



1150009262

T/UNICAMP
T866p
BCCL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Larecer

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por José Aníbal Trujillo Quijano
e aprovada pela Comissão julgadora em 11.03.88
Campinas, 11 de Março de 1988.


PRESIDENTE DA BANCA

PRODUÇÃO DE EXTRATOS CONCENTRADOS DE CAROTENÓIDES
A PARTIR DE ÓLEO DE DENDÊ

JOSÉ ANÍBAL TRUJILLO QUIJANO

ORIENTADOR: PROF. DR. WALTER ESTEVES

TESE APRESENTADA A FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA UNIVER-
SIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS,

AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof. Dr. Walter Esteves, pela orientação e apoio dedicado a este trabalho.
- . Ao Prof. Dr. Valentino E. M. Hartmann, com que iniciei este trabalho, pelo estímulo e apoio emprestados.
- . Ao Prof. Gerhard F. Plonis pelos valiosos ensinamentos e sugestões no decorrer do trabalho.
- . Ao Projeto GTZ (Deutsche Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit) da República Federal de Alemanha pelo apoio técnico e material ao Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP.
- . A Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, pela oportunidade e facilidades concedidas.
- . Ao Prof. Dr. Cesar Francisco Ciacco pela oportunidade concedida para estudar na FEA/UNICAMP.
- . A Profª Drª Délia Rodriguez Amaya e Cassia Tavares, pelos ensinamentos e colaboração na análise de carotenóides.
- . Ao Prof. Dr. Herbert G. Wirth pelas valiosas sugestões e ensinamentos no curso de minha estadia em Campinas.
- . Aos especialistas Drª Brigitte Jacobsberg, Dr. Marcel Loncin e Dr. Artur Seher, pelas valiosas sugestões a este trabalho.
- . Ao Eng. Kawana (Indústrias Químicas Carbomafra S/A) pelas sugestões e fornecimento de amostras de carvão ativado.
- . Aos Srs. Eng. Carlos Vianna, Dr. Jorge Vianna e Eng. Marcia Vianna diretores da Pindorama Agricultura Industria e Comercio S/A, pelas facilidades oferecidas e fornecimento de amostras.
- . Ao Eng. Luis Roberto Bozola e a Westfalia Separator do Brasil, pela valiosa colaboração na obtenção de amostras de óleo de dendê e suporte técnico na área de centrifugação.

- . A Industrias Gessy Lever , pelo fornecimento de amostras de óleo de dendê.
- . Ao pessoal do Laboratório de Óleos e Gorduras: Daniel Barrera, Lireny, Ana Maria, Roseli, Vilma, Dona Luna, Alice, Helen, Moretti, Raquel e Renato.
- .. As Instituições CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas.
- . Aos Srs. Fernando Martines, Oswaldo Garcia e Creusa Nomura pela colaboração na correção do texto.
- . A todos os professores, funcionários, colegas e amigos que me apoiaram na minha estadia no Brasil.
- . A Associação Brasileira de Industrias de Alimentação - ABIA, pelas copias deste trabalho.

CONTEÚDO

	Página
ÍNDICE DE QUADROS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMO	x
SUMMARY	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Carotenóides	4
2.1.1. Generalidades	4
2.1.2. Uso dos carotenóides em alimentos	9
a) Carotenóides sintéticos	9
b) Extratos naturais	12
2.2. Óleo de Dendê	15
2.2.1. Produção	16
2.2.2. Processamento	18
a) Extração	18
b) Refinação	19
c) Fracionamento	21
2.2.3. Composição	23
a) Ácidos graxos	24
b) Triglicerídeos	24
c) Constituintes menores	27

	Página
c.4. 4-Metilesteróis	30
c.5. Álcoois triterpênicos	30
c.6. Tocoferóis e tocotrienóis	31
c.7. Carotenóides	31
2.3. Extração de carotenóides do óleo de dendê	37
2.3.1. Procedimentos	37
a) Por saponificação	37
b) Por adsorção	37
c) Por transesterificação	38
d) Por extração líquido-líquido	39
e) Por extração super crítica	40
f) Por destilação molecular	40
g) Processo com uréia	41
h) Processo de precipitação com Iodo	41
i) Por superesfriamento	42
3. MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1. Material	43
3.2. Métodos	44
3.2.1. Determinação do pH dos carvões ativados e terra ativada	44
3.2.2. Determinação de carotenos totais	44
3.2.3. Estimativa dos valores de extinção ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) do β -caroteno em tolueno e acetona	45
3.2.4. Seleção dos carvões ativados	45
a) Avaliação da capacidade adsortiva dos carvões ativados	46
b) Adsorção e desorção dos carotenóides	

a) Mediante o emprego de coluna	47
b) Recuperação de carotenóides de óleo de dendê. Procedimento global	48
3.2.6. Avaliação dos principais parâmetros que influem no processo global de recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado	48
a) Tipo de solvente para diluição do óleo inicial	48
b) Influência da relação óleo:solvente no processo de adsorção	50
c) Influência do grau de agitação durante a adsorção	50
d) Tempo de contacto na adsorção dos carotenóides	50
e) Influência da quantidade de carvão na remoção de ácidos graxos livres e cor.	51
f) Efeito da acidez inicial do óleo na capacidade adsortiva do carvão ativado .	52
g) Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas	52
h) Estudo da capacidade adsortiva de carvões reusados (contendo caroteno remanescente adsorvido)	53
i) Recuperação do óleo absorvido pelo carvão.	
j) Extração dos carotenóides adsorvidos no carvão	56

3.2.8. Produção de extratos concentrados de caro <u>ten</u> óides por cristalização <u>fracionada</u>	58
3.2.9. Caracterização do óleo de dendê bruto e seus produtos obtidos, por adsorção com carvão ativado e cristalização <u>fraciona</u> da	61
a) Determinação de carotenos totais	62
b) Identificação e quantificação dos caro <u>ten</u> óides	62
b.1. Saponificação	62
b.2. Cromatografia em coluna	62
b.3. Identificação	63
b.4. Determinação quantitativa	63
c) Cálculo do valor de vitamina A	63
d) Determinação de tocoferóis totais	63
e) Determinação de fósforo	64
f) Determinação de ácidos graxos livres .	64
g) Determinação da cor	64
h) Determinação do ponto de fusão	64
i) Determinação do ponto de névoa	64
j) Determinação do índice de Iôdo	64
k) Determinação da percentagem de gordura sólida	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. Determinação do pH dos carvões ativados e da <u>ter</u> ra ativada utilizados nos experimentos	65
4.2. Estudo da reprodutibilidade do método de determi <u>n</u>	

