85%, Baker, A.R.

- Ácido clorídrico 37%, Carlo Erba, P.A.

- Ácido hexanóico, Kodak, A.R.

- Ácido octanóico, Kodak, A.R.

- Hidróxido de cálcio, Baker, A.R.

- Soda cáustica em escamas, Polyfarma.

- Acetona, Reagen, P.A.

- Álcool etílico absoluto, Baker.

- Éter de petróleo (40-60°C).

- Hexana destilada.

- Reagentes comuns para análise de gorduras.

## 1.2. Aparelhos

- Conjunto evaporador a vácuo, ICMA, instalado na planta piloto da FEAA-UNICAMP, convenientemente adaptado à nova finalidade (Figura 3). As modificações procedidas no aparelho constaram da instalação de uma válvula de globo na linha de vapor, junto à camisa de aquecimento, para permitir circulação opcional de água através desta, com vistas ao resfriamento rápido do produto, e da colocação de um bloqueio de aço inoxidável na abertura de descarga do aparelho. Esta peça foi provida de dois orifícios rosqueados para sustentar os tubos destinados à injeção de vapor direto na câmara de reação e à descarga do produto. Tais tubos foram construídos, também, em aço inoxidável e providos de válvulas de esfera do mesmo material. Todas as modificações projetadas foram do tipo removível para não comprometer as características originais do aparelho.



*Fig. 3 Conjunto evaporador a vácuo ICMA, da planta piloto FEAA-UNICAMP, convenientemente modificado.*

- Bomba de vácuo, Nash, provida de ejetor atmosférico e de dispositivo para regulagem de pressão, modelo HC-25.
- Vacuômetro de mercúrio.
- Placa de aquecimento e agitação magnética, com termos tato, Thermolyne.
- Autoclave vertical, FABBE, modelo 103.
- Cromatógrafo gás-líquido, Perkin-Elmer, modelo 990.
- Cromatógrafo gás-líquido, Varian Aerograph, modelo 204.
- Coluna de Vigreux de 50 cm.
- Coletor de destilados Dean-Stark.
- Vidraria e aparelhos comuns de laboratório.

## 2. Métodos analíticos

- 2.1. Determinações analíticas pelo OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS, AOCS, (65-74).
- 2.2. Preparação de ésteres metílicos pelo método de HARTMAN e LAGO (75).
- 2.3. Determinação de monoacilgliceróis totais pelo método de BROKAW et al (76), modificado por HARTMAN (77).
- 2.4. Determinação da viscosidade pelo método de CANNON e FENSKE (78).
- 2.5. Determinação de gordura em fezes pelos métodos de Van de KAMER et al (3).



2.6. Determinação de lipídeos em fezes humanas, com aplicação especial para o caso de TCM introduzidos na dieta, através do seguinte método desenvolvido no presente trabalho:

2.6.1. Reagentes

- a) Solução aquosa de hidróxido de potássio 50%*m/m*
- b) Etanol absoluto.
- c) Solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 N.
- d) Solução indicadora: 0,1 g de fenolftaleína em 200 ml de isopropanol neutralizado.
- e) Hexana comercial re-destilada.
- f) Acetona P.A.

2.6.2. Vidraria e aparelhos

- a) Frascos Erlenmeyer de 125 e 250 ml.
- b) Pipetas de 25 e 50 ml.
- c) Condensador a água.
- d) Buretas de 10 e 25 ml.
- e) Cilindros graduados de 10, 50 e 100 ml.
- f) Placa de aquecimento.
- g) Banho de água.
- h) Estufa termostaticamente controlada ou estufa a vácuo.
- i) Trompa d'água.
- j) Balança analítica e semi-analítica.

### 2.6.3. Procedimento analítico

#### a) Coleta e homogeneização de fezes

Fezes, coletadas preferivelmente durante três dias, são armazenadas num refrigerador na temperatura aproximada de 2°C e completamente misturadas antes da análise.

#### b) Amostragem

Aproximadamente 5 g de fezes são pesados num frasco Erlenmeyer de 250 ml com precisão de 0,05 g.

#### c) Saponificação

5 ml de solução aquosa de hidróxido de potássio 50% e 40 ml de etanol absoluto, medidos com cilindro graduado, são adicionados à amostra. O frasco é colocado em banho de água fervente e conectado à trompa d'água, com acesso de ar. O etanol é destilado até produzir um resíduo quase seco, o que requer cerca de 20 minutos.

#### d) Acidulação

Depois do resfriamento, o resíduo é diluído com 20 ml de água, seguido da adição de 18 ml de ácido clorídrico 25%, em pequenas porções, com agitação e sob resfriamento.

#### e) Extração

50 ml de hexana re-destilada, medidos com pipeta, são adicionados à mistura resfriada e, depois de tampado com rolha de borracha, o frasco é bem agitado por dois minutos. Se a separação das fases for lenta, o frasco é adaptado a um condensador e seu conteúdo mantido em refluxo por 1-2 minutos, e então resfriado.

#### f) Titulação

Cerca de 30 ml da fase clara superior são decantados para um cilindro graduado de onde 25 ml são pipetados para um frasco Erlenmeyer de 125 ml, de paredes grossas, analiticamente pesado. A solução indicadora (5 ml) é adicionada por meio de um cilindro graduado. O conteúdo é titulado com solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 N até um leve sinal da fenolftaleína. Depois de anotar o volume da solução alcalina usada, algumas gotas mais são adicionadas.

#### g) Evaporação dos solventes e determinação dos lípidos totais

A maior parte dos solventes é evaporada sobre uma placa de aquecimento ou em banho de água fervente e o resíduo - contendo sabões e matéria insaponificável é secado, até peso constante, numa estufa a 120°C ou numa estufa a vácuo a 100°C. Alternativamente, o frasco pode ser ligado a uma trompa d'água e aquecido em banho de água fervente até que seja obtido peso constante. O uso de vácuo reduz o tempo de secagem para cerca de 30 minutos.

#### h) Determinação da matéria insaponificável

10 ml de acetona são adicionados ao resíduo seco. O conteúdo é bem misturado com uma vareta de vidro e filtrado, através de papel de filtro, para um frasco Erlenmeyer ou bequer, analiticamente pesado. O filtro é lavado com duas porções de 10 ml de acetona, o solvente evaporado numa estufa a 120°C ou sob vácuo a 100°C, e a matéria insaponificável pesada.

i) Cálculos

- A partir da titulação da solução de hexana os miliequivalentes dos ácidos graxos fecais podem ser calculados de acordo com a fórmula:

$$\text{meq } \acute{\text{a}}\text{c. graxos}/100 \text{ g fezes} = 20 \text{ A/p}$$

onde, A = ml de solução etanólica de NaOH 0,1 N usada,  
p = peso, em gramas, de fezes tomadas para análise.

- A partir do peso dos sabões e matéria insaponificável secos, os lipídeos totais podem ser calculados por:

$$\text{lipídeos totais}/100 \text{ g fezes} = 200 \frac{(r - 0,0022A - 0,0025)}{p}$$

onde, r = peso do resíduo, em gramas

p = peso de fezes, em gramas

0,0022A e 0,0025 são fatores de correção para o conteúdo de sódio nos sabões e de fenolftaleína do indicador (A = ml de solução etanólica de NaOH).

- A partir do peso da matéria insaponificável, os ácidos graxos ficam determinados por:

$$\text{ácidos graxos}/100 \text{ g fezes} = 200 \frac{(r - s - 0,0022A - 0,0025)}{p}$$

onde, r = peso do resíduo, em gramas

s = peso da matéria insaponificável, em gramas

p = peso de fezes, em gramas

0,0022A e 0,0025 = fatores de correção.

### 3. Métodos preparativos

3.1. Medidas cinéticas da reação de esterificação do glicerol com ácidos graxos de cadeia média ( $C_6 - C_{12}$ ) através do seguinte método desenvolvido no presente trabalho

A reação é conduzida num balão de vidro de duas bocas, de juntas esmerilhadas, às quais estão adaptados um termômetro e um coletor de destilados Dean-Stark. A este último se ajusta um condensador a água que estabelece a conexão do sistema com a linha de vácuo.

O frasco de reação é aquecido em banho de óleo térmico, instalado sobre uma placa de aquecimento e agitação, - provida de termostato. Os reagentes, desta forma, são mantidos sob agitação constante, por meio de agitador magnético, e permanecem durante o ensaio na temperatura opcional e sob pressão absoluta de 120 torr.

O volume da água de reação, quantitativamente recolhida no tubo Dean-Stark, é periodicamente registrado e serve para o acompanhamento do progresso da reesterificação.

Após 8 horas de reação e subsequente resfriamento, é procedida a pesagem do produto para avaliar, por balanço

de massa, as possíveis perdas de água por arraste na linha de vácuo e, também, estimada, por titulação, a porcentagem de ácidos graxos livres para cotejar com a previsão estequiométrica.

O cálculo da acidez num dado tempo é feito por meio da seguinte fórmula:

$$\% \text{ác. graxos livres} = \frac{P - (V \cdot M/18)}{P + G - V} \times 100$$

onde, P = peso inicial dos ácidos graxos

M = peso molecular médio dos ácidos graxos

V = volume de água recolhida até o tempo de referência, e

G = peso inicial do glicerol.

3.2. Preparação de TCM, em equipamento adaptado da planta piloto da FEAA-UNICAMP, através de procedimentos delineados no presente trabalho

### 3.2.1. Reesterificação

Para obter uma carga do produto, o "conjunto evaporador a vácuo", descrito no item III - 1.2., é alimentado com 150 kg de ácidos graxos de cadeia média e com uma quantidade de glicerol calculada para permitir que os ácidos graxos resultem com 10% de excesso sobre o peso teórico. Segue-se a adição de 1 kg de ácido fosfórico, ou seja, cerca de 0,5% de catalisador com base no peso dos ácidos graxos.

Atingidas as condições de operação proporcionadas

pelo aparelho (temperatura de 145°C e pressão absoluta de 120 torr) e, acionada a agitação mecânica, inicia-se o processo de reesterificação, cuja duração é ditada pelo abaixamento da acidez livre no produto cru ao nível de 10% (cerca de 36 horas).

### 3.2.2. Neutralização

Concluída a etapa de esterificação, a quantidade de óleo cru remanescente no aparelho é calculada por diferença, subtraindo-se da quantidade inicial dos reagentes o peso do material coletado nos dispositivos de recolhimento de condensáveis do aparelho.

Uma quantidade estequiometricamente calculada de solução aquosa de hidróxido de sódio, 10% m/m, e mais um excesso de 10%, é utilizada na neutralização do óleo cru. À solução alcalina é adicionada uma quantidade de glicerol equivalente a 30% do peso da solução, visando a reduzir perdas de refinação, segundo o método de LIEBSCHER (79).

A mistura é aquecida, sob agitação, até atingir a temperatura de 65°C. Suspenso o aquecimento, o sistema é mantido em repouso por uma hora para favorecer a separação dos sabões, os quais são removidos do aparelho.

### 3.2.3. Lavagem

O óleo neutralizado é, a seguir, submetido a três lavagens sucessivas, com aquecimento até a temperatura de 80°C. Concluída esta etapa do processo, é procedida a estimação

da acidez para controle do produto.

#### 3.2.4. Desodorização

A desodorização é efetivada pela injeção de vapor direto no óleo neutralizado e lavado, sob as condições de máxima temperatura e de vácuo proporcionadas pelo aparelho. A duração desta etapa é de 3,5 horas.

#### 3.2.5. Filtração e enlatamento

O óleo desodorizado é removido do "conjunto" através de um filtro de lonita de forma cilíndrica, situado imediatamente após a válvula de escoamento. O TCM acabado é então acondicionado em latas envernizadas nº 2,5, de 850 ml, com tampa recravada.

#### 3.2.6. Caracterização do produto

No TCM acabado são procedidas as seguintes determinações analíticas para fins de especificação do produto:

- Índice de acidez (65);
- Ácidos graxos livres (65);
- Índice de saponificação (66);
- Matéria insaponificável (67);
- Ácido fosfórico residual (68);
- Índice de iodo (69);
- Índice de peróxido (70);
- Índice de hidroxila (71);
- Cor Lovibond (72);
- Monoglicerídeos totais (77);



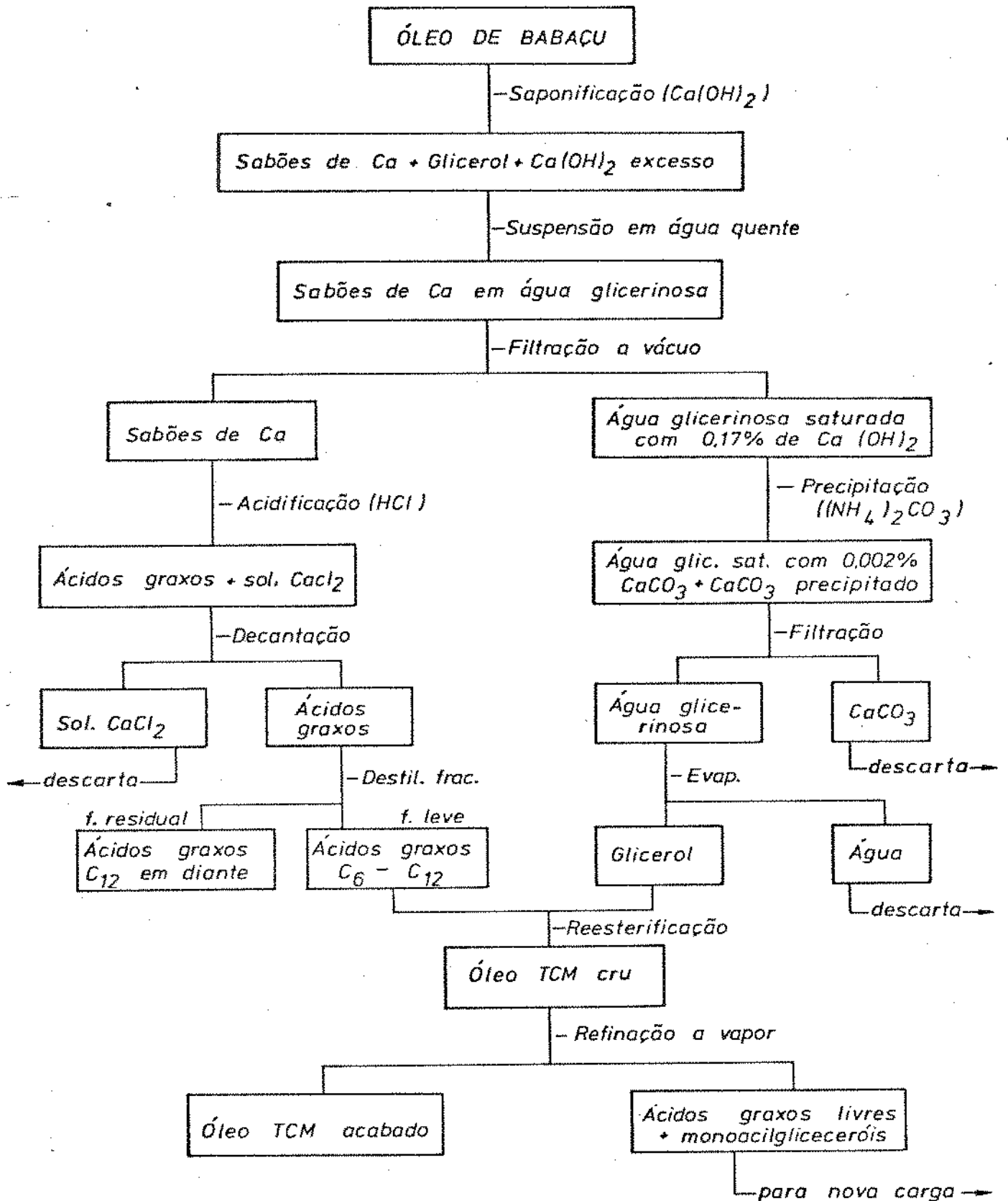
- Viscosidade (78).