	Página
4.4. Seleção dos carvões ativados	70
a) Avaliação da capacidade adsortiva dos carvões ativados	70
b) Recuperação dos carotenóides adsorvidos no carvão	79
c) Recuperação dos carotenóides do óleo de dendê por adsorção com terra ativada	81
4.5. Recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado	81
4.6. Avaliação dos principais parâmetros que influem no processo global de recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado	85
a) Tipo de solvente usado na diluição do óleo inicial	85
b) Influência da relação óleo:solvente no processo de adsorção	86
c) Influência do grau de agitação durante a adsorção	93
d) Influência da quantidade de carvão na remoção de ácidos graxos livres e cor	95
e) Influência do tempo de contato na adsorção dos carotenóides	103
f) Efeito da acidez inicial do óleo na capacidade adsortiva do carvão ativado	105
g) Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas	112
h) Estudo da capacidade adsortiva de carvões reu	

	Página
i) Recuperação do óleo absorvido pelo carvão ...	117
j) Extração dos carotenóides adsorvidos pelo carvão	119
4.7. Condições ótimas para a extração de pigmentos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado .	124
4.8. Caracterização do óleo de dendê bruto e seus produtos obtidos por adsorção com carvão ativado e cristalização fracionada	126
5. CONCLUSÕES	139
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

ÍNDICE DE QUADROS

PAGINA

QUADRO 1 - Atividade provitamínica A de alguns carotenóides.....	7
QUADRO 2 - Crescimento da produção do óleo de dendê.....	17
QUADRO 3 - Produção mundial de óleos e gorduras	17
QUADRO 4 - Características do óleo de dendê fisicamente refinado	21
QUADRO 5 - Características das frações obtidas em vários métodos de fracionamento	23
QUADRO 6 - Composição percentual do óleo de dendê	24
QUADRO 7 - Composição de ácidos graxos de óleos de dendê comerciais de várias procedências	25
QUADRO 8 - Composição dos triglicerídeos de óleos de dendê comerciais de várias procedências	26
QUADRO 9 - Composição dos fosfolipídeos do óleo de dendê.	28
QUADRO 10 - Glicolipídeos do óleo de dendê extraído com solvente	29
QUADRO 11 - Esteróis do óleo de dendê.....	29
QUADRO 12 - 4-Metilesteróis do óleo de dendê	30

QUADRO 15 - Conteúdo de carotenóides de óleos de dendê de várias origens	22
QUADRO 16 - Conteúdo de carotenóides de óleos de dendê de vários genótipos	22
QUADRO 17 - Composição dos carotenóides do óleo de dendê comerciais	33
QUADRO 18 - Conteúdo de α e β -caroteno em óleos de dendê bruto de várias procedências	33
QUADRO 19 - Conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em óleo de dendê tratado termicamente ..	35
QUADRO 20 - Relação dos carvões ativos usados no presente trabalho	43
QUADRO 21 - Valores de pH dos adsorventes empregados no presente trabalho	65
QUADRO 22 - Reprodutibilidade do método de determinação de carotenos totais no óleo de dendê	67
QUADRO 23 - Valores da extinção, indiretamente estimados de β -caroteno em tolueno	69
QUADRO 24 - Valores da extinção, indiretamente estimados, de β -caroteno em acetona	69
QUADRO 25 - Principais picos de absorção de óleo de dendê bruto em hexana, tolueno e acetona	70
QUADRO 26 - Capacidade adsortiva dos carvões ativados	71
QUADRO 27 - Valores das constantes K e n da equação de Freundlich e valores da regressão r obtidas	

QUADRO 28 - Estimativa dos valores m e x/m para atingir níveis de adsorção de 20%, 50% e 80% de carotenóides	76
QUADRO 29 - Recuperação dos carotenóides adsorvidos no carvão	79
QUADRO 30 - Recuperação de carotenóides do óleo de dendê mediante emprego de colunas empacotadas com carvão ativado	83
QUADRO 31 - Tempos requeridos nas operações sucessivas de adsorção e desorção de carotenóides do óleo de dendê com colunas empacotadas de carvão ativado	84
QUADRO 32 - Influência do tipo de solvente empregado para diluição do óleo na capacidade adsortiva dos carvões ativados	87
QUADRO 33 - Influência da relação óleo:solvente (hexana) na capacidade adsortiva do carvão ativado ...	90
QUADRO 34 - Influência do grau de agitação na adsorção de carotenóides	95
QUADRO 35 - Remoção de ácidos graxos livres do óleo de dendê com diferentes proporções de carvão ativado	96
QUADRO 36 - Remoção da cor do óleo de dendê com diferentes proporções de carvão ativado	98
QUADRO 37 - Influência do tempo de adsorção	105

QUADRO 39 - Porcentagem de ácidos graxos livres e carotenos totais nas misturas de oleína com óleo de soja refinado	108
QUADRO 40 - Efeito da acidez inicial do óleo de dendê na adsorção de carotenóides com carvão ativado ..	109
QUADRO 41 - Eficiência de adsorção de ácidos graxos livres com carvão ativado de óleos com diferentes teores deste componente	110
QUADRO 42 - Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas	112
QUADRO 43 - Capacidade adsortiva do carvão reusado (contendo caroteno remanescente adsorvido)	117
QUADRO 44 - Recuperação do óleo absorvido pelo carvão usando várias relações carvão:solvente (hexana) ..	119
QUADRO 45 - Extração de carotenóides adsorvidos no carvão usando diferentes solventes	120
QUADRO 46 - Extração dos carotenóides adsorvidos no carvão usando várias relações carvão:solvente (tolueno) e sucessivas extrações	121
QUADRO 47 - Características do óleo de dendê bruto, do óleo branqueado com carvão e do extrato concentrado de carotenóides	127
QUADRO 48 - Carotenóides no óleo de dendê bruto e no extrato concentrado desses pigmentos, obtidos por adsorção com carvão ativado	129

v.

QUADRO 50 - Valor de vitamina A no óleo de dendê bruto e do extrato concentrado em carotenóides obtido por adsorção em carvão ativado	134
QUADRO 51 - Características das frações do óleo de dendê obtidas por cristalização fracionada.....	136
QUADRO 52 - Determinação da porcentagem de gordura sólida (RMN) a diferentes temperaturas do óleo de dendê bruto, da fração POP e da manteiga de cacau.	137

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
FIGURA 1 - Disposição das unidades isopreno na região central da molécula de caroteno	4
FIGURA 2 - Estrutura de alguns carotenóides comumente encontrados em plantas	6
FIGURA 3 - Produtos resultantes da reação do oxigênio ativo (Singlet) com o β -caroteno	8
FIGURA 4 - Fórmulas estruturais dos carotenóides sintéticos atualmente comercializados	10
FIGURA 5 - Principais carotenóides de extratos naturais disponíveis comercialmente	13
FIGURA 6 - Mecanismo de oxidação do β -caroteno proposto por ONG & GOH	36
FIGURA 7 - Fluxograma do processo de recuperação de carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado . Processo global	49
FIGURA 8 - Esquema da metodologia usada no estudo do efeito da adição de adsorvente em doses sucessivas	54
FIGURA 9 - Fluxograma da metodologia usada no estudo da capacidade adsorptiva de carvões reusados (con-	

FIGURA 10 - Fluxograma para produção de concentrados de <u>ca</u> rotenóides do óleo de dendê por cristalização fracionada	59
FIGURA 11 - Curvas de resfriamento para a cristalização fracionada do óleo de dendê em acetona	60
FIGURA 12 - Espectros de absorção do óleo de dendê bruto em hexana, tolueno e acetona	68
FIGURA 13 - Isotermas de adsorção de carotenóides com vâ- rios carvões ativados	77
FIGURA 14 - Porcentagem de caroteno adsorvido usando-se carvão em diferentes proporções	78
FIGURA 15 - Recuperação dos carotenóides adsorvidos no car- vão	80
FIGURA 16 - Espectros de absorção do óleo de dendê bruto, do óleo branqueado com terra ativada Tonsil Optimum FF e do extrato eluído da terra ativa- da	82
FIGURA 17 - Isotermas de adsorção em vários solventes	88
FIGURA 18 - Variação da porcentagem de caroteno adsorvido em mistelas com diferentes solventes	89
FIGURA 19 - Isotermas de adsorção em várias relações óleo: solvente	91
FIGURA 20 - Variação da porcentagem de caroteno adsorvido em mistelas de diferentes relações óleo:solvente ...	92
FIGURA 21 - Porcentagem de adsorção de carotenóides com	

FIGURA 23 - Isoterma de adsorção para cor	99
FIGURA 24 - Porcentagem de ácidos graxos livres removidos com diferentes quantidades de carvão ativado .	100
FIGURA 25 - Porcentagem de cor removida com várias proporções de carvão ativado	101
FIGURA 26 - Relação de interdependência entre a cor vermelho lovibond e o teor de carotenos do óleo de dendê	102
FIGURA 27 - Influência do tempo de adsorção	104
FIGURA 28 - Efeito da acidez inicial do óleo de dendê na adsorção de carotenóides com carvão ativado ..	107
FIGURA 29 - Eficiência de adsorção de ácidos graxos livres com carvão ativado de óleos com diferentes teores deste componente	111
FIGURA 30 - Porcentagem de caroteno adsorvido, no decorrer do tempo, considerando duas formas de adição do adsorvente	113
FIGURA 31 - Variação do rendimento (x/m) com o tempo de adsorção em duas formas de adição do adsorvente ..	114
FIGURA 32 - Capacidade adsorptiva residual do carvão em sucessivas utilizações	116
FIGURA 33 - Porcentagem residual de óleo no carvão quando lavado com várias proporções de hexana	118
FIGURA 34 - Variação do tempo de desorção dos carotenóides adsorvidos no carvão com a concentração deste	

FIGURA 35 - Porcentagem de caroteno recuperado do carvão com várias relações carvão:solvente em extrações sucessivas	123
FIGURA 36 - Fluxograma da recuperação de carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado. Otimização das condições	125
FIGURA 37 - Espectro de absorção do cis- β -caroteno	130
FIGURA 38 - Espectro de absorção de α -caroteno procedente da cenoura	131
FIGURA 39 - Espectros de absorção do óleo de dendê, do óleo branqueado com carvão e do extrato concentrado em carotenóides, dissolvidos em hexana .	132
FIGURA 40 - Conteúdo de gordura (RMN) sólida à várias temperaturas do óleo de dendê bruto, da fração POP e da manteiga de cacau	138

RESUMO

A cor vermelha que distingue o óleo de dendê é conferida pelo seu elevado conteúdo de pigmentos carotenóides, usualmente situado entre 500-700ppm. Mais de 80% desses pigmentos compreendem o β -caroteno o que justifica o significativo valor pró-vitamínico, cerca de 80.000 U.I. de vit. A/100g, desse óleo. Não obstante a sua importância vitamínica, estes pigmentos são eliminados no processo de refinação, que objetiva produzir um óleo de cor clara, de melhor aceitação.

Este trabalho refere-se a um estudo visando estabelecer um método para permitir a recuperação dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê na forma de concentrado, para atuar como corante e/ou fonte de pró-vitamina A em alimento e, ao mesmo tempo, produzir um óleo semirefinado favorecendo o seu posterior beneficiamento.

A metodologia seguida foi a da adsorção em carvão ativo e, de forma preliminar, a da cristalização fracionada.

Vários carvões ativados foram avaliados quanto a sua capacidade adsortiva e a posterior recuperação dos carotenóides adsorvidos. A avaliação da capacidade adsortiva foi conduzida fazendo uso da Lei de Freundlich. Os carvões de pH ácido apresentaram, em geral, maior atividade que os de pH alcalino. Porém, a taxa de recuperação dos pigmentos adsorvidos nos carvões de pH ácido foi infe-

o processo de recuperação dos carotenóides do óleo de dendê por adsorção.

Dos solventes estudados para a diluição do óleo, a hexana e o éter de petróleo na proporção óleo:solvente de 1:2 (v/v), mostrou serem os mais adequados. A agitação de 500rpm e o tempo de contato de 5 minutos mostraram-se convenientes. O emprego de doses sucessivas de adsorvente produz níveis de adsorção mais elevados do que quando este é utilizado numa única dose. Os carvões reusados mantêm uma capacidade adsortiva residual avaliada em 40% da inicial e no novo reuso, cerca de 25% da mesma eficiência. A semelhança dos pigmentos a remoção dos ácidos graxos livres obedece a Lei de Freundlich.

Na desorção dos pigmentos o tolueno e o xileno mostraram ser os solventes de maior eficiência. A exemplo da adsorção, a desorção ocorre em maior intensidade nos 5 primeiros minutos de contato entre o solvente e o carvão contendo os pigmentos. Relação de 1:25 de carvão:solvente (g/mL), em duas (2) extrações sucessivas, produziu resultados satisfatórios.

O produto, concentrado de carotenóides, apresentou um teor de pigmentos de 5.900ppm, o que representa um enriquecimento de 9,2 vezes, em confronto com a concentração inicial. Isto corresponde a um valor de vitamina A de 708.500 U.I./100g.