A composição do produto, em termos de mono-, di- e triacilgliceróis e de ácidos graxos livres é determinada através dos seguintes dados analíticos: índice de acidez, monoacilgliceróis totais e índice de hidroxila.

A composição dos ácidos graxos formadores do TCM produzido é determinada por cromatografia gás-líquido dos seus ésteres metílicos (75).

3.3. Preparação de TCM a partir de óleo de babaçu, em escala laboratorial, segundo metodologia desenvolvida no presente trabalho

3.3.1. Fluxograma do processo (página seguinte)



### 3.3.2. Descrição do processo

A matéria prima utilizada no processo, óleo de babaçu, é, inicialmente, analisada quanto ao índice de saponificação (66) e à matéria insaponificável (67) a fim de fornecer os dados necessários ao cálculo de quantidade de reagente na etapa de saponificação.

#### 3.3.2.1. Saponificação

A saponificação do óleo de babaçu é realizada com hidróxido de cálcio, modificando o método descrito por KREBITZ (23) da seguinte maneira:

- adição de hidróxido de cálcio com excesso de 25% sobre a quantidade teórica;

- adição de quantidade de água igual a 50% do peso de óleo empregado, e

- autoclavagem dos reagentes durante duas horas, na temperatura de 133°C.

#### 3.3.2.2. Recuperação do glicerol

O glicerol impregnado nos sabões de cálcio é recuperado através dos seguintes procedimentos:

- suspensão dos sabões insolúveis em água quente, com auxílio de um liquidificador, usando pesos iguais de água e sabões;

- filtração a vácuo da suspensão e tomada do peso obtido de água glicerinosa, saturada com  $\text{Ca(OH)}_2$ , para os cálculos da etapa seguinte;

- precipitação dos íons de  $\text{Ca}^{++}$  da água glice

rinosa com leve excesso de carbonato de amônio, seguida de filtração, e

- concentração a vácuo da água glicerínica, sob aquecimento em banho térmico. A quantidade de glicerol, assim recuperada, é utilizada nos cálculos de perdas do processo.

#### 3.3.2.3. Recuperação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos do óleo de babaçu, na forma de sabões de cálcio, são liberados por acidulação com quantidade suficiente de solução de ácido clorídrico, 6 N, para produzir pH 2 na fase aquosa, sob aquecimento e agitação.

Descartada a fase aquosa (solução de  $\text{CaCl}_2$ ) os ácidos recuperados são, a seguir, lavados e secos à vácuo. O peso dos ácidos recuperados é usado na avaliação das perdas do processo, enquanto que a composição é determinada por cromatografia gás-líquido dos seus ésteres metílicos (75).

#### 3.3.2.4. Fracionamento dos ácidos graxos

Os ácidos graxos de cadeia média ( $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ ) são obtidos por fracionamento dos ácidos graxos do óleo de babaçu através de um sistema de aquecimento a vácuo, provido de uma coluna de Vigreux. A fração destilada sob pressão absoluta de 50 torr e temperatura máxima de  $180^\circ\text{C}$ , designada fração leve, é recuperada.

A quantidade da fração leve obtida é utilizada no cálculo do rendimento do processo. Uma amostra desta fração é analisada quanto ao índice de neutralização (73) enquanto que ou

tra amostra é dissolvida em éter de petróleo (40-60°C) e diretamente injetada no cromatógrafo, segundo o método de METCALF (80) para determinar a sua composição.

Esta fração é subseqüentemente re-destilada, a 150°C e na mesma pressão, para fornecer um produto com baixo teor de ácido láurico.

#### 3.3.2.5. Reesterificação

Na reesterificação do glicerol com os ácidos graxos componentes da fração leve são usadas quantidades equivalentes dos reagentes, acrescidas de um excesso de 20% desses ácidos, sem o emprego de catalisador.

A reação é conduzida num sistema de aquecimento a vácuo, como descrito no item III - 3.1., sob pressão absoluta de 120 torr e com temperatura crescente até 180°C.

Por meio do tubo coletor de destilados Dean-Stark, os ácidos graxos são reciclados enquanto a água de reação é coletada. Isso possibilita o acompanhamento do progresso de reação.

A reação é interrompida, por resfriamento do sistema reagente, depois de recebidos 90% da água teórica de reação.

A composição do produto resultante, definido como TCM cru, em termos de mono-, di- e triacilgliceróis, glicerol e ácidos graxos livres, poderá ser determinada através das seguintes estimações em amostras do produto: índice de acidez (65); índice de hidroxila (71); monoacilgliceróis totais (77) e glicerol

livre (74).

### 3.3.2.6. Refinação a vapor

O TCM cru é, a seguir, submetido ao processo de refinação a vapor, durante 3,5 horas, conduzido na temperatura final de 180°C e sob pressão absoluta de 13 torr. A principal finalidade desse procedimento é a de remover, por destilação e arraste, os ácidos graxos livres e monoacilgliceróis indesejáveis no produto. Tais componentes são recolhidos para aproveitamento numa próxima carga.

No caso da acidez residual no produto situar-se acima de 0,1%, este deverá ser submetido a uma neutralização com solução de hidróxido de sódio a 5%, lavagem e breve desodorização.

### 3.3.2.7. Caracterização do TCM acabado

Com o propósito de avaliação da eficiência do processo de desodorização no produto acabado, é procedida a análise composicional através dos ensaios indicados no item III-3.3.2.5. Além disso, são efetuadas as seguintes determinações analíticas:

- índice de saponificação (66);
- matéria insaponificável (67);
- índice de iodo (69);
- índice de peróxido (70);
- cor Lovibond (72);
- viscosidade (78);
- a composição dos ácidos graxos componentes, por cromatografia gás-líquido dos seus ésteres metílicos (75), para fins de caracterização do TCM acabado.

## IV. RESULTADOS

### 1. Ensaio cinéticos

Reesterificações catalisadas por  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e Zn (pó), além de ensaios controle, sem catalisador, foram realizadas no laboratório nas condições determinadas pelas limitações da planta piloto, definidas pela pressão absoluta de 120 torr e temperatura de  $145^\circ\text{C}$ .

Nos experimentos, foram utilizadas proporções equivalentes de glicerol e de ácidos graxos, com um excesso de 10% destes últimos. Nas reações catalisadas a quantidade de catalisador foi igual a 0,5% do peso dos ácidos graxos utilizados.

Em cada caso, o progresso da reação foi acompanhado pela leitura do volume de água de reação acumulada e pela acidez residual calculada (III - 3.1.).

#### 1.1. Esterificação não-catalisada

Foram usados 110,0 g de mistura de ácidos graxos de cadeia média (peso molecular médio 189) e 16,2 g de glicerol anidro. Após o ensaio, a acidez residual no produto, determinada por titulação, foi confrontada com o valor calculado. As perdas de componentes proporcionadas pelo procedimento, avaliadas por balanço de massa, puderam ser negligenciadas por se situarem dentro do erro experimental do método.

Os resultados obtidos estão registrados na Tabela

5.

TABELA 5 - Progresso da reesterificação não-catalisada na temperatura de  $145 \pm 1^\circ\text{C}$  e pressão absoluta de 120 torr.

Tempo (min)	H <sub>2</sub> O coletada (ml)	AGL calculado (%)	AGL por titulação (%)	ln c	1/c
0	0	87,2		-0,77	2,17
30	1,0	79,5		-0,87	2,38
60	1,8	73,2		-0,95	2,58
90	2,5	67,7		-1,02	2,79
120	3,2	62,1		-1,11	3,04
150	3,6	58,9		-1,17	3,21
180	4,0	55,6		-1,22	3,40
210	4,3	53,2		-1,27	3,55
240	4,6	50,7		-1,32	3,73
270	4,9	48,3		-1,36	3,91
300	5,2	45,8		-1,42	4,13
330	5,4	44,1		-1,45	4,28
360	5,6	42,4		-1,50	4,46
390	5,7	41,6		-1,51	4,54
420	5,8	40,8		-1,53	4,63
450	6,0	39,1		-1,57	4,83
480	6,1	38,2	38,4	-1,60	4,95
...	...	....	....	.....	....
540	6,3	36,6		-1,64	5,16
...	...	...	....	.....	....
660	6,5	34,9		-1,69	5,42
...	...	....	....	.....	....
840	7,0	30,6	30,5	-1,82	6,18



Por conveniência de ordem prática, a concentração "c" foi expressa em termos de "moles de ácidos graxos por 100 g de mistura reagente", e o tempo em minutos.

No decurso do tempo, a variação da concentração dos ácidos graxos livres na mistura reagente está graficamente representada na Figura 4.

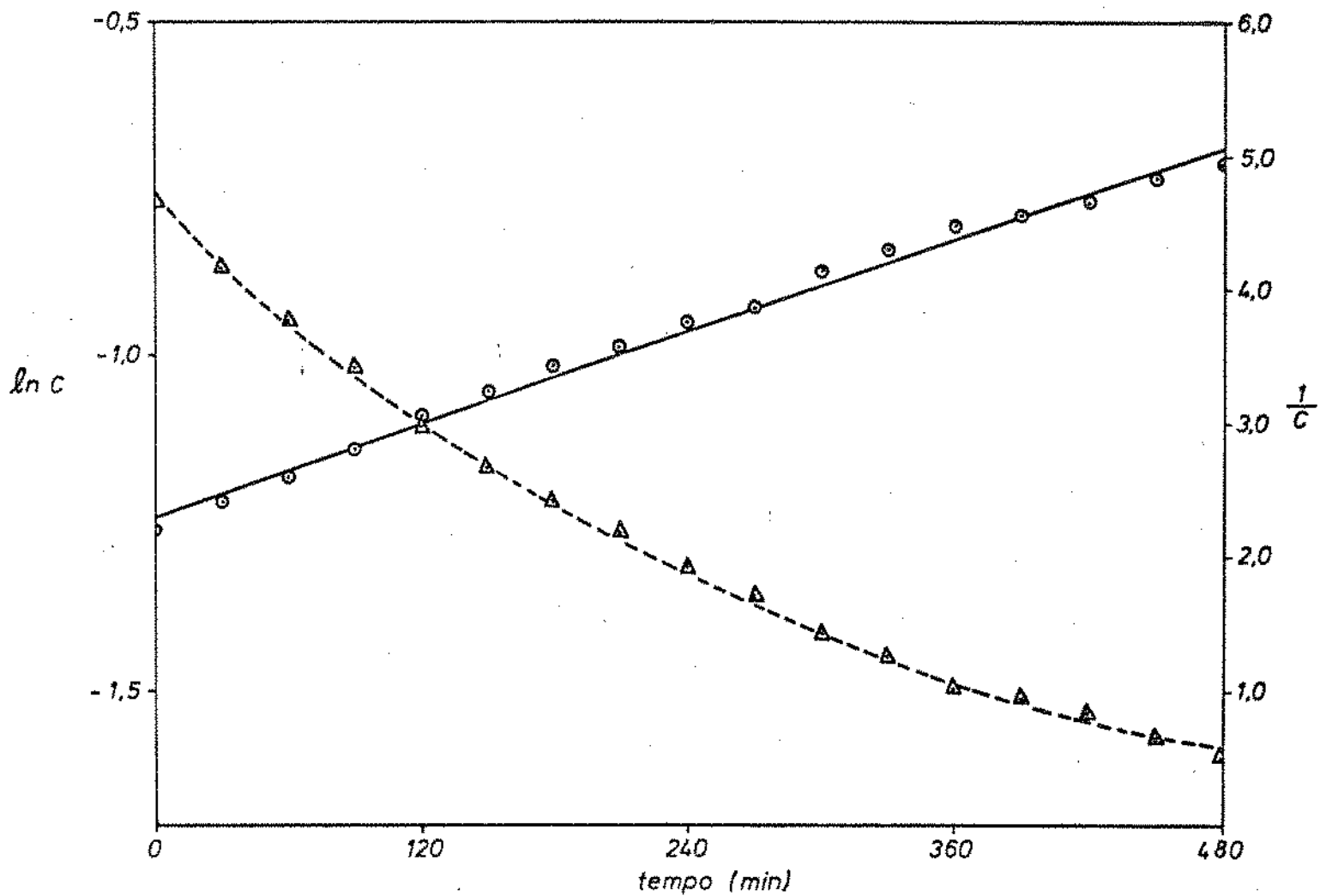


Fig.4 Variação do logaritmo natural da concentração dos ácidos graxos (linha interrompida) e da recíproca da concentração desses (linha sólida) em função do tempo.

A constante de velocidade de reação (K) foi calculada a partir da inclinação da linha gráfica  $(\frac{1}{c} = Kt + \frac{1}{c_0})$ , obtida por regressão, a qual apresentou o coeficiente de correlação linear 0,9962.

O valor de K, assim obtido, expresso em 100 g.moles<sup>-1</sup>.minuto<sup>-1</sup>, foi de  $5,81 \cdot 10^{-3}$ .

Para se verificar se o modelo cinético era extrapolável, foi testada a sua aplicação na faixa 660-840 minutos. A porcentagem de ácidos graxos livres na mistura reagente, aos 840 minutos, prevista pelo modelo, foi de 29,2 enquanto, por via experimental, foi encontrado 30,5%.

Foi calculado por estequiometria que a reesterificação completa, nas condições do experimento, deve fornecer 9,5 ml de água de reação, proporcionando uma acidez residual de 8,8% devido ao excesso inicial de 10% de ácidos graxos. Assumindo que o modelo cinético é extrapolável, foi possível calcular que o tempo necessário para o completamento da reação é de 3323 minutos, ou seja, de 55,4 horas.