Os ácidos graxos livres e tocoferóis também concentram-se no extrato com enriquecimentos em relação ao óleo inicial, na ordem de 1,9 e 1,4 vezes, respectivamente.

O óleo branqueado se apresentou com menor teor de fósforo (3ppm), menor acidez e, portanto, como tendo características de

A cristalização fracionada produziu, concomitantemente, as seguintes frações: a) fração de elevado ponto de fusão (fração PPP), b) fração POP, com características físicas similares à da manteiga de cacau, c) fração super-oleína, de elevado índice de lodo e baixo ponto de névoa, com características de óleo de mesa e d) fração concentrada de carotenóides e de tocoferóis, com os teores respectivos de 3.222 e 2.584ppm, correspondendo a um enriquecimento da ordem de 4,8 e 4,6, respectivamente.

Na análise dos carotenóides confirmou-se a presença de β -caroteno, licopeno, δ -caroteno e xantofilas. Por outro lado, não foi detectada a presença de α -caroteno nos óleos analisados.

SUMMARY

The red colour that characterises the palm oil is due to its high content of carotenoid pigments, usually between 500-700 ppm. β -carotene represents more than 80% of these pigments, giving palm oil a pro-vitamin value of about 80,000 I.U./100 g. Nevertheless, these pigments are eliminated during refining process, to produce a light coloured oil of better consumer acceptance.

This work deals with research that aims to establish a method that permit the recovery of the carotenoid pigments from palm oil as a concentrate that can be used as food colour and/or source of pro-vitamin A, and at the same time facilitates the production of a semirefined oil. The method evaluated was adsorption on activated charcoal and on a preliminary basis, fractional crystallisation.

Several activated charcoals were evaluated as to their adsorption capacity, using Freundlich Law, and recovery of the adsorbed carotenoids. The acid charcoals showed, in general, higher activity but lower recovery of the adsorbed than those of alkaline pH. Of all of the charcoals evaluated, WKG, WKG-RA(alkaline) and CB-315, were shown more suitable for the recovery of palm oil carotenoids.

Of all the solvents used for the dilution of the oil prior to adsorption, hexane and petroleum ether in oil:solvent ratio of 1:2 (v/v) was the most suitable. Stirring at 500 rpm and contact time of five minutes were shown to be most convenient. The use of successive quantities of adsorbent produced levels of adsorption higher than when the adsorbent was applied

with the pigments, the free fatty acid removal followed the Freundlich Law.

With regards to desorption of the pigments, toluene and xylene were found to be the most efficient solvents. Like adsorption, desorption was more intensive during the first five minutes of contact between the solvent and the charcoal containing the pigments. Charcoal:solvent ratio of 1:25 (g/mL) in two successive extractions produced satisfactory results.

The concentrate produced had a concentration of 5,900 ppm, representing an enrichment ratio of 9.2 in comparison with the initial concentration, corresponding to vitamin A value of 708,500 I.U./100 g. The free fatty acids and tocopherols were also concentrated in the extract with enrichment ratios of 1,9 and 1,4, respectively. The bleached oil showed lower phosphorus content (3 ppm), lower acidity, thus having the characteristics of pre-treated oil suitable for the physical refining process.

Fractional crystallisation produced the following fractions: a) fraction PPP with high melting point; b) fraction POP with physical characteristics similar to cocoa butter; c) fraction super olein with high iodine value and low cloud point with the characteristics of table oil and d) fraction of carotenoid and tocopherol concentrates with values of 3,222 and 2,584 ppm respectively, corresponding to an enrichment ratio of 4,8 and 4,6, respectively.

Carotenoid analysis confirmed the presence of β -carotene, lycopene, γ -carotene and xanthophylls. On the other hand, α -carotene was not detected in the oils analyzed.

1. INTRODUÇÃO

O homem sempre considerou importante a aparência de um produto, particularmente de um produto comestível. Desde sua origem, o homem estabeleceu que os seus alimentos precisam ter cor e aparência definida para serem tidos como adequados ao consumo. A cor transmite informações sobre a qualidade e condição dos alimentos, como por exemplo, em certas carnes e produtos derivados do leite a cor fornece informações importantes, especialmente no que se refere à sua conservação.

Durante o processamento e estocagem de certos alimentos há uma perda ou mudança na coloração inicial. Assim, para sua melhor apresentação, corantes de origem sintética ou naturais, são utilizados.

A tendência atual é o uso de corantes de origem natural, entre eles situam-se os carotenóides, as antocianinas, betalainas, clorofila, caramelo, etc.

Os carotenóides disponíveis no mercado são de origem natural e sintética, produzem cores que vão do amarelo até o vermelho. Além de sua função corante, alguns carotenóides têm uma importante ação fisiológica nos animais, a de atuar como precursores de vitamina A.

No mundo em desenvolvimento, sobretudo no sudeste asiático-

qual está frequentemente associada, esta é também uma moléstia associada à pobreza e que afeta principalmente crianças em idade pré-escolar.

Estima-se que apenas no sudeste asiático, 5 milhões de crianças desenvolvem xerolftalmia por ano, das quais 500.000 terão sério comprometimento da córnea e 250.000 ficaram cegas. A taxa de mortalidade é excessivamente alta: mais de 2/3 (algumas fontes indicam 84%) morrem poucas semanas após ficarem cegas (PRODUTOS ROCHE QUÍMICOS E FARMACÊUTICOS S/A, 1985).

Uma fonte importante de carotenóides com elevado valor pró-vitamínico A, porém não aproveitada, é o óleo de dendê. Esse óleo apresenta, em geral, um teor desse pigmento na ordem de 500-700ppm, das quais mais de 80% é β -caroteno, fornecendo, portanto, cerca de 80.000 U.I. de vitamina A/100g de óleo. Não obstante seu valor pró-vitamínico, tais pigmentos são eliminados na refinação convencional, que produz um óleo de cor clara, de melhor aceitação.

O rápido crescimento da produção mundial de óleo de dendê é devido, principalmente, a elevada produtividade dos dendezeiros, cujos rendimentos superam seis toneladas de óleo por hectare/ano.

Recentes dados estatísticos indicam que a produção mundial de óleo de dendê atinge a elevada cifra de 8,3 milhões de toneladas/ano, ocupando o segundo lugar na produção global de óleos e gorduras. Considerando o teor dos pigmentos carotenóides presentes nesse óleo a disponibilidade desse pigmento é enorme (4.150 - 5.800 toneladas), o que representaria em termos econômicos, tendo como base o preço do β -caroteno sintético (777 US\$/Kg), um valor de 3,2 - 4,5 bilhões de dólares.

vas do crescimento da produção são bastante promissoras, calcula-se que nos próximos 12 anos a produção brasileira deste óleo atinja a cifra de 200.000 toneladas/ano, quatro vezes a atual.