## 1.2. Esterificações catalisadas

As reesterificações catalisadas por  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Zn e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram conduzidas, durante 8 horas, nas mesmas condições e com as mesmas quantidades de reagentes descritas no experimento anterior (IV - 1.1.), acrescidas de 0,5 g de catalisador. A interferência do peso do catalisador pôde ser desprezada nos cálculos.

Os resultados obtidos nos três experimentos foram reunidos na Tabela 6.

TABELA 6 - Reesterificação catalisada na temperatura de  $145 \pm 1^\circ\text{C}$  e pressão absoluta de 120 torr.

Tempo (min)	Catalisador								
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			Zn			$\text{H}_3\text{PO}_4$		
	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	AGL (%)	1/c	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	AGL (%)	1/c	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	AGL (%)	1/c
0	0	87,2	2,17	0	87,2	2,17	0	87,2	2,17
30	1,0	79,5	2,38	1,5	75,6	2,50	1,9	72,4	2,61
60	1,7	74,0	2,55	2,3	69,3	2,73	3,1	62,9	3,00
90	2,5	67,7	2,79	3,1	62,9	3,00	4,0	55,6	3,40
120	3,1	62,9	3,00	3,9	56,5	3,34	4,7	49,9	3,79
150	3,6	58,9	3,21	4,5	51,6	3,66	5,3	45,0	4,20
180	3,9	56,4	3,35	4,9	48,3	3,91	5,7	41,6	4,54
210	4,2	54,0	3,50	5,3	45,0	4,20	6,1	38,2	4,95
240	4,5	51,6	3,66	5,7	41,6	4,54	6,4	35,7	5,29
270	4,7	49,9	3,79	5,9	39,9	4,73	6,7	33,2	5,69
300	4,9	48,3	3,91	6,1	38,2	4,95	6,9	31,5	6,00
330	5,1	46,6	4,06	6,5	34,9	5,42	7,1	29,8	6,34
360	5,3	45,0	4,20	6,7	33,2	5,69	7,2	28,9	6,54
390	5,5	43,3	4,36	6,8	32,3	5,85	7,3	28,0	6,75
420	5,7	41,6	4,54	7,0	30,6	6,18	7,4	27,2	6,95
450	5,8	40,8	4,63	7,2	28,9	6,54	7,5	26,3	7,19
480	5,9	39,9	4,74	7,3	28,0	6,75	7,6	25,5	7,41
AGL por titulação		40,5			28,8			27,6	

A variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos livres na mistura reagente com o tempo aparece graficamente representada na Figura 5.

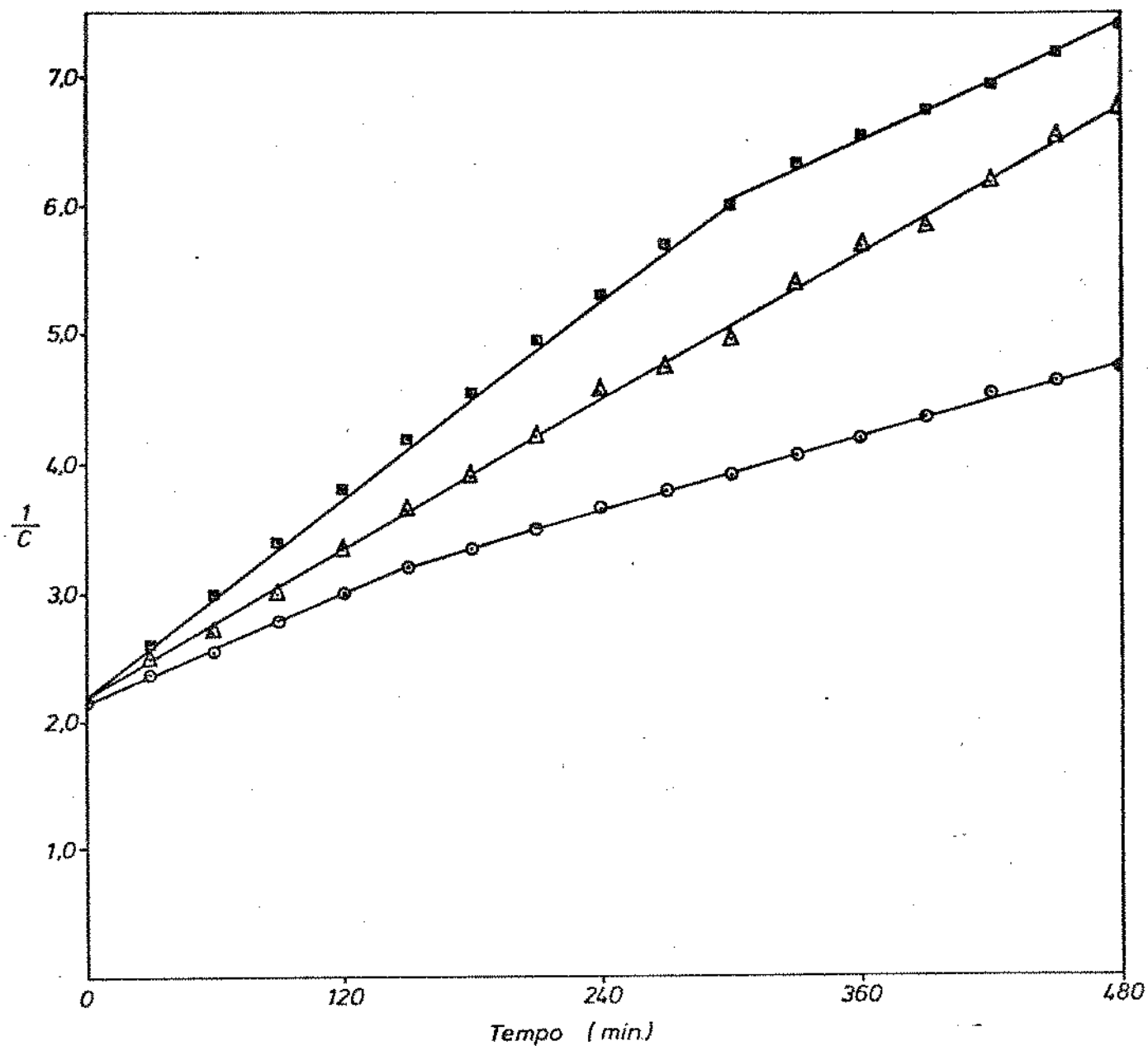


Fig. 5 Variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos, nas reesterificações catalisadas por  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (○),  $\text{Zn}$  (△) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (■), em função do tempo.

TABELA 7 - Modelo matemático da variação da concentração dos ácidos graxos em função do tempo.

Catalisador	Reta de regressão	Coefficiente de correlação	Tempo limite dos estágios
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	$\frac{1}{c} = 7,00 \times 10^{-3} t + 2,16$	0,9993	≤ 150 min
	$\frac{1}{c} = 4,72 \times 10^{-3} t + 2,51$	0,9992	≥ 150 min
Zn	$\frac{1}{c} = 9,57 \times 10^{-3} t + 2,18$	0,9994	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\frac{1}{c} = 1,28 \times 10^{-2} t + 2,23$	0,9996	≤ 300 min
	$\frac{1}{c} = 7,55 \times 10^{-3} t + 3,80$	0,9973	≥ 300 min
Controle	$\frac{1}{c} = 5,81 \times 10^{-3} t + 2,29$	0,9962	-

TABELA 8 - Constantes de velocidade de reação "K", nas esterificações estudadas, expressas em 100 g.moles<sup>-1</sup>.minuto<sup>-1</sup>.

Controle	Catalisador		
	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Zn	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
5,81x10 <sup>-3</sup>	7,00x10 <sup>-3</sup> (a)	9,57x10 <sup>-3</sup>	1,28x10 <sup>-2</sup> (a)
	4,72x10 <sup>-3</sup> (b)		7,55x10 <sup>-3</sup> (b)

(a) estágio inicial

(b) estágio final

TABELA 9 - Acidez no final do ensaio (480 minutos) das reesterificações estudadas.

Método de determinação	Ácidos graxos livres (%)			
	Controle	Reação catalisada		
		SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Zn	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
pelo volume de água	38,2	39,9	28,0	25,5
por titulação de amostra	38,4	40,5	28,8	27,6
pela equação de velocidade	38,1	39,6	27,9	25,5

TABELA 10 - Previsão de tempo para completa reesterificação, assumindo que o modelo cinético é extrapolável.

Tempo	Controle	Catalisador		
		SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Zn	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
minutos	3.323	4.018	2.016	2.341
horas	55,4	67,0	33,6	39,0

1.3. Confronto dos resultados obtidos pelo método proposto com os relatados por FEUGE et al (44).

TABELA 11 - Medidas cinéticas da esterificação de glicerol com ácidos graxos provenientes de óleo de amendoim, em proporções equivalentes, realizada na temperatura de 166°C.

Tempo (min)	Método proposto (a)			Método FEUGE et al (b)	
	H <sub>2</sub> O coletada (ml)	AGL (PM=285) calculado (%)	1/c	AGL (PM=285) p/titulação (%)	1/c
60	1,8	65,62	4,34	83,0	3,43
120	2,6	54,40	5,24	60,0	4,75
180	3,3	44,43	6,41	47,2	6,04
240	3,7	38,69	7,37	39,4	7,23
300	4,1	32,89	8,66	34,0	8,38
360	4,3	29,28	9,51	30,0	9,50
420	4,5	27,06	10,53	26,9	10,59
480	4,7	24,12	11,81	24,5	11,63
AGL por titulação		23,48			

(a) pressão absoluta 120 torr

(b) pressão absoluta 20 torr

A variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos livres na mistura reagente, em ambos os casos, com o tempo, aparece graficamente representada na Figura 6.



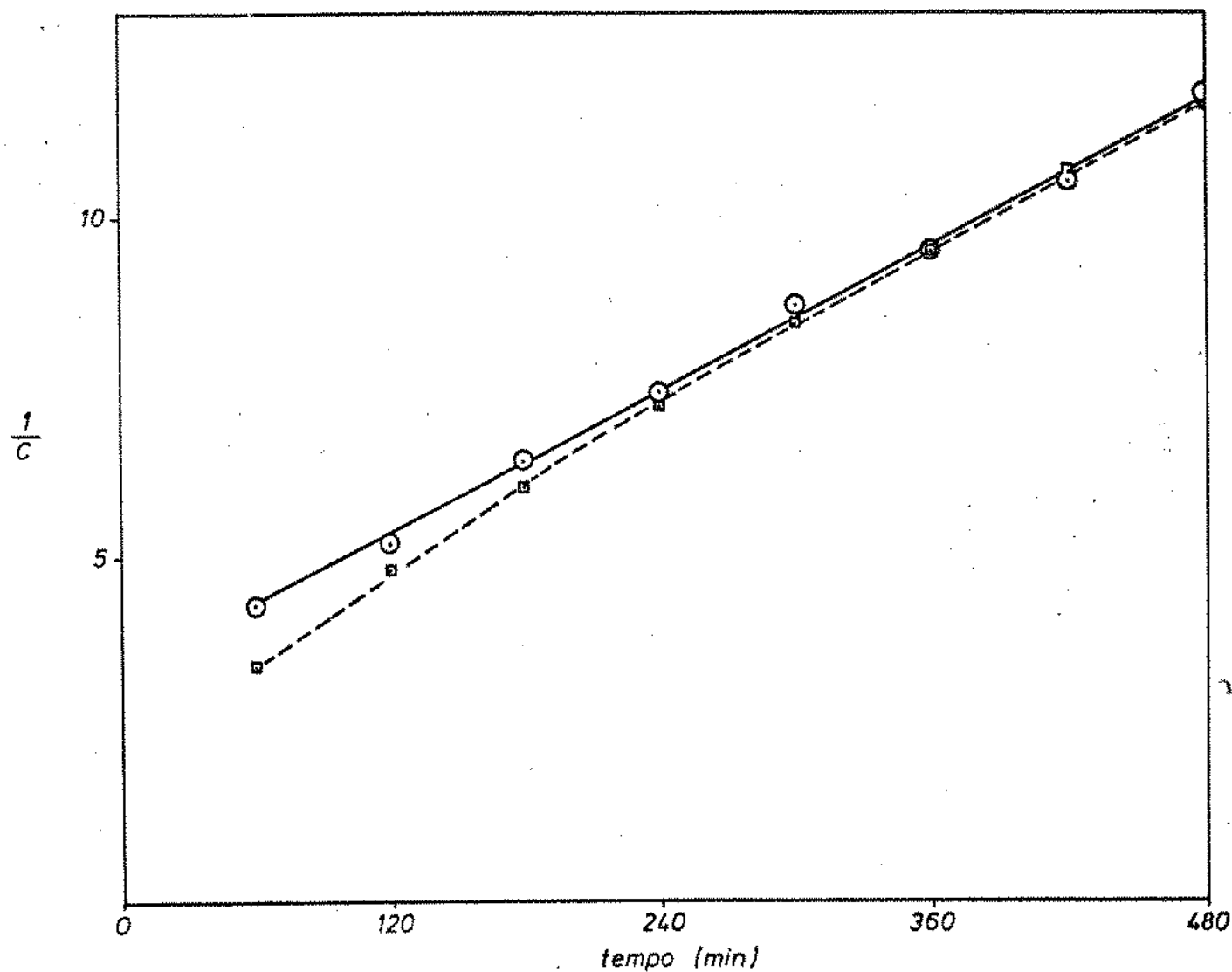


Fig.6 Variação da recíproca da concentração dos ácidos graxos em função do tempo - método proposto (linha sólida) e de FEUGE et al (linha interrompida).

TABELA 12 - Constantes de velocidade de reação "K", expressas em 100 g.moles<sup>-1</sup>.minuto<sup>-1</sup>.

Estágio	Método proposto	Método de FEUGE et al
Inicial	0,0172	0,0218
Final	0,0179	0,0184

2. Obtenção de TCM na planta piloto

2.1. Caracterização dos ácidos graxos

a) Índice de neutralização (73) .....	296,8
b) Peso molecular médio (calculado) .....	189

2.2. Esterificação

2.2.1. Balanço de massa

TABELA 13 - Reesterificação de ácidos comerciais, na planta piloto, na temperatura de 145°C e pressão absoluta 120 torr.

Material	Pesos (kg)		
	Entrada	Saída	Remanescente
Glicerol	24	-	-
Ácidos graxos	150	-	-
Ácido fosfórico	1	-	-
Condensáveis (recolhidos)	-	17	-
TCM cru	-	-	158

### 2.2.2. Acidez no produto cru

- Ácidos graxos livres ( $\overline{PM} = 189$ ) ..... 9,0%

### 2.2.3. Duração da etapa

a) Tempo previsto ..... 39 horas

b) Tempo efetivo ..... 36 horas

## 2.3. Neutralização e lavagem

### 2.3.1. Balanço de massa

TABELA 14 - Neutralização do TCM cru, na planta piloto, a 65°C.

Material	Pesos (kg)		
	Entrada	Saída	Remanescente
TCM cru	158	-	-
Solução NaOH, 10%	35	-	-
Glicerol	12	-	-
"Borras"	-	68	-
TCM neutralizado	-	-	137

### 2.3.2. Acidez no produto neutralizado e lavado

- Ácidos graxos livres ( $\overline{PM} = 189$ ) ..... 0,07%

### 2.3.3. Duração da etapa

- Tempo efetivo incluindo lavagens ..... 5 horas

#### 2.3.4. Rendimento do processo

a) Perda de refinação .....	21 kg
b) Porcentagem de perda .....	13,3%
c) Eficiência .....	95,3%
d) Fator de perda .....	1,5

#### 2.4. Desodorização

##### 2.4.1. Acidez no produto desodorizado

- Ácidos graxos livres ( $\overline{PM} = 189$ ) .....	0,09%
--	-------

##### 2.4.2. Duração da etapa

- Tempo de desodorização .....	3,5 horas
--------------------------------	-----------

#### 2.5. Caracterização do TCM acabado

##### 2.5.1. Resultados analíticos

a) Índice de acidez .....	0,3
b) Ácidos graxos livres .....	0,09%
c) Índice de saponificação ...	267,13
d) Matéria insaponificável .....	0,44%
e) Ácido fosfórico residual ....	0,015%
f) Índice de iodo .....	1,00
g) Índice de peróxido .....	3,9 meq/1000 g
h) Índice de hidroxila .....	39,87 mg KOH/g
i) Monoglicerídeos totais .....	0,84%
j) Cor Lovibond (cubeta de 133,35 mm) .....	70 A - 16 V
k) Viscosidade a 37°C .....	23,22 centistokes

### 2.5.2. Composição

a) Ácidos graxos livres ( $\overline{PM} = 189$ ) .....	0,09%
b) Monoacilgliceróis totais (monolaurato) .....	0,84%
c) Diacilgliceróis totais (dilaurato) .....	29,62%
d) Triacilgliceróis (por diferença) .....	69,45%

### 2.5.3. Composição dos ácidos graxos, por cromatografia

(Figura 7)

a) Ácido caprônico ( $C_6$ ) .....	1,16%
b) Ácido caprílico ( $C_8$ ) .....	25,45%
c) Ácido cáprico ( $C_{10}$ ) .....	17,14%
d) Ácido láurico ( $C_{12}$ ) .....	56,25%

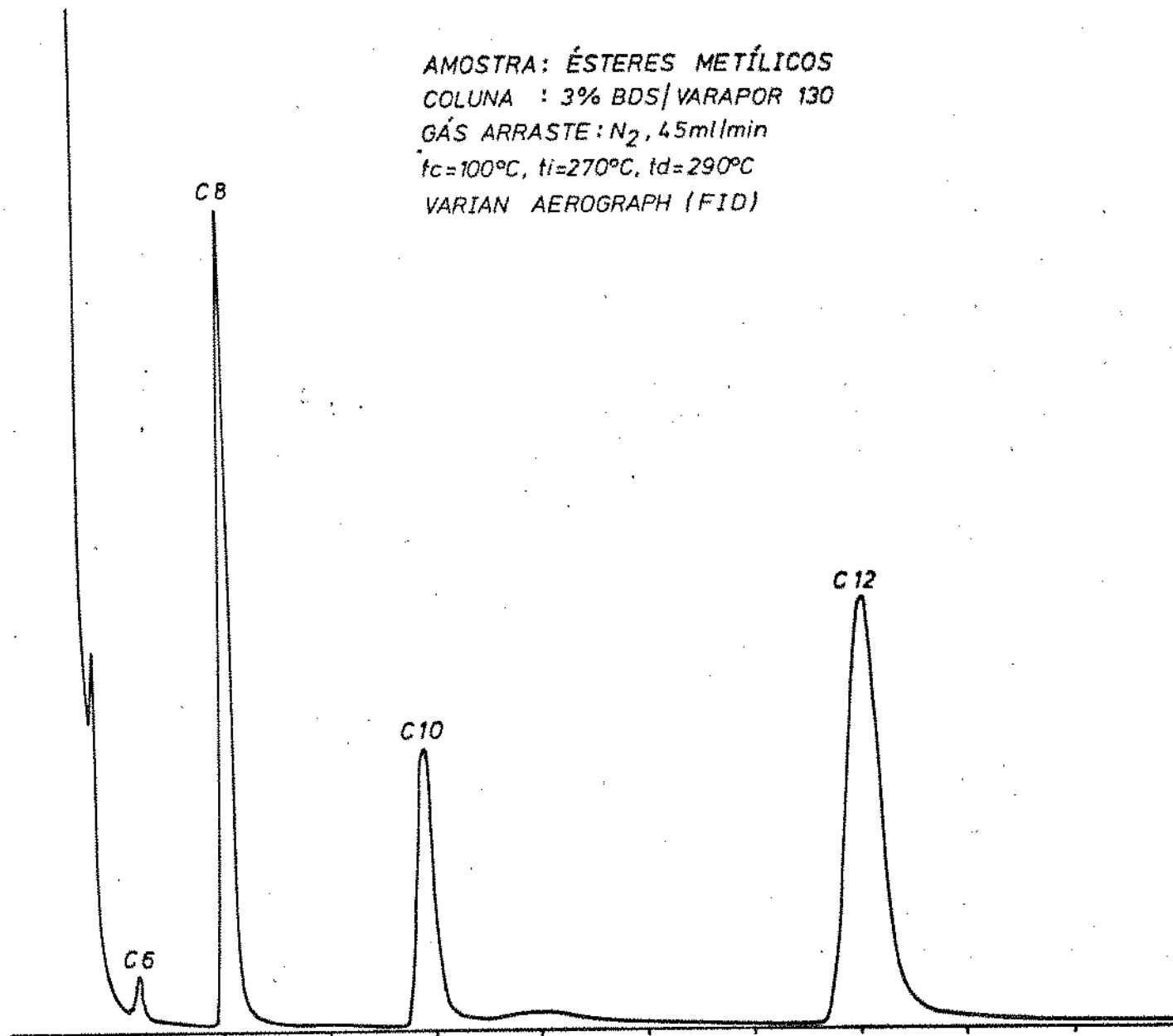


Fig.7 Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do TCM obtido na planta piloto

### 3. Obtenção de TCM a partir de óleo de babaçu (em laboratório)

#### 3.1. Características do óleo bruto de babaçu

a) Matéria insaponificável .....	0,62%
b) Ácidos graxos livres (como oleico) .....	4,63%
c) Índice de saponificação .....	247,19
d) Peso molecular médio dos ácidos graxos componentes (calculado do índice de sa ponificação) .....	214,28

#### 3.2. Saponificação

##### 3.2.1. Balanço de massa

TABELA 15 - Saponificação do óleo de babaçu em autoclave a 133°C.

Material	Pesos (g)		
	Entrada	Saída	Remanescente
Óleo de babaçu	1000	-	-
Hidróxido de cálcio	200	-	-
Água	500	175	-
Sabões de cálcio úmidos	-	-	1525

##### 3.2.2. Duração da etapa

- Tempo de autoclavagem ..... 2 horas

##### 3.2.3. Eficiência da saponificação

a) Índice de neutralização dos ácidos

graxos obtidos por acidulação dos sabões de cálcio .....	249,34
b) Índice de neutralização dos ácidos graxos obtidos por acidulação dos sabões de cálcio exaustivamente sa ponificados com KOH alcoólico .....	248,49
c) Eficiência do processo .....	100%

### 3.3. Recuperação do glicerol

a) Quantidade de água glicerínica obtida .....	837,5 g
b) Concentração da água glicerínica (cal culada) .....	13,6%
c) Quantidade de glicerina recuperada .....	114,0 g
d) Quantidade teórica de glicerina .....	129,5 g
e) Rendimento do processo .....	88,0%

### 3.4. Recuperação dos ácidos graxos do óleo de babaçu

a) Quantidade teórica de ácidos graxos .....	940/1000 g
b) Quantidade recuperada .....	895/1000 g
c) Rendimento do processo .....	95%

#### 3.4.1. Composição dos ácidos graxos do óleo de babaçu, por cromatografia (Figura 8)

a) Ácido capróico (6:0) .....	traços
b) Ácido caprílico (8:0) .....	5,75%
c) Ácido cáprico (10:0) .....	5,12%
d) Ácido láurico (12:0) .....	45,78%



e) Ácido mirístico (14:0) .....	16,40%
f) Ácido palmítico (16:0) .....	8,80%
g) Ácido esteárico (18:0) .....	4,69%
h) Ácido oleico (18:1) .....	13,45%
i) Ácido linoleico (18:2) .....	traços

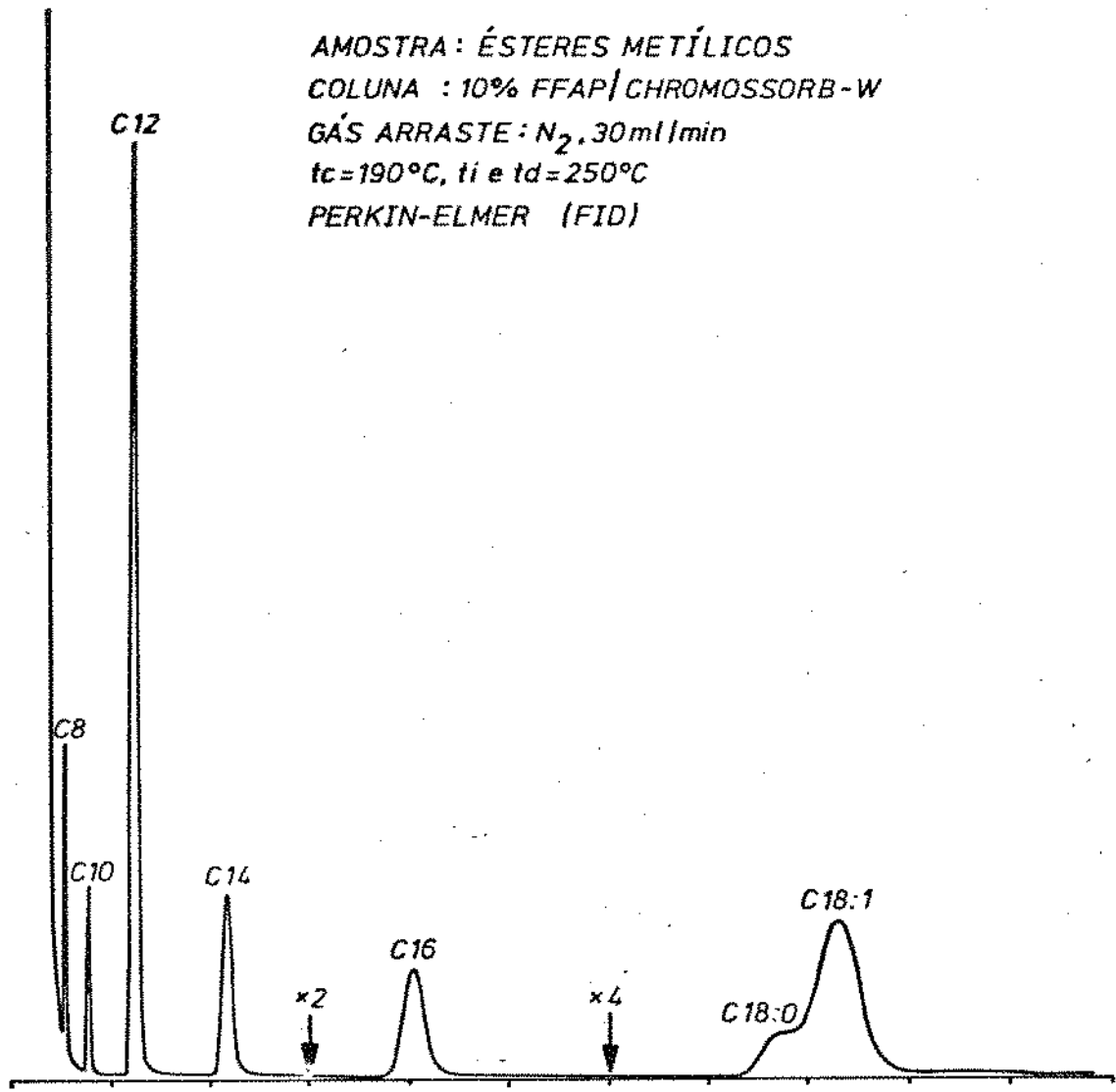


Fig.8 Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de babaçu.