No presente trabalho foi realizado um estudo para recuperar os pigmentos carotenóides do óleo de dendê.

Quimicamente, os carotenóides podem ser classificados em dois grupos:

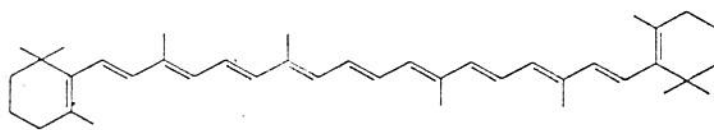
- a) os carotenos que contêm somente carbono e hidrogênio; e
- b) os oxicarotenóides que contêm oxigênio além de carbono e hidrogênio.

Os oxicarotenóides podem ser epóxidos, furanoides, xantofilas (monois, diois, poliois), éteres, cetonas, aldeídos, ésteres, etc. (BAUERNFEIND, 1975).

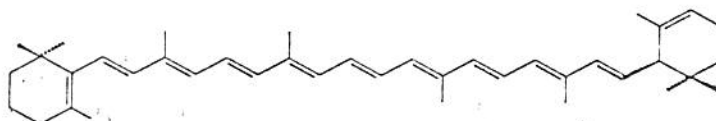
A sua cor provém de um grupo cromóforo que apresenta ligações duplas conjugadas. Pelo menos 7 ligações duplas conjugadas são necessárias para o aparecimento de coloração, como é o caso do ζ -caroteno que é amarelo. Os carotenóides fitoeno e fitolueno, com 3 e 5 ligações duplas conjugadas, respectivamente, são incolores. Na medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta, a coloração também se intensifica. Desse modo, o licopeno que possui 11 ligações duplas conjugadas apresenta cor vermelha. A ciclização diminui a contribuição das ligações duplas na cor. Assim, o β -caroteno e a criptoxantina, mesmo tendo também 11 ligações duplas conjugadas, apresentam cor amarela tendendo para laranja, dependendo da concentração (RODRIGUEZ-AMAYA, 1984).

A estrutura de alguns carotenóides mais comuns é apresentada na FIGURA 2.

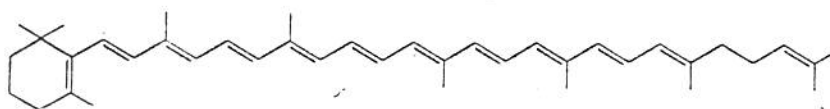
Além de sua função corante, os carotenóides tem uma importante ação fisiológica nos animais, a de atuar como precursores de vitamina A (PITT, 1971). Mais de 400 carotenóides são conhecidos atualmente, mas apenas 50-60 podem apresentar atividade provitamínica.



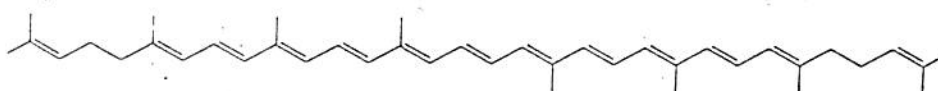
β - caroteno



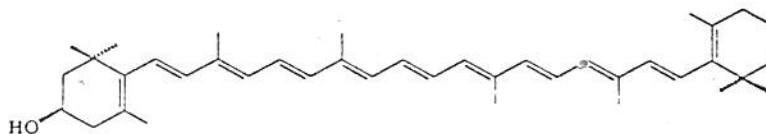
α - caroteno



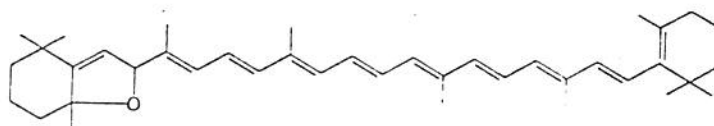
γ - caroteno



Licopeno



β - criptoxantina



5,8 - Epoxi - β - caroteno

que tem dois anéis β -ionona ligados por uma cadeia poliênica de 22 carbonos, possui 100% de atividade provitamínica A. O α -caroteno apresenta uma ligação dupla, em um dos anéis, fora da conjugação e, portanto, possui 50% de atividade provitamínica A. O γ -caroteno (com apenas um anel β -ionona) e a criptoxantina no qual um dos anéis contém um grupo hidroxila, também apresentam 50% de atividade (RODRIGUEZ-AMAYA, 1985). O licopeno e $\mathcal{L}$ -caroteno, ambos acíclicos carecem de atividade vitamínica. É citado por BAUERNFEIND (1972) que o 5,6-monoepoxi- β -caroteno e o 5,6,5',6'diepoxi- β -caroteno apesar das alterações nos anéis β -ionona, são convertidos em β -caroteno no organismo, podendo, portanto, atuar como precursores de vitamina A.

A atividade provitamínica A de alguns carotenóides é apresentada no **Quadro 1**.

QUADRO 1. Atividade provitamínica A de alguns carotenóides (BAUERNFEIND, 1972).

Carotenóide	Atividade (%)
β -caroteno	100
α -caroteno	50-54
γ -caroteno	45-50
β -Apo - 8' carotenal	72
β -Apo - 12' carotenal	120

Recentemente foi atribuída aos carotenóides a capacidade de inibir certos tipos de câncer (MATHEWS-ROTH, 1984; WALD, 1984; RUBIN *et alii*, 1984).

Outra propriedade atribuída a estes pigmentos é a de atuar como antioxidantes em reações foto-oxidativas pela desenergi