### 3.5. Fracionamento dos ácidos graxos

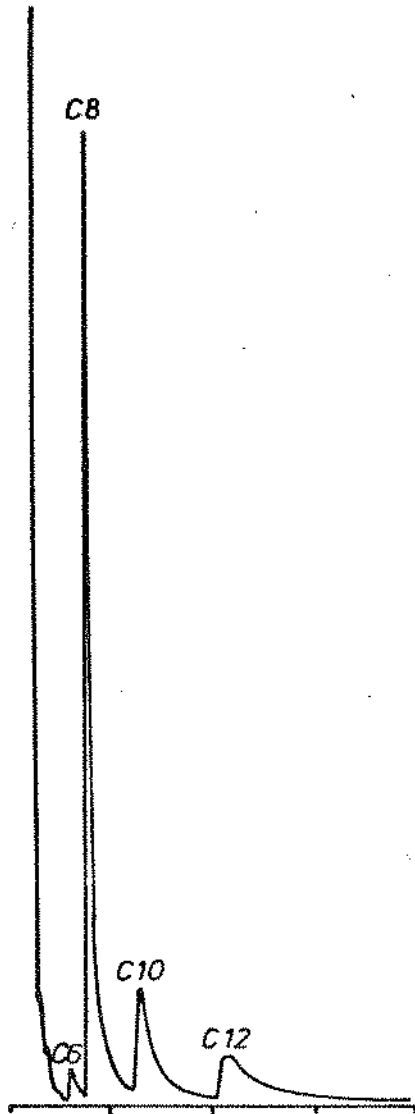
- a) Quantidade de ácidos graxos submetida ao processo de destilação ..... 400 g
- b) Quantidade de "fração leve" destilada na temperatura de 180°C e pressão absoluta de 50 torr ..... 32,1 g
- c) Rendimento do processo ..... 8,0%

#### 3.5.1. Características da "fração leve" obtida

- a) Índice de neutralização ..... 361,91
- b) Peso molecular médio (calculado) .... 155,01
- c) Composição por cromatografia (Figura 9)
  - Ácido caprônico (6:0) ..... 2,04%
  - Ácido caprílico (8:0) ..... 71,60%
  - Ácido cáprico (10:0) ..... 15,34%
  - Ácido láurico (12:0) ..... 11,01%

a)

AMOSTRA: ÁC. GRAXOS (fração leve)  
COLUNA: 10% FFAP/CHROMOSSORB-W  
GÁS ARRASTE: N<sub>2</sub>, 30 ml/min  
tc=240°C, ti e td=300°C  
PERKIN-ELMER (FID)



b)

AMOSTRA: ÁC. GRAXOS C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> (padrões)  
COLUNA: 10% FFAP/CHROMOSSORB-W  
GÁS ARRASTE: N<sub>2</sub>, 30 ml/min  
tc=240°C, ti e td=300°C  
PERKIN-ELMER (FID)

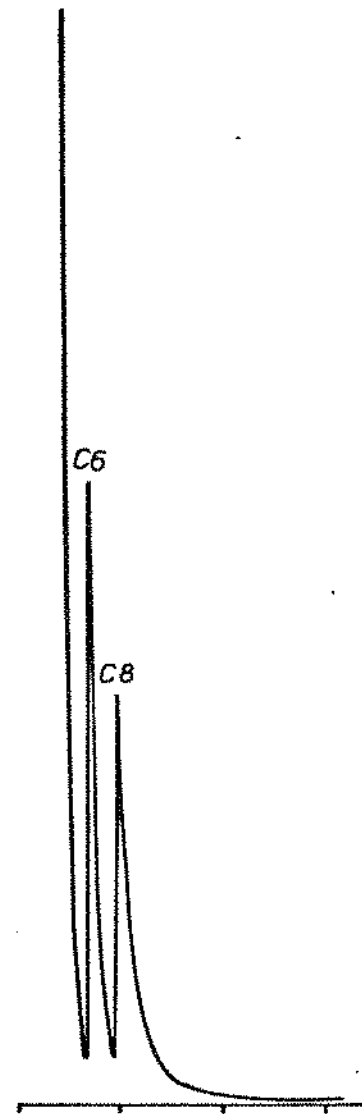


Fig.9 Cromatograma da fração leve obtida por destilação fracionada dos ácidos graxos de óleo de babaçu.

3.6. Características de uma nova fração, com baixo teor de ácido láurico, obtida por refracionamento dos ácidos graxos definidos em IV - 3.5.1. a 150°C e 50 torr

a) Índice de neutralização .....	376,57
b) Peso molecular médio (calculado) .....	148,98
c) Composição por cromatografia	
- Ácido caprótico (6:0) .....	2,6%
- Ácido caprílico (8:0) .....	90,9%
- Ácido cáprico (10:0) .....	5,4%
- Ácido láurico (12:0) .....	1,1%

3.7. Reesterificação não-catalisada, procedida com a mistura ácida definida em IV - 3.6., a 140-180°C e 120 torr

a) Peso do glicerol (96%) .....	21,44 g
b) Peso equivalente dos ácidos graxos ( $\overline{PM} = 148,98$ ) .....	100,00 g
c) Peso efetivo dos ácidos graxos (20% de excesso) .....	120,00 g
d) Peso equivalente de água de reação .....	12,08 g
e) Volume de água de reação recolhida até a interrupção do processo .....	11,0 ml
f) Duração do processo .....	8 horas

3.8. Características do TCM cru

a) Índice de acidez	86,27
b) Índice de hidroxila .....	10,57 mg KOH/g
c) Glicerol livre .....	traços

### 3.8.1. Composição do TCM cru

a) Ácidos graxos livres .....	22,91%
b) Monoacilgliceróis .....	0,89%
c) Diacilgliceróis .....	3,85%
d) Triacilgliceróis .....	72,35%

### 3.9. Refinação a vapor sob vácuo, a 180°C e 13 torr

- Duração do processo ..... 3,5 horas

### 3.10. Características do TCM acabado

a) Índice de saponificação .....	353,56
b) Matéria insaponificável .....	0,20%
c) Índice de iôdo .....	0,12
d) Índice de acidez .....	3,10 meq/1000 g
e) Índice de acidez .....	0,26
f) Índice de hidroxila .....	10,36 mg KOH/g
g) Cor Lovibond (cubeta de 133,35mm)	15 A - 1,5 V
h) Viscosidade (37°C) .....	13,16 centistokes

#### 3.10.1. Composição do TCM acabado

a) Ácidos graxos livres .....	0,07%
b) Monoacilgliceróis .....	0,04%
c) Diacilgliceróis .....	6,41%
d) Triacilgliceróis .....	93,48%

#### 3.10.2. Composição dos ácidos graxos, do TCM acabado por cromatografia (Figura 10)

- Ácido caprício (6:0) ..... 1,9%

- Ácido caprílico (8:0) .....	93,9%
- Ácido cáprico (10:0) .....	4,3%
- Ácido láurico (12:0) .....	-

AMOSTRA: ÉSTERES METÍLICOS  
COLUNA : 5% DEGS/CHROMOSSORB-W  
GÁS ARRASTE: N<sub>2</sub>, 30 ml/min  
t<sub>c</sub> = 100°C, t<sub>i</sub> e t<sub>d</sub> = 250°C  
PERKIN-ELMER (FID)

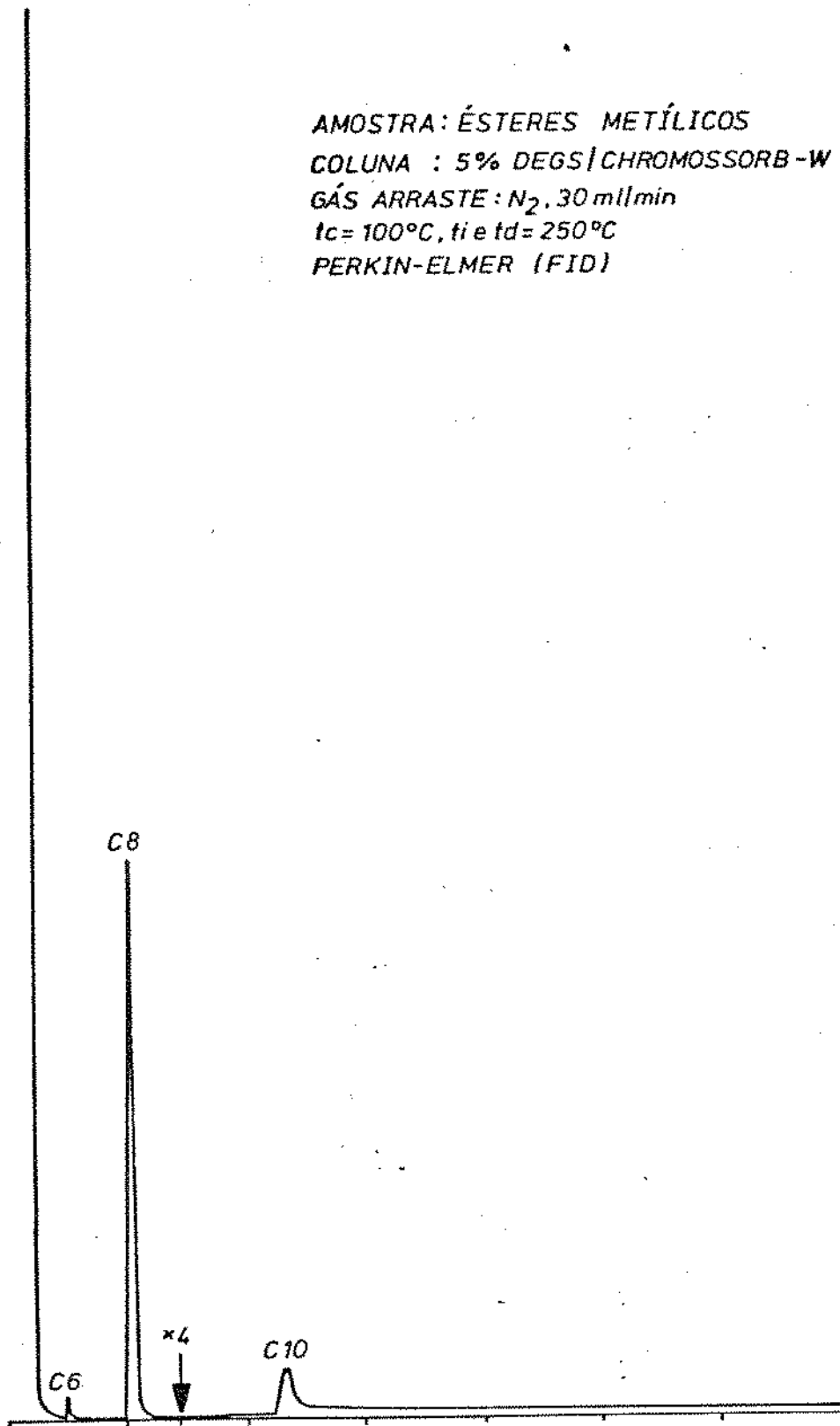


Fig. 10 Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos do TCM obtido no laboratório



#### 4. Estimação de gordura fecal

4.1. Comparação de resultados obtidos pelo método de VAN de KAMER et al (3) com os logrados pelo método modificado exposto em III - 2.5.

4.1.1. Características dos óleos utilizados nos ensaios (sistemas-modelo) (\*)

a) Óleo de milho (TCL)

- Índice de saponificação .....	196,23
- Peso molecular médio dos ácidos graxos .....	273,22
- Composição porcentual em ácidos graxos .....	95,57%

b) Óleo Captex (TCM)

- Índice de saponificação .....	340,58
- Peso molecular médio dos ácidos graxos .....	152,05
- Composição porcentual em ácidos graxos .....	92,31%

(\*) Esses óleos foram utilizados para testar a recuperação de TCL e de TCM através dos métodos de VAN de KAMER et al e modificado.

#### 4.1.2. Eficiência de recuperação

TABELA 16 - Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras de 0,5000 g de TCM e TCL.

Determinações	Óleo de milho (TCL)		Óleo Captex (TCM)	
	método		método	
	de KAMER	modificado	de KAMER	modificado
meq de AG/g de óleo	2,96	3,34	3,34	5,97
Lipídeos totais (%)	-	96,15	-	93,39
Matéria insaponificável (%)	-	2,17	-	0,32
Ácidos graxos (%)	87,43	93,98	98,65	93,07
AG recuperação (%)	91,48	98,33	106,88	100,82

TABELA 17 - Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras de 5,00 g de fezes normais.

Determinações	Método de Van de Kamer	Método modificado
meq de AG/g de amostra	0,095	0,117
Lipídeos totais (%)	-	4,53
Matéria insaponificável (%)	-	1,31
Ácidos graxos (%)	2,81	3,22

4.1.3. Influência do material fecal sobre a recuperação

TABELA 18 - Comparação entre os métodos de Van de Kamer e modificado usando amostras constituídas de 0,5000 g de TCM ou de TCL adicionados a 5,00 g de fezes normais.

Determinações sobre o óleo adicionado	Óleo adicionado			
	Óleo de milho		Óleo Captex (TCM)	
	de KAMER	modificado	de KAMER	modificado
meq de AG/g de óleo	2,90	3,44	3,46	5,95
Ácidos graxos (%)	85,65	92,88	101,90	93,42
AG recuperação (%)	89,62	97,19	110,39	101,20

4.2. Resultados comparativos dos níveis de ácidos graxos fecais, antes e depois da administração de TCM (obtido na planta piloto) a pacientes com síndrome de má absorção de gorduras, de diferentes etiologias.

TABELA 19 - Porcentagem de ácidos graxos em fezes de pacientes antes e depois da administração de TCM (a).

Paciente	Teor de TCM na gordura dietária administrada (%)	Ácidos graxos fecais (g de AG/100 g de fezes) (b)	Desvio padrão (3 repetições)
1	0	8,01	0,40
1	73	3,88	0,15
2	0	11,71	0,22
2	72	10,66	0,19
3	0	6,63	0,20
3	100	1,39	0,18
4	0	6,26	0,21
4	100	1,31	0,15
5 (c)	0	8,30	0,21
5 (d)	75	6,70	0,16

(a) Fezes recolhidas durante 3 dias consecutivos, antes e depois de manutenção mínima de 10 dias de dieta especial.

(b) Determinações feitas pelo método proposto.

(c) Paciente não internado, sob medicação de pancreatina.

(d) Paciente não internado, sem medicação de pancreatina.

## V. DISCUSSÃO

### 1. Preparação de TCM a partir de ácidos graxos comerciais

#### 1.1. Considerações preliminares

Através de prévio levantamento das quantidades de TCM requeridas em ensaios de longa duração com pacientes e por outros experimentos paralelos, conduzidos por médicos e pesquisadores interessados no desempenho desse óleo sintético como substituto da gordura dietária comum, ficou evidenciada a necessidade de ser produzida a quantidade inicial de 150 kg do produto. Isso, naturalmente, descartou a possibilidade de sua obtenção em escala laboratorial.

Foi constatado, também, que o "conjunto evaporador a vácuo", instalado na planta piloto da FEAA-UNICAMP, poderia servir, depois de convenientemente adaptado (III - 1.2.), ao propósito de produzir cargas de 150 kg do óleo TCM.

A matéria prima - fração leve de ácidos graxos de óleo de babaçu destilados, procedente de uma indústria da região de Campinas, SP - a única disponível na oportunidade, apesar de possuir elevado teor de ácido láurico (IV - 2.5.3.), foi considerada satisfatória para fins de estudo das operações de reesterificação e de acabamento do produto, visto que as suas características de esterificabilidade, solubilidade e volatibilidade não apresentam diferenças significativas quando confrontadas com as

de uma fração, mais favorável, isenta de  $C_{12}$ .

Do ponto de vista fisiológico, foi levado em conta que a presença de ácido láurico, em tal nível, poderia, no máximo, impedir que os altos coeficientes de absorção, como os alcançados pelos triésteres de  $C_8$  e  $C_{10}$ , fossem atingidos, sem outros inconvenientes para os pacientes e para a validade dos ensaios.

Realmente, não há especificações rígidas para a matéria prima de produção de TCM, a não ser a indicação sugerida na Tabela 3. A legislação francesa pertinente (50) define TCM como formado de ácidos graxos com 8, 10 e 12 átomos de carbono, sem referência a proporções.

As condições de trabalho oferecidas pelo aparelho "evaporador a vácuo", ou seja, temperatura máxima de  $145^{\circ}\text{C}$  e pressão absoluta de 120 torr, bem como as peculiaridades da mistura de ácidos graxos utilizada no processo impuseram a necessidade de um metuculoso estudo cinético da reesterificação sob tais condições. Para tanto foram realizados ensaios de laboratório visando a estabelecer tempo de reação, proporções de reagentes e catalisador. Além disso, foram otimizadas as condições para a neutralização do produto cru, com vistas às perdas de refinação.

## 1.2. Ensaio de laboratório

Uma série de esterificações foi conduzida na temperatura de  $145 \pm 1^{\circ}\text{C}$  e pressão absoluta de 120 torr. A constata-

ção de que a água de reação pode ser condensada e quantitativa - mente recolhida, quando o sistema reagente está sob vácuo da magnitude usada nos experimentos, serviu de base para o proposto método de acompanhamento do progresso da reação. Tal acompanhamento, como descrito em III - 3.1., é feito pela leitura direta do volume de água coletada, através do qual, a acidez no produto, a cada tempo, pode ser calculada por estequiometria. A medida da acidez, por titulação, no final do experimento, estabelece a precisão do método.

O método proposto é aplicável aos casos de esterificações, com reagentes pouco voláteis, como no caso das reesterificações estudadas, e sob temperaturas inferiores ao ponto de ebulição dos reagentes na pressão indicada. Essa precaução visa a impedir que parte dos reagentes se afaste do meio de reação, por destilação, e seja recolhida juntamente com a água.

Nos métodos tradicionais de medidas cinéticas de esterificações o progresso da reação é avaliado por meio da estimativa da acidez, por titulação, em amostras periodicamente retiradas. Isso implica na inconveniente quebra do vácuo, com concomitante introdução de gás hidrogênio no sistema a cada amostragem e acarreta erros experimentais, principalmente nos primeiros tempos da reação quando o meio reagente ainda não se apresenta completamente homogêneo, como ocorre no método usado por FEUGE et al (44).

No caso de ácidos mais voláteis, como  $C_6$ ,  $C_8$  e

C<sub>10</sub> usados na obtenção de TCM, a pressão de 20 torr, frequente - mente mencionada, mesmo na temperatura de 145°C, produziria perdas de reagente por destilação o que, naturalmente, falsearia os resultados. Foi esta a razão que levou HARTMAN (45) a realizar esterificações encerrando diminutas quantidades de reagente, sob atmosfera de nitrogênio, em pequenos tubos selados.

No estudo cinético da reação não-catalisada os valores calculados da acidez foram indicados por "c", expressos em moles/100 g, e utilizados nas representações gráficas de variação, com o tempo, do logaritmo natural de "c" e da recíproca de "c" (Figura 3). Como o gráfico logarítmico é curvo e o recíproco é linear foi possível concluir que a reação em estudo possui uma equação de velocidade de segunda ordem. A constante de velocidade "K" pôde, então, ser calculada a partir da inclinação da linha gráfica, uma vez que a equação geral da reta é:

$$1/c = 1/c_0 + Kt$$

Os resultados da Tabela 5 são coerentes com os relatados nas publicações sobre ensaios similares (44,45), respeitadas as peculiaridades das condições do experimento e da composição da mistura ácida empregada.

As medidas efetuadas no tempo prolongado (até 840 minutos) forneceram indicação de que o modelo cinético é extrapolável. Isso permitiu especular que, nas citadas condições, o tempo para completar a esterificação seria de 55,4 horas.



Os dois estágios da reação de reesterificação não catalisada, definidos pelos valores iniciais e finais de "K", citados por FEUGE et al (44) e por HARTMAN (45) não foram evidenciados. Isso decorre da temperatura relativamente baixa de reação. Com efeito, nas reesterificações de glicerol com ácidos graxos de óleo de amendoim, conduzidas a diferentes temperaturas, e relatadas por FEUGE et al (44), observa-se que os valores de "K", iniciais e finais, tornam-se cada vez mais próximos na medida em que a temperatura de reação é mais baixa.

Os ensaios envolvendo reesterificações catalisadas visaram a seleção do catalisador mais conveniente para reduzir a duração do processo.

O critério de escolha dos catalisadores examinados foi o seguinte: o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , por ter sido apontado como o mais eficiente nas esterificações levadas a cabo por FEUGE et al (44); o zinco em pó, porque foi indicado no trabalho de BABAYAN (18) sobre preparação de TCM, e o ácido fosfórico por ser um ácido relativamente forte, muito fixo, comparativamente barato e que não traz os inconvenientes de toxidez.

Outros catalisadores, tais como ácido p-tolueno sulfônico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, etc., foram experimentados em ensaios preliminares sendo, contudo, descartados devido a efeitos residuais indesejáveis ou por causarem escurecimento do produto.

As curvas gráficas (Figura 4) construídas com os

dados da Tabela 6, indicam que as reações catalisadas por  $H_3PO_4$  e por  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  progridem em dois estágios, caracterizados por diferentes valores da constante de velocidade, enquanto que o mesmo não se verifica no caso do Zn.

FEUGE et al (44) salientaram que o cloreto de estanho imprime uma ordem cinética mais complexa à reação de esterificação. Esse fato não foi confirmado no presente trabalho, possivelmente em decorrência das condições peculiares da reação estudada.

O ácido fosfórico mostrou-se catalisador mais eficaz do que o zinco durante o decurso do ensaio, porém, assumindo-se que, em ambos os casos, os modelos cinéticos são extrapoláveis, pode-se prever uma inversão dessa tendência em tempo prolongado. Como uma tentativa de explicação, pode-se supor que parte do ácido fosfórico esterifique uma hidroxila do glicérol, produzindo ácidos fosfatídico ou glicerofosfórico, com perda parcial de sua força ácida. A presença de fósforo no produto acabado, depois da neutralização e de sucessivas lavagens, parece indicar a existência de ácido fosfórico ligado às moléculas de glicerídeos, o que reforça tal argumento.

Levando-se em conta o desempenho, o custo e a atoxidez do ácido fosfórico, esta substância foi selecionada como o catalisador adequado, na proporção de 0,5% sobre a quantidade de ácidos graxos, para a reesterificação em escala piloto.

Para testar a generalidade do proposto método de

acompanhamento da reação, foi feita a esterificação de glicerol com quantidade equivalente de ácidos graxos provenientes de óleo de amendoim, na temperatura de 166°C e pressão de 120 torr, e os resultados foram confrontados com os relatados por FEUGE et al (44), logrados com reagentes similares, na mesma temperatura e a pressão de 20 torr. Os resultados da Tabela 11, graficamente expostos na Figura 6, exibem o acentuado paralelismo dos métodos examinados, no segundo estágio da reação. A influência da pressão, apesar de sabidamente pequena, pode explicar a não perfeita coincidência das linhas gráficas nesse estágio. A divergência encontrada no primeiro estágio do processo foi motivada pelas diferenças no tempo de aquecimento que, em cada caso, conduziu o sistema à temperatura de reação.

Um excesso de 10% de ácidos graxos foi utilizado nas preparações de TCM ensaiadas, com vistas a minimizar a presença de monoacilgliceróis no produto cru. Tal glicerídeo além de exercer influência nas perdas de refinação, pela formação de emulsões, imprime ao produto um indesejável sabor amargo. Um excesso ainda maior de ácidos, apesar de favorecer o completamento da esterificação, traria como desvantagem consumo desnecessário de valiosa matéria-prima, pela formação de elevada quantidade de sabões, durante a neutralização, com conseqüente aumento no índice de perdas.

Ensaio sobre as condições de neutralização indicaram que o processo é muito suscetível à formação de emulsões

de difícil resolução. Foi constatado, também, que a acidez do produto cru deve situar-se abaixo de 10% para minimizar tal inconveniência. A adição de glicerol à solução de soda cáustica neutralizante, conforme descrito por LIEBSCHER (79), exerce ação favorável na separação dos sabões, reduzindo as perdas de refinação.

A desodorização, embora sob as condições desfavoráveis de temperatura e vácuo, conduz a um produto razoavelmente satisfatório.

### 1.3. Caracterização do TCM obtido na planta piloto

A reesterificação dos ácidos graxos de cadeia média comerciais e o processamento subsequente seguiram como exposto em III - 3.2., produzindo os resultados expressos em IV - 2.

O peso inicial do produto cru, com acidez de 9%, e o peso de TCM neutralizado foram utilizados na determinação dos índices de rendimento do processo, indicados em IV - 2.3.4. O fator de perda encontrado, 1,5, que é um índice de elevada eficiência nos processos descontínuos de refino de óleos comestíveis comuns, foi considerado altamente satisfatório, principalmente quando levadas em conta a acidez inicial e as características especiais do produto.

A etapa de desodorização foi procedida conforme o estabelecido em III - 3.2.4. e proporcionou sensível melhoria às características de odor e sabor do produto.

A filtração, como se indica em III - 3.2.5., foi procedida no final do processo, no momento da descarga do aparelho, com a finalidade de remover eventual sujidade sólida proveniente do próprio aparelho. A falta de um filtro prensa afastou a possibilidade de se proceder o branqueamento do produto e, conseqüentemente, de se obter TCM de cor equivalente à dos similares importados. Dadas, porém, as finalidades experimentais do produto, tal fato não foi considerado relevante.

Uma série de ensaios analíticos foi efetuada em amostras do produto acabado visando a estabelecer suas características e composição. Os resultados estão relatados em IV - 2.5.

Os dados composicionais (IV - 2.5.2.) foram deduzidos através dos teores de monoacilgliceróis totais e dos índices de acidez e de hidroxila.

Devido a sua adversa influência sobre o sabor do produto, como observaram WIESKE e MENZ (49), o nível de monoacilgliceróis (0,84%) foi considerado elevado. Porém, como a maior parte foi, sem dúvida, constituída de monolaurato, cujo sabor é mais brando do que os monoacilgliceróis de  $C_8$  e  $C_{10}$ , a qualidade do produto final não foi tão afetada.

Nos processos de digestão de gorduras os diacilgliceróis deveriam ser mais favorecidos do que os triacilgliceróis de equivalentes resíduos ácidos. Assim, o elevado teor de diacilgliceróis totais no produto, 29,62%, foi entendido como um

aspecto favorável, capaz de exercer alguma compensação à discutida presença do ácido láurico no óleo TCM produzido.

## 2. Obtenção de TCM a partir de óleo de babaçu

A metodologia utilizada na produção de TCM na planta piloto foi governada, em seus aspectos básicos, pelos recursos disponíveis e, portanto, não representa uma proposta de processo para ser levado à escala industrial.

O seguinte estudo, inteiramente desenvolvido em laboratório, tem o escopo de estabelecer uma linha vertical de transformação do óleo de babaçu em TCM, através de procedimentos relativamente simples e pouco exigentes em equipamentos, que pode ser integral ou setorialmente aproveitada na obtenção industrial desse óleo sintético.

O desdobramento do óleo de babaçu em glicerol e ácidos graxos, a reesterificação não-catalisada e a refinação a vapor, aqui estudados, seguem procedimentos pouco comuns mas que se recomendam pela eficiência, simplicidade e economia.

A saponificação da matéria prima, como indicado em III - 3.3.2.1., foi conduzida segundo uma modificação do antigo método de obtenção de sabões de cálcio descrito por KREBITZ (23). Tal modificação consiste em proceder a reação em autoclave, na temperatura de  $133^{\circ}\text{C}$ , e não sob as condições ambiente como prevê o método original. Isso diminui de 24 para 2 horas a duração do processo.

A eficiência do processo de saponificação sob as condições examinadas foi avaliada pelo confronto do índice de neutralização dos ácidos graxos liberados, por acidulação, de duas amostras dos sabões de cálcio obtido, uma das quais foi submetida a exaustiva saponificação com hidróxido de potássio alcoólico. Como essas análises revelaram resultados praticamente idênticos (IV - 3.2.3.) pôde-se concluir que o processo conduz a uma saponificação completa.

A escolha do hidróxido de cálcio, no lugar da usual soda cáustica, teve em vista prevenir, na etapa subsequente, a indesejável presença de sais solúveis na água glicerínica, o que torna mais complexa a recuperação do glicerol. Para reduzir o custo do processo, o hidróxido de cálcio poderá ser substituído por cal comercial.

Os sabões de cálcio saem da autoclave na forma de um bloco sólido, com cerca de 20% de umidade, calculada por balanço de massa (IV - 3.2.1.), impregnado do glicerol. Esse "bloco" pode ser reduzido a pequenos pedaços ou mesmo pulverizado com relativa facilidade.

Segundo ficou indicado em III - 3.3.2.2., o glicerol foi extraído fazendo-se uma suspensão dos sabões em água quente, a qual é, a seguir, filtrada a vácuo. A quantidade de água utilizada nesse procedimento foi controlada, tendo sido usados pesos iguais de sabões e água, para não resultar uma solução de glicerina muito diluída, o que onera o processo de concentração.

A concentração de 13,6% de glicerol obtida nas condições examinadas (IV - 3.3.) foi considerada satisfatória, visto que se situa na faixa de concentração da chamada "água doce" dos processos industriais.

O emprego de água quente na extração do glicerol teve em vista dupla finalidade: reduzir a solubilidade do hidróxido de cálcio e facilitar a desagregação das partículas de sabões de cálcio. Com efeito, a solução glicerínosa, assim obtida, apresenta-se saturada com hidróxido de cálcio proveniente do excesso empregado na saponificação. A concentração de íons  $\text{Ca}^{++}$  nesta solução é drasticamente reduzida de 0,09 para 0,0005% por precipitação com carbonato de amônio, segundo o descrito em III - 3.3.2.2.

O rendimento de 88% na recuperação do glicerol (IV - 3.3.) proporciona um considerável excesso do glicerol necessário ao prosseguimento do processo de obtenção de TCM, gerando, desta forma, um subproduto.

Os ácidos graxos, por outro lado, foram recuperados por acidulação dos sabões de cálcio com HCl, de acordo com o exposto em III - 3.3.2.3. Alternativamente, esta acidulação pode ser realizada, com a mesma eficiência, usando-se ácido sulfúrico comercial de menor custo.

A composição dos ácidos graxos recuperados, indicada em IV - 3.4.1., revela a presença de 5,75% de ácido caprílico ( $\text{C}_8$ ) e 5,12% de ácido cáprico ( $\text{C}_{10}$ ), os mais convenientes



para a obtenção de TCM. Como apenas 10% dos ácidos recuperados são aproveitados na obtenção do produto final, o restante constitui um produto paralelo de significativo valor comercial.

No fracionamento dos ácidos graxos, conduzido como descrito em III - 3.3.2.4., foram estabelecidas condições de temperatura e pressão ( $180^{\circ}\text{C}$  e 50 torr), deduzidas pelos dados relatados por SINGLETON (32), que permitissem a destilação dos ácidos  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ , separando-se, desta forma, os ácidos mais baixos dos superiores. A composição da fração leve, obtida por cromatografia (IV - 3.5.1.), revelou, contudo, a presença de 11,01% de ácido láurico ( $\text{C}_{12}$ ) arrastado no processo.