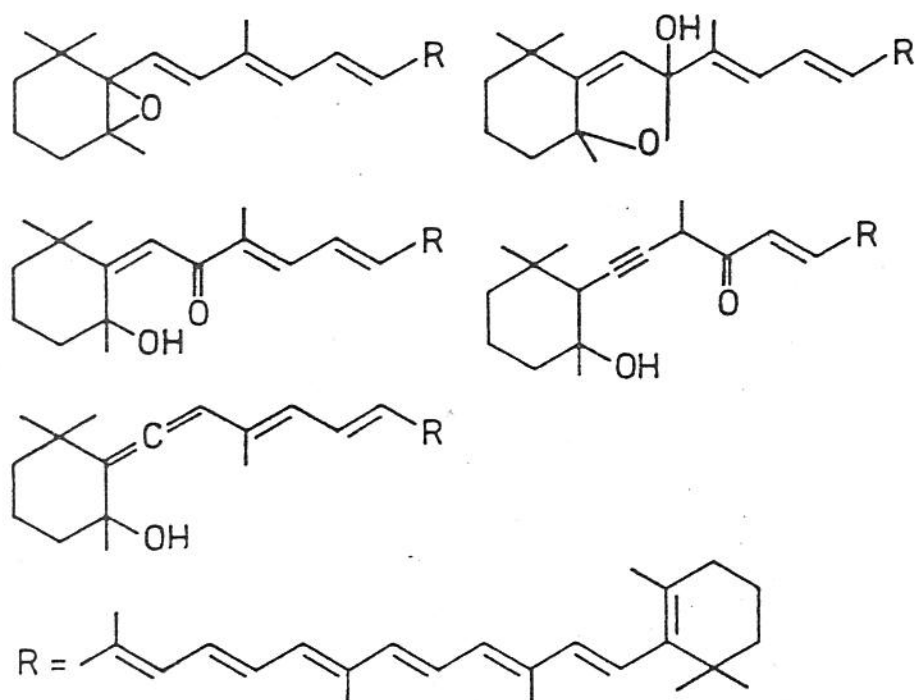


FIGURA 3.- Produtos resultantes da reação do oxigênio ativo (Singlet) com o β -caroteno (GOLLNICK & KUHN, 1979).

2.1.2. Uso dos Carotenóides em Alimentos

Os carotenóides são amplamente empregados na indústria de alimentos, como corantes e/ou fonte de provitamina A. Atualmente são comercializados carotenóides sintéticos e extratos naturais.

a) Carotenóides sintéticos

O β -caroteno, o β -Apo - 8' - carotenal, o ester etílico do ácido β -apocarotenóico e a cantaxantina, são os carotenóides sintéticos comercialmente disponíveis (KLAUI, 1968). As fórmulas estruturais desses carotenóides estão apresentadas na FIGURA 4.

Os carotenóides sintéticos são disponíveis em duas formas:

- . forma apropriada para produtos de base oleosa;
- . forma apropriada para produtos de base aquosa.

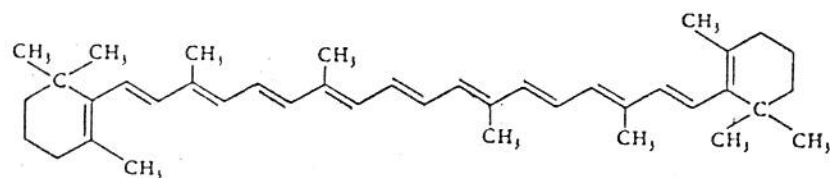
Para produtos de base oleosa os carotenóides mais usados são β -caroteno e o apocarotenal e, geralmente, apresentam-se como suspensões em óleo e soluções oleosas (BAUERNFEIND *et alii*, 1958).

As suspensões em óleo consistem de carotenóides finamente moídos (2-5 μ m) numa atmosfera de nitrogênio, suspensas em óleo ou gordura (HARTMANN & BARNETT, 1949).

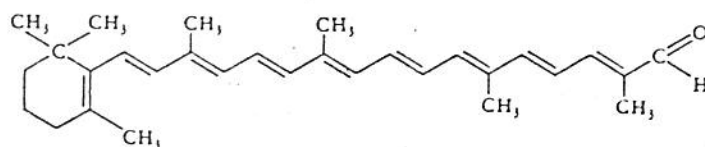
As soluções oleosas são preparadas dissolvendo os pigmentos no óleo com aplicação de calor (BAUERNFEIND & BUNNELL, 1962).

Concentrados de carotenóides em forma de tabletes ou escalas para produtos de base oleosa, são obtidos dissolvendo os pigmentos em substâncias de elevado ponto de fusão, tais como: cêras, ácidos graxos, etc. (KLÄUI & MORR, 1959).

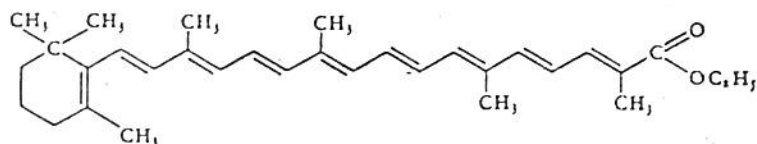
Preparados de carotenóides, em base oleosa, são encontra



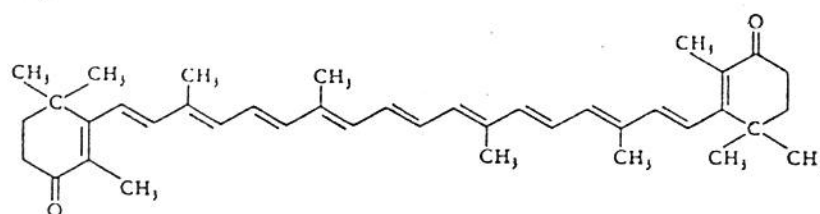
β - caroteno



β - Apo - 8' - carotenal



Ester etílico do ácido
 β - Apo - 8' - carotenoico



Cantaxantina

Os concentrados de carotenóides em base oleosa são apropriadas para colorir margarinas, óleos e gorduras, manteiga, queijos, produtos de panificação, gema de ovo desidratada, maionese e outros alimentos de elevado teor de gordura (KLÄUI, 1968 e 1976).

Para produtos de base aquosa, as formas mais utilizadas são as suspensões, as emulsões e as dispersões coloidais em presença de surfactantes (KLÄUI & RAUNHARDT, 1976).

As suspensões coloidais são elaboradas dissolvendo-se os carotenóides em um solvente miscível em água, como o álcool ou acetona; em seguida adiciona-se água na solução e finalmente o solvente é destilado a pressão reduzida. A concentração destas suspensões em geral é baixa e apresenta uma coloração rosa característica (BUNNEL *et alii*, 1958; KLÄUI & RAUNHARDT, 1976).

As emulsões de soluções oleosas de carotenóides em meio aquoso apresentam também baixas concentrações devido à pouca solubilidade dos carotenóides no óleo (SCHOCH & SPENCER, 1959). Concentrações maiores podem ser alcançadas dissolvendo os carotenóides em óleo a temperatura superior a 100°C (BAUERNFEIND & BUNNEL, 1958).

As dispersões coloidais de carotenóides em presença de surfactantes são produzidas emulsificando-se uma solução de carotenóides em solvente apolar numa solução aquosa de um coloide hidrofílico. A emulsão resultante é, a seguir, destilada sob vácuo, para remover o solvente. A dispersão obtida pode ser diluída com água ou seca por atomização, gerando, desse modo, um produto de fácil utilização (MÜLLER & TAMM, 1963). Usando-se sais do ácido palmitoil ascórbico, podem-se, ainda, obter dispersões mais finas (KLÄUI, 1965).

Os carotenóides dispersíveis em água são apropriados para

macarrão e outras massas, ovos e seus produtos (BUNNELL *et alii* 1958; BAUERNFEIND & BUNNELL, 1962; BUNNELL & BORENSTEIN, 1967; KLÄUI, 1968; KLÄUI & RAUNHARD, 1976; RODRIGUEZ-AMAYA, 1984).

b) Extratos naturais

Vários tipos de extratos são atualmente comercializados e dentro os principais estão: extratos de urucum, páprica, folhas, tomate e açafrão (BAUERNFEIND *et alii*, 1971). Na FIGURA 5 estão apresentadas as fórmulas estruturais de alguns carotenóides comumente encontrados em extratos naturais.

Os extratos de urucum (*Bixa orellana*) são apresentados em duas formas: lipossolúveis e hidrossolúveis. A bixina é o principal componente dos preparados lipossolúveis e a norbixina (produto da saponificação da bixina) é o principal pigmento dos preparados hidrossolúveis.

Os preparados lipossolúveis são apresentados como soluções oleosas, suspensões e na forma seca (PERRET, 1958). São apropriados para colorir margarinas, manteigas, queijos, produtos de panificação, óleos para salada e outros produtos de elevado teor de gordura.

Os extratos aquossolúveis de urucum consistem de norbixina em solução aquosa de hidróxido de potássio (0,1 - 3,0%). São apresentados também em forma de pó ou tabletes e são usados para colorir queijos, cereais e sorvetes (BAUERNFEIND *et alii*, 1971).

Da páprica (*Capsicum annum*) são produzidos extratos oleosos conhecidos como oleoresina de páprica que é constituída de 37 a 54 carotenóides sendo os principais a capsantina e capsorubina. É utilizada em molhos e particularmente em produtos de carne. Frequentemente

oleoresina com emulsificantes permitidos em alimentos e são usados em produtos de panificação, bebidas, cereais e alguns queijos (RODRIGUEZ-AMAYA, 1984).

Extratos de xantofilas procedentes de folhas de alfafa e de outras plantas são disponíveis no mercado. Estes são utilizados como insumo na fabricação de rações, dada a sua propriedade de pigmentar a pele de frango e gema de ovo.

Os extratos de tomate são compostos principalmente por licopeno. Consistem basicamente da polpa de tomate parcialmente desidratada e são diretamente usados em alimentos.

As flores do cravo de defunto (*Tagetes erecta*) desidratadas apresentam alto teor de xantofilas e são usadas, em grande escala, como componente de rações para frangos e galinhas poedeiras. Diferentes tonalidades da pele dos frangos e gema dos ovos são obtidas de acordo com o teor deste pigmento na ração (QUACKENBUSH & MÜLLER, 1975; PHILIP & BERRY, 1975).

O extrato do açafrão (*Crocus sativus*) consiste dos estigmas secos da flor desta planta. O principal carotenóide deste extrato é o crocin. Seu uso mais freqüente é em sopas, produtos de carne, molhos e produtos de panificação.

Extratos de cenoura (PEEBLES, 1939) e do óleo de dendê foram antigamente utilizados, porém desapareceram do mercado após a introdução dos carotenóides sintéticos.

As principais vantagens e desvantagens dos carotenóides, como corantes em alimentos são as seguintes:

- . São compostos encontrados na natureza.
- . Alguns carotenóides apresentam atividade provitamínica A.
- . São estáveis nas faixas de pH normalmente encontrados nos alimentos.
- . Não são corrosivos.
- . Simulam melhor as cores que naturalmente são encontradas nos alimentos.
- . Podem ser usados em produtos de base oleosa ou aquosa.

Desvantagens:

- . São mais caros que os corantes azo.
- . Possuem uma faixa de coloração limitada (amarelo, laranja e vermelho).
- . São sensíveis à oxidação.
- . Apresentam limitada solubilidade em óleo e são insolúveis em água (GORDON, 1972; BAUERNFEIND, 1975; RODRIGUEZ-AMAYA, 1984).

2.2. O Óleo de Dendê

O óleo de palma, conhecido no Brasil como azeite ou óleo de dendê, é extraído da polpa do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineensis*, Jacq.). Este óleo se caracteriza por sua coloração vermelha devido a presença de pigmentos carotenóides. A consistência semi-sólida deste óleo a temperatura ambiente, deve-se ao seu elevado teor de ácidos graxos saturados.

Atualmente é admitida a origem africana da *Elaeis guineensis*. Foi aceito, por muito tempo, que esta espécie teria suas origens na parte septentrional da América do Sul, pois outras espécies de *Elaeis* originam-se nessa região, como a *E. oleífera* e a *E. odora*. Contudo, é mais provável, que a *E. guineensis* tenha sido introduzida na América, pelos escravos, no século XVI (JACOBSBERG, 1984a).

sis: a Dura; a Psífera e a Tenera. Esta última é o produto do cruzamento das variedades Dura X Psífera. A Dura se caracteriza por ter um endocarpo grosso ($>2\text{mm}$), a Psífera por carecer de endocarpo e a Tenera por apresentar um endocarpo inferior aos 2mm (SURRE & ZILLER, 1969).

Recentemente estão sendo produzidos híbridos da *E. guineensis* X *E. oleífera*, que se caracterizam por sua elevada produtividade, árvore de menor porte e mais resistentes a pragas. O óleo produzido é mais insaturado (Índice de Iôdo ~ 70) e apresenta um teor de carotenóides maior (1.000 - 1.300ppm) (FAULKNER *et alii*, 1978).

2.2.1. Produção

O rápido crescimento da produção desta oleaginosa nos últimos anos, foi devido a sua elevada produtividade, alcançando rendimentos superiores a 6 toneladas por hectare/ano, enquanto que, a produtividade de outras fontes encontra-se na faixa de 0,4-2 toneladas por hectare/ano.

O crescimento da produção do óleo de dendê encontra-se, atualmente, em torno de 15%/ano. A produção 1985/86 deste óleo representou 17,4% da produção mundial de óleos vegetais. Incluindo o óleo de palmiste, ambos apresentam atualmente 19,7% da produção global de óleos vegetais. É estimado que a produção do óleo de dendê nos próximos 15 anos atinja a cifra de 20 milhões de toneladas, o que o colocaria em primeiro lugar, superando o óleo de soja (MIELKE, 1985).

Atualmente a Malásia é responsável por mais de 50% da produção mundial de óleo de dendê, seguida da Indonésia e paí-

tue em torno de 50.000 toneladas/ano, sendo as principais regiões produtoras a Bahia e o Pará.