A obtenção de uma fração leve, livre de ácido láurico, requereu uma re-destilação da mistura ácida anterior, a qual foi procedida a  $150^{\circ}\text{C}$ , sob a mesma pressão.

A nova fração, cuja composição está indicada em IV - 3.6., apresentou-se praticamente isenta de  $\text{C}_{12}$  e foi utilizada nos passos subsequentes de obtenção de TCM.

A reesterificação desta nova fração, de acordo com o exposto em III - 3.3.2.5., foi conduzida sob pressão absoluta de 120 torr, para possibilitar o recolhimento quantitativo da água de reação no tubo Dean-Stark, e temperatura crescente até  $180^{\circ}\text{C}$ . Esta condição aumentou consideravelmente a velocidade de reação permitindo que esta etapa do processo se completasse - em 8 horas.

Como esta reesterificação se efetiva em tempo relativamente curto, o uso de catalisador se afigura dispensável. Isso acarreta a vantagem de se obter o produto acabado apenas por refinação a vapor do produto cru, excluindo a etapa de remoção do catalisador introduzido.

Um excesso de 20% de ácidos graxos pôde ser utilizado para propiciar mais intensa esterificação e, assim, minimizar a formação de monoacilgliceróis, pois todo o excesso é recuperado, sem perdas, na etapa subsequente de refinação a vapor.

A composição do produto *cru*, como se indica em IV - 3.8.1., revela a presença de 0,89 e 3,85% de mono- e diacilgliceróis, respectivamente. Confrontando esta, com a composição do TCM *acabado* na planta piloto (0,84 e 29,62% dos respectivos glicerídeos) pode-se inferir que a reesterificação nas condições ora examinadas procedeu de forma muito mais completa.

Na refinação com vapor, conduzida como o exposto em III - 3.3.2.6., tira-se proveito dos pontos de ebulição relativamente baixos dos ácidos graxos livres no produto cru para proceder a sua desacidificação por destilação.

A proporção, em peso, de vapor d'água e ácidos graxos foi estimada, nos experimentos realizados, em torno de 1:1 à pressão absoluta de 13 torr. Nestas condições, de acordo com os dados compilados por SINGLETON (32), o ácido cáprico destila na temperatura aproximada de 140°C. Isso é uma indica-ção de que os ácidos presentes no produto cru podem ser facil-

mente removidos pelo referido processo de refinação a vapor. Realmente, os dados experimentais confirmam que, por efeito dessa refinação, a acidez baixou de 22,9 para 0,07% no produto acabado.

Esse processo de refinação pode conduzir diretamente a um produto acabado, tornando desnecessárias as usuais etapas de neutralização, lavagem e desodorização. Com respeito aos ácidos destilados, a refinação a vapor possibilita o aproveitamento destes numa próxima carga, com quase total eliminação das "perdas de refinação".

Na eventualidade de se obter um produto com acidez superior a 0,1% ou para atender especificações de acidez e ou de monoacilgliceróis será necessária uma leve neutralização, seguida de lavagem e de breve desodorização. Neste caso, contudo, os problemas de formação de emulsões, de separação de sabões e de perdas estarão grandemente minimizados.

### 3. Controle da absorção da gordura dietária

O estudo da absorção da gordura ingerida requer a determinação do seu conteúdo nas fezes. No caso de pessoas que recebem TCM como substituto da gordura dietária comum, o método de VAN de KAMER et al (3) fornece resultados cuja validade foi questionada por SAUNDERS (4) e por outros autores.

Os dois aspectos mais salientes da inadequação do citado método situam-se na etapa de extração e na estimativa titulométrica preconizadas pelo procedimento. Além disso, num minu-

cioso estudo feito por BRADDOCK et al (60) ficou evidente que a etapa de saponificação é afetada pela presença de água. Salienta-se, aqui, que no procedimento de VAN de KAMER et al (3) o meio de saponificação contém cerca de 25% de água, m/m.

Em consequência dessas objeções foram publicados vários trabalhos que introduzem modificações para superar os erros resultantes da incompleta saponificação e da parcial solubilidade dos ácidos graxos  $C_6 - C_{10}$  em etanol aquoso tal como ocorre no meio de extração. Adicionalmente, a incerteza quanto ao peso molecular médio dos ácidos graxos fecais, no caso de uso de TCM, conduziu a uma série de métodos gravimétricos e colorimétricos para eliminar o erro resultante da aplicação do peso molecular 284 (ácido esteárico) proposto por VAN de KAMER et al (3).

O exame desses métodos revelou uma série de inconsistências, algumas das quais são discutidas a seguir.

Os postulados de BRADDOCK et al (60) a respeito da incompleta saponificação e da extração das gorduras fecais foram confirmados no presente trabalho, embora os sistemas-modelo empregados por esses autores, para demonstrar os erros inerentes ao método questionado, não reflitam as suas reais condições. Adicionalmente, as modificações propostas pelos autores em questão são laboriosas e no caso de fezes normais, como citado na revisão bibliográfica, produziram resultados quatro vezes maiores do que os obtidos pelo procedimento original de VAN de KAMER et

al (3). Isso contraria a experiência acumulada através dos anos.

O método gravimétrico proposto por FRIEDNER e MOBERG (59), fundamentado na extração dos lipídeos fecais, seguida de evaporação do solvente, com lâmpada infravermelha, e pesagem do resíduo, não leva em conta a volatilidade dos ácidos graxos de cadeia média e, portanto, resulta em consideráveis perdas desses componentes.

O método colorimétrico de TOMASZEWSKI (63) que propõe a estimativa dos ácidos fecais pela reação com fosfovanilina, sem levar em conta que os ácidos saturados não dão coloração com este reagente, não determina os ácidos graxos provenientes de TCM terapêuticamente administrado.

Estas e outras deficiências estimularam o desenvolvimento de uma nova modificação para mais realisticamente avaliar a absorção do TCM introduzido na dieta.

No método proposto, a completa saponificação das gorduras fecais é efetuada, como exposto em III - 2.5., na presença de mínima quantidade de água, através de simultânea evaporação do etanol. A subsequente extração dos ácidos graxos, liberados por acidulação, é feita, então, de um meio aquoso livre de álcool, o que reduz ao mínimo a perda desses ácidos.

A titulação de uma alíquota do extrato em sistema unifásico, com NaOH etanólico, possibilita a determinação de miliequivalentes de ácidos graxos na amostra examinada. Acessoriamente, a presença de ácidos graxos então na forma de sabões, evi

ta a perda de ácidos mais voláteis durante a evaporação do solvente e permite a determinação gravimétrica dos lipídeos totais.

A extração da matéria insaponificável com acetona, cuja eficiência foi comprovada em experimentos preliminares, permite calcular a quantidade de ácidos graxos fecais.

Com base nos índices de miliequivalentes de ácidos graxos e do conteúdo destes na amostra é possível determinar, com razoável aproximação, o peso molecular médio dos ácidos fecais e, através deste, avaliar a absorção do TCM introduzido na dieta.

A eficiência do método modificado proposto, comparada com o procedimento original de VAN de KAMER é demonstrada nas Tabelas 16, 17 e 18.

Na Tabela 16 fica evidenciado que a recuperação dos ácidos graxos de óleo de milho alcançou 98% com o método modificado, enquanto que o procedimento de VAN de KAMER conduziu a 91%. Por outro lado, a recuperação dos ácidos graxos provenientes de TCM foi praticamente a teórica (100,82%) no método proposto, contra 106,88% obtido pelo método original. Ao mesmo tempo, a diferença entre os miliequivalentes de ácidos graxos por grama de amostra, obtida pelos dois métodos, comprova a incompleta extração desses ácidos sob as condições do procedimento de VAN de KAMER et al (3). A recuperação final, com o método original, ultrapassa a 100% devido ao fator excessivamente grande empregado pelos seus autores.

Com fezes normais o método de VAN de KAMER subestima a quantidade de ácidos graxos (Tabela 17) se comparado com o método proposto.

A adição de óleo de milho às fezes normais (Tabela 18) resulta, no método original, numa incompleta recuperação dos ácidos graxos adicionados enquanto que com adição de TCM a recuperação é excessiva, o que está em concordância com os resultados da Tabela 16. Com o método modificado, entretanto, a recuperação, em ambos os casos, é correta.

A reprodutividade do método proposto e, ao mesmo tempo, a eficiência da administração de TCM a pacientes com problemas de má absorção de gorduras é demonstrada pelos resultados da Tabela 19.

Apesar do método modificado ter sido desenvolvido para os casos de indivíduos sob dieta de TCM, sua aplicação poderá se estender aos casos de fezes normais e, principalmente, aos casos de esteatorréia onde o método padrão, devido a incompleta saponificação e extração, conduz a erros.

## VI. CONCLUSÕES

1. Os experimentos no laboratório e na planta piloto forneceram dados suficientes para possibilitar a produção de TCM em escala industrial e, assim, atender as necessidades dos pacientes que sofrem de má absorção de gorduras comuns bem como permitir outras aplicações terapêuticas.

2. O método de medir o progresso da reação de esterificação de glicerol com ácidos graxos, baseado na quantidade da água de reação acumulada, pode substituir, com vantagem, a periódica tomada de amostras para a determinação de ácidos graxos livres e, com adequadas modificações, pode ser empregado no processo industrial.

3. O TCM produzido na planta piloto, embora com elevado teor de ácido láurico, produziu resultados satisfatórios quando administrado a pacientes com problemas de absorção lipídica.

4. Em vista do recente desenvolvimento industrial na área de produção de ácidos graxos e seu fracionamento, existe a possibilidade de se produzir, no Brasil, TCM de características comparáveis às dos produtos estrangeiros.

5. O método de estimação de gordura fecal, desenvolvido no presente trabalho, eliminou os erros inerentes ao método padrão de VAN de KAMER et al (3) e, além de possibilitar a



correta avaliação do coeficiente de absorção lipídica, pode ser empregado na estimação de quantidades aproximadas de ácidos graxos, provenientes de TCM, na excreta. Adicionalmente, o método proposto não envolve muito mais tempo e trabalho do que o procedimento original, e é suficientemente simples para ser aplicado em laboratórios clínicos, com o emprego de vidraria e aparelhos usuais nesses laboratórios.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GREENBERGER, N.J. & SKILLMAN, T.G. 1969. Medium-chain tri-glycerides. *New Eng. J. Med.* 280: 1045-1058.
2. ISSELBACHER, K.J. 1966. Biochemical aspects of fat absorption. *Gastroenterology* 50: 78-82.
3. VAN de KAMER, J.H.; BOKKEL HUININK, H. ten & WEYERS, H.A. 1949. Rapid method for the determination of fat in feces. *J. Biol. Chem.* 177: 347-355.
4. SAUNDERS, D.R. 1967. Medium-chain triglycerides and Van de Kamer method. *Gastroenterology* 52: 135-136.
5. BABAYAN, V.K. 1974. Early history and preparation of MCT. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft, Suppl.* 17.
6. RAPER, H.S. 1913. Experiments bearing on the functions of the liver in the metabolism of fats. *J. Biol. Chem.* 14: 117-137.
7. BLOOM, B.; CHAIKOFF, I.L. & REINHARDT, W.O. 1951. Intestinal lymph as pathway for transport of absorbed fatty acids of different chain lengths. *Amer. J. Physiol.* 166: 451-455.
8. SENIOR, J.R. 1968. Introduction to triglyceride absorption.

In: Medium-Chain Triglycerides, p. 5. Ed. by J.R.Senior.  
University of Pennsylvania Press, Philadelphia.

9. HASHIM, S.A.; BERGEN, S.S.; KRELL, K. & VAN ITALLIE, T.B.  
1964. Intestinal absorption and mode of transport in portal vein of medium chain fatty acids. J. Clin. Invest. 43: 1238.
10. HASHIM, S.A.; KRELL, L.; MAO, P. & VAN ITALLIE, T.B. 1966.  
Portal venous transport of free pelargonic acid following intestinal instillation of tripelargonin. Nature 207: - 527.
11. GREENBERGER, N.J.; RODGERS, J.B. & ISSELBACHER, K.J. 1966.  
Absorption of medium and long chain triglycerides: factors influencing their hydrolysis and transport. J. Clin. Invest. 45: 217-227.
12. CLARK, S.B. & HOLT, P.R. 1968. Rate-limiting steps in steady-state intestinal absorption of trioctanoin-1-C<sup>14</sup>. J. Clin. Invest. 47: 612-623.
13. VAN ITALLIE, T.B. 1968. In: Medium-chain Triglycerides, p. 259. Ed. by J.R. Senior. University of Pennsylvania Press, Philadelphia.
14. PLAYOUST, M.R. & ISSELBACHER, K.J. 1964. Studies on intestinal absorption and intramucosal lipolysis of medium-chain triglyceride. J. Clin. Invest. 43: 878-885.

15. TANTIBHEDYANGKUL. P. & HASHIM, S.A. 1971. Clinical and physiologic aspects of medium-chain triglycerides: alleviation of steatorrhea in premature infants. Bull. N.Y. Acad. - Med. 47: 17-33.
16. HASHIM, S.A.; ARTEAGA, A. & VAN ITALLIE, T.B. 1960. Effect of saturated medium-chain triglyceride on serum-lipids in man. Lancet 1: 1105-1108.
17. SWERN, O. 1964. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3<sup>rd</sup> ed., p. 176-180. Interscience Publ. Inc. N.Y.
18. BABAYAN, V.K. 1968. Medium-chain triglycerides - their composition, preparation, and application. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 45: 23-25.
19. WILHELMS, C. 1964. Babaçu - Riqueza inexplorada. Trad. por Tamara, R., Ed. pela CACEX - Banco do Brasil S/A. e Instituto Nacional de Óleos.
20. Anuário Estatístico do Brasil, 1978. 39: 383. IBGE. RJ.
21. Anônimo, 1979. Ácidos graxos - Borra de soja e babaçu revolucionam o setor. Química & Derivados 159: 10-18.
22. MUCKERHEIDE, V.J. 1952. Fat splitting and distillation. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 29: 490-495.