QUADRO 2. Crescimento da produção do óleo de dendê (PLONIS, 1985).

Ano	Produção mundial de óleos e gorduras (10 ⁶ t)	Produção mundial de óleo de dendê (10 ⁶ t)	%
1940	21,6	0,6	2,8
1950	23,0	0,9	3,9
1960	31,8	1,1	3,5
1970	44,6	1,7	3,8
1975	50,8	2,9	5,7
1980	55,3	5,1	9,2
1985	58,2	7,0	12,0
1986*	60,9	8,3	13,6

*Fonte: AMERICAN OIL CHEMIST' SOCIETY, 1986.

QUADRO 3. Produção mundial de óleos e gorduras, em milhares de toneladas métricas (AMERICAN OIL CHEMIST' SOCIETY, 1986).

	1984/85	1985/86
Soja	13.330	13.640
Dendê	7.040	8.290
Girassol	6.080	6.380
Colsa	5.630	6.250
Algodão	3.870	3.430
Amendoim	3.100	3.150
Coco	2.690	3.330
Oliva	1.580	1.480
Palmiste	950	1.130
Linhaça	690	660
Peixe	1.280	1.330
Subtotal para óleos vegetais e marinhos	46.250	49.100
Gorduras animais		
Manteiga (conteúdo de gordura)	5.370	5.390
Sebo de boi, banha, etc.	6.570	6.400

2.2.2. Processamento

a) Extração

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

O processo de extração envolve as etapas básicas de esterilização, destacamento dos frutos dos cachos, digestão, prensagem e clarificação do óleo.

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

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

A extração é efetuada em prensas contínuas e resulta em uma fase líquida, constituída por uma mistura de óleo, água e impurezas. O óleo é purificado em um conjunto de operações denominadas "clarificação". O resíduo sólido da prensagem é constituído por fibras e nozes. As fibras são separadas pneumáticamente. As nozes, de nois de secas, são quebradas e as cascas separadas das amêndoas, ge

b) Refinação

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

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

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

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

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

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

Para óleos de elevada acidez como o óleo de dendê, a re-

Um dos mais importantes é a refinação física, onde a reação de neutralização é substituída pela destilação dos ácidos graxos livres.

A refinação física consta basicamente das seguintes etapas:

1. Pré-tratamento:

- . degomagem seca;
- . pré-branqueamento e filtração

2. Desacidificação/desodorização

A degomagem seca é efetuada com adição de 0,1-0,2% de ácido fosfórico concentrado (85%), com a finalidade de remover impurezas que não são eliminadas na desodorização, como fosfatídeos e metais. A operação é conduzida a 80°C durante 15-30 minutos. Alguns processadores recomendam a posterior adição de 0,2% de carbonato de cálcio com a finalidade de remover o ácido fosfórico remanescente. Segue-se o pré-branqueamento que consta da adição de 0,5-2,0% de terra ativada, esta operação é conduzida sob vácuo a 110-120°C por 30 minutos. Após a filtração, o óleo é deareado e introduzido no desodorizador, onde são destilados os ácidos graxos livres e os produtos voláteis responsáveis pelo sabor e odor indesejáveis no óleo: cetonas, aldeídos, etc... Concomitantemente produz-se o "branqueamento térmico" no óleo de dendê pela pirólise dos pigmentos carotenóides (ATHANASSIADIS, 1978; AALRUST, 1978; GAVIN, 1977; TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1986).

Algumas características do óleo de dendê fisicamente refinado são apresentados no Quadro 4.

QUADRO 4. Características do óleo de dendê fisicamente refinado
(TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1986a).

Dado avaliado	Resultado
Ácidos graxos livres	0,03 - 0,05%
Conteúdo de fósforo	5ppm max.
Índice de peróxido	0
Valor total da oxidação (2 ind. perox. + Valor de Anis.)	1,5 - 2,5 max.
Cor lovibond (5 1/4")	2 - 3 vermelho 20-30 amarelo
Sabor e odor	brando

c) Fracionamento

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

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

com detergente e fracionamento com solvente (KHEIRI, 1985).

Todos os métodos de fracionamento envolvem as etapas básicas de cristalização e separação. A cristalização deve ser conduzida sob um lento resfriamento para fornecer cristais grandes e de formas polimórficas estáveis. A separação pode ser feita por filtração, decantação ou centrifugação, sendo, nestes dois últimos casos, comum o uso de aditivos, os quais melhoram a eficiência do processo.

No fracionamento com detergente, o óleo é cristalizado em presença de uma solução aquosa contendo detergente (lauril sulfato de sódio) e um eletrólito (sulfato de magnésio). A solução de detergente atua deslocando a oleína que circunda os cristais. Esta dispersão é, a seguir, centrifugada produzindo duas fases: a oleína e a suspensão de cristais em solução aquosa. A suspensão é aquecida e novamente centrifugada separando-se, da estearina, a solução aquosa que recircula no processo. As frações obtidas devem ser lavadas com água e secas a vácuo (BRAAE, 1976; WESTFALIA SEPARATOR, 1984; TRUJILLO-QUIJANO & ESTEVES, 1987).

No fracionamento com solvente o crescimento dos cristais é mais rápido e estes adotam formas polimórficas mais estáveis.

O solvente mais usado para o fracionamento simples do óleo de dendê é a hexana obtendo-se altos rendimentos da fração líquida (BERNARDINI, 1976). Frações mais específicas, como a fração média deste óleo, podem ser obtidas com solventes seletivos como a acetona ou álcool isopropílico (DEFFENSE, 1985).

Após a cristalização, as frações são separadas por filtração e a recuperação do solvente feita por destilação.

ção, cujo rendimento depende do tipo de filtro empregado. O filtro de tambor rotativo e o filtro prensa com membrana são os mais comuns (DEFFENSE & TIRTIAUX, 1982; PLONIS, 1985). Este último, recentemente introduzido, proporciona altos rendimentos da fração líquida.

No Quadro 5 são comparadas as características das frações obtidas em vários métodos de fracionamento.

QUADRO 5. Características das frações obtidas em vários métodos de fracionamento.

Item	Método de fracionamento			
	Seco (a)		com detergente (b)	com solvente (c)
	com filtro rotativo a vácuo	com filtro prensa com membrana		
OLEÍNA				
Rendimento	66,5	78,0	80,0	80,0
Ind. de Iôdo (Wijs)	57,07	56,95	59,0	58 - 60
Pto. de névoa (°C)	8,86	8,87	7,4	7 - 8
ESTEARINA				
Rendimento	33,6	22,0	20,0	20,0
Ind. de Iôdo (Wijs