23. KREBITZ, P. 1907. Manufacture of soaps. P. 858.295. In:  
Chem. Abs. 1: 2505 (1907).
24. MUELLER, H.H. & HOLT, E.K. 1948. Changes in composition of  
the fatty phase during the Twitchell splitting of co-  
conut oil. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 25: 305-307.
25. LASCARAY, L. 1940. Mechanism of the fat splitting. Ind.  
Eng. Chem. 41: 786-790.
26. HARTMAN, L. 1951. Kinetics of the Twitchell hydrolysis. -  
Nature 167: 199.
27. HARTMAN, L. 1953. Effect of temperature on the Twitchell  
fat splitting process and its catalysts. J. Amer. Che-  
mists' Soc. 30: 349-350.
28. MILLS, V. & McCLAIN, H.K. 1949. Fat hydrolysis. Ind. Eng.  
Chem. 41: 1982-1985.
29. STIRTON, L. 1964. Fat splitting, esterification, and in-  
teresterification. In: Bailey's Industrial Oil and Fat  
Products. 3<sup>rd</sup> ed., p. 931-972. Interscience Publ. Inc.,  
N.Y.
30. POTTS, R.H. & WHITE, F.B. 1953. Fractional distillation of  
fatty acids. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 30: 49-53.
31. MUCKERHEIDE, V.J. 1954. Production of fatty acids. Separa

- tion methods. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31: 544-548.
32. SINGLETON, W.S. 1961. Properties of the liquid state. In: Fatty Acids. 2<sup>nd</sup> ed., Part 5, p. 507-532. Interscience Publ. Inc., N.Y.
33. MARKLEY, S.K. 1961. Esters and esterification. In: Fatty Acids. 2<sup>nd</sup> ed., Part 2, p. 798-801. Interscience Publ. Inc., N.Y.
34. GOULD, E.S. 1960. Mechanism and Structure in Organic Chemistry. 1<sup>st</sup> ed., p. 314-327. Henry Holt and Co., N.Y.
35. FEUGE, R.O. 1962. Derivatives of fats for use as foods. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 39: 521-527.
36. MARTIN, J.B. 1953. The equilibrium between symmetrical and unsymmetrical monoglycerides and determination of total monoglycerides. J. Amer. Chemical Soc. 75: 5483-5486.
37. CROSSLEY, A.; FREEMAN, L.P.; HUDSON, B.J.F. & PIERCE, J.H. 1959. Acyl migration in diglycerides. J. Chem. Soc. - 760-764.
38. BRANDNER, J.D. & BIRKMEIER, R.L. 1960. Relative esterifiability of the primary and secondary hydroxyl groups of glycerol. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37: 390-396.
39. MARKLEY, K.S. 1961. Esters and esterification. In: Fatty

Acids. 2<sup>nd</sup> ed., Part 5, p. 3460-3454. Interscience Publ. Inc., N.Y.

40. SKRABAL, A. 1930. Chemical Kinetics. In: International Critical Tables. Vol. 7, p. 138. McGraw-Hill, N.Y.
41. SUDBOROUGH, J.J. & GITTINS, J.M. 1908. The esterification constants of the normal fatty acids. J. Chem. Soc. 93: 210-217.
42. SUDBOROUGH, J.J. & GITTINS, J.M. 1909. Esterification constants of substituted acrylic acids. J. Chem. Soc. 42: 664.
43. HARTMAN, L. 1965. Esterification rates of fatty acids with methanol. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 42: 664.
44. FEUGE, R.O.; KRAEMER, E.A. & BAILEY, A.E. 1945. Modification of vegetable oils. Reesterification of fatty acids with glycerol. Oil & Soaps, 22: 202-207.
45. HARTMAN, L. 1966. Esterification rates of some saturated and unsaturated fatty acids with glycerol. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 43: 536-538.
46. DUNLAP, L.H. & HECKLES, J.S. 1960. Catalysed esterification of oleic acid. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37: 281-285.
47. FRANZKE, C. et al 1977. Préparation des triglycérïdes à chaînes moyennes. Lebensm. Ind. 24: 64-68. In: Revue -

48. CROSSLEY, A.; HEYES, T.D. & HUDSON, B.J.F. 1962. The effect of heat on pure triglycerides. J. Amer. Oil Chemists' Soc. 39: 9-14.
49. WIESKE, Von Th. & MENZ, H.U. 1972. Mittelkettige Triglyceride als Fettbasis für Margarine. Fette - Seifen - Anstrichmittel. 74: 133-136.
50. Ministères de l'Agriculture, de l'Economie e des Finances, de la Santé et de la Sécurité Sociale - France. Application du décret du 24 janvier 1975 sur les produits diététiques et les régimes. J. Off. 18 sept. 1977, p. 5964-5971.
51. INABA, R. 1908. The determination of fat in the feces and certain foods by means of the new method of Kumagawa - Suto. Biochem. Z. 8: 348. In: Chem. Abs. 2: 2594 (1908).
52. FOLIN, O. & WENTWORTH, A.H. 1910. Determination of fat and fatty acids in feces. J. Biol. Chem. 7: 421-426.
53. SAXON, G.J. 1914. Method for the determination of the total fats of undried feces and others moist masses. J. Biol. Chem. 17: 99-102. In: Chem. Abs. 8: 1799 (1914).
54. GEPHART, F.C. & CSONKA, F.A. 1914. Estimation of fat in feces. Biol. Chem. 19: 521-531. In: Chem. Abs. 9: 329 (1915).



55. HOLT, L.E.; COURTNEY, A.M. & FALES, H.L. 1919. A method for the determination of fat in dried feces and its distribution as soaps, free fatty acids and neutral fat. Am. J. Dis. Children, 17: 38-42. In: Chem. Abs. 13: 965 (1919).
56. FOWWEATHER, F.S. 1926. Determination of the amount and decomposition of fat in feces. Investigation of "wet" method and comparison with "dry" method. Brit. J. Exptl. Pathol. 7: 7-14. In: Chem. Abs. 11: 1825 (1926).
57. VAN de KAMER, J.H. 1953. Quantitative determination of the saturated and unsaturated higher fatty acids in fecal fat. Scand. J. Clin. Lab. Invest. 5: 30-36.
58. VAN de KAMER, J.H. 1958. Total fatty acids in stool. Stand. Methods Clin. Chem. 2: 34-39.
59. FRIEDNER, S. & MOBERG, S. 1967. Determination of total faecal lipids including medium-chain triglycerides. Clin. Chim. Acta, 18: 345-349.
60. BRADDOCK, L.I.; FLEISHER, D.R. & BARBERO, G.J. 1968. A physical chemical study of the Van de Kamer method for fecal fat analysis. Gastroenterology 55: 165-172.
61. LEYLAND, F.C.; FOSBROOKE, A.S.; LLOYD, J.K.; SEGALL, M.M.; TAMIR, I.; TOMKINS, R. & WOLFF, O.H. 1969. Use of medium-chain triglyceride diets in children with malabsorption. Arch. Dis. Child. 44: 170-179.

62. FALES, F.W. 1971. Evaluation of a spectrophotometric method for determination of total fecal lipids. *Clinical Chemistry*, 11: 1103-1108.
63. TOMASZEWSKI, L. 1975. A new convenient, rapid and accurate method for determination of total lipids in feces. *Clin. Chim. Acta*, 61: 113-120.
64. PRYCE, J.D. 1977. Estimation of faecal fat by calorimetry. *Ann. Clin. Biochem.* 14: 116-117.
65. Acid Value, Fats and Oils. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. 3<sup>rd</sup> ed., including additions and revisions - 1977. Amer. Oil Chemists' Soc. 508, South Sixth Street, Champaign, Illinois. Method AOCS Cd 32 - 63.
66. Saponification Value. *Ibid.* Methods AOCS Cd 3 - 25.
67. Unsaponifiable Matter, Fats and Oils, including Marine Oils. *Ibid.* Method AOCS Ca 6b - 53.
68. Phosphorus. *Ibid.* Method AOCS Ca 12 - 55.
69. Iodine Value (Wijs). *Ibid.* Method AOCS Ca 1 - 25.
79. Peroxide Value. *Ibid.* Method AOCS Cd 8 - 53.
71. Hydroxyl Value. *Ibid.* Method AOCS Cd 13 - 60.
72. Color. *Ibid.* Method AOCS Cc 13b - 45.

72. Color. *Ibid.* Method AOCS Cc 13b - 45.
73. Acid Value, Fatty Acids. *Ibid.* Method AOCS Te 1a - 64.
74. Total, Free, and Combined Glycerol. *Ibid.* Method AOCS Ca 14 - 56.
75. HARTMAN L. & LAGO, R.C.A. 1971. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Practice* 20: 481-482.
76. BROKAW, G.Y.; PERRY, E.S. & LYMAN, W.C. 1955. 2-monoglycerides. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 32: 194.
77. HARTMAN, L. 1962. Appraisal of methods of total monoester estimation in commercial monoglycerides. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 39: 126-128.
78. CANNON, M.R. & FENSKE, M.R. 1941. Viscosity measurement. - *Ind. Eng. Chem.* 13: 299-300.
79. LIEBSHER, E.S. 1947. U.S. Patent 2,415,140, Feb., 4 - 1947. In: *Chem. Abs.* 41: 2594 L (1947).
80. METCALF, L.D. 1960. Gas chromatography of unesterified fatty acids on polyester columns treated with phosphoric acid. *Nature* 188: 142-143.

## RESUMO

As finalidades do presente trabalho estão voltadas para o estudo do preparo de triacilgliceróis de ácidos graxos de cadeia média ( $C_6 - C_{12}$ ), TCM, sua obtenção em escala piloto e a avaliação do seu desempenho quando incluído na dieta de pacientes com problemas de má absorção de gorduras comuns.

A cinética de reesterificação do glicerol com os ácidos graxos acima mencionados foi estudada, empregando-se como medida do progresso da reação a quantidade de água formada. Isso é possível quando a pressão absoluta durante o processo de reesterificação é da ordem de 120 torr, o que minimiza a perda de água de reação sem prejudicar a sua evolução.

Na temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$  e na pressão supra citada a reesterificação, em escala de laboratório, de quantidades equivalentes de glicerol e ácidos graxos, depois de 8 horas, reduziu a acidez inicial para 38,2%, no caso de reação não-catalisada e para 25,5% quando foi empregado 0,5% de ácido fosfórico como catalisador. A extrapolação de dados cinéticos definiu o tempo necessário para completar a reesterificação não-catalisada como 55,4 horas e 39,0 horas no processo catalisado.

Um lote de 150 kg de uma fração leve de ácidos graxos industriais, provenientes de óleo de babaçu, foi usado na esterificação de 24 kg de glicerol em equipamento, devidamen

te adaptado, da planta piloto da FEAA-UNICAMP. A reação, catalisada por  $H_3PO_4$ , foi conduzida a  $145^\circ C$  e 120 torr, durante 36 horas, resultando um produto cru com 9,00% de ácidos graxos livres. Subseqüentemente, este produto foi neutralizado, com solução aquosa de NaOH, lavado, e submetido a desodorização, com vapor direto, durante 3,5 horas. O produto acabado, 137 kg, apresentou a seguinte composição: 0,09% de ácidos graxos livres; 0,84% de monoacilgliceróis; 29,62% de diacilgliceróis e 69,45% de triacilgliceróis.

Devido às limitações impostas pelo equipamento da planta piloto e visando a aplicação industrial, foi desenvolvido no laboratório o seguinte processo de obtenção de TCM:

- a) saponificação de óleo de babaçu com hidróxido de cálcio, sob pressão de 2 atmosferas;
- b) recuperação dos ácidos graxos e do glicerol;
- c) fracionamento dos ácidos graxos para obter uma mistura de ácidos  $C_6 - C_{10}$ ;
- d) reesterificação do glicerol com a fração leve mencionada em c), e
- e) refinação a vapor.

A composição do produto assim obtido foi: 0,07% de ácidos graxos livres; 0,04% de monoacilgliceróis; 6,41% de diacilgliceróis e 93,48% de triacilgliceróis. A composição dos ácidos graxos desse produto, 1,9, 93,9 e 4,3% dos ácidos caprónico, caprílico e cáprico, respectivamente, aproximou-se daquela encon

trada nas amostras de TCM de procedência estrangeira.

O produto obtido na planta piloto foi administrado a pacientes com má absorção lipídica, por professores da Faculdade de Ciências Médicas - UNICAMP, com resultados satisfatórios. A eficiência do produto foi avaliada através da determinação de gordura na excreta dos pacientes sob ensaio, empregando-se uma modificação no método padrão de VAN de KAMER et al (3) desenvolvida no presente trabalho, para adequá-lo às características peculiares do TCM.

## SUMMARY

The purpose of the present work was to study the preparation of triacylglycerols of medium-chain fatty acids ( $C_6$   $C_{12}$ ), usually referred to as MCT; to obtain these glycerides on a pilot plant scale and to evaluate their performance when included in the diet of patients with mal-absorption problems.

The kinetics of reesterification of glycerol with above mentioned fatty acids was studied employing as measure of the reaction progress the quantity of water formed. This is feasible when the absolute pressure during the reesterification process is of the order of 120 torr, which minimizes the loss of the water of the reaction, without impeding the progress of the latter.

Reesterification of equivalent amounts of glycerol and fatty acids carried out at  $145^{\circ}C$  and above mentioned pressure, reduced after 8 hours the initial acidity to 38.2%, in the case of non-catalysed reaction and to 25.5% when employing 0.5% of  $H_3PO_4$  as catalyst. The extrapolation of kinetic data determined the time needed for the completion of the reesterification to 55.4 hours in the case of the non-catalysed and 39.0 hours in the case of the catalysed reaction.

A 150 kg batch of industrial medium-chain fatty acids obtained from babassu oil, was used in the esterification

of 24 kg of glycerol in a pilot plant equipment of FEAA-UNICAMP, suitably modified. The reaction was carried out at 145°C and 120 torr during 36 hours and resulted in a product with 9.00% of free fatty acids. Subsequently this product was neutralized with an aqueous solution of NaOH, washed and submitted to steam deodorization during 3.5 hours. The composition of the finished product was: 0.09% of free fatty acids; 0.84% of monoacylglycerols; 29.8% of diacylglycerols and 69.45% of triacylglycerols.

Owing to limitations imposed by the pilot plant equipment and with the view to industrial application, the following process of MCT production was developed in the laboratory:

- a) saponification of babassu oil with calcium hydroxyde under the pressure of 2 atm;
- b) recuperation of fatty acids and glycerol;
- c) fatty acids fractionation to obtain a mixture of C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> acids;
- d) reesterification of glycerol with the fatty acids mentioned under c), and
- e) steam refining.

The composition of the product thus obtained was: 0.07% of free fatty acids; 0.04% of monoacylglycerols; 6.41% of diacylglycerols and 93.48% of triacylglycerols. The fatty acids composition of this product: 1.9, 93.9 and 4.3% of caproic, caprylic and capric acids respectively, corresponded



to that of the samples received from abroad.

The product obtained in the pilot plant was administered by the members of the Medical Sciences Faculty - UNICAMP to patients suffering from lipid mal-absorption, with satisfactory results. The efficacy of the product was evaluated by the determination of fat in feces of the patients under observation, employing a modification of the standard method of VAN de KAMER et al (3), developed during the present work in order to account for the special characteristics of MCT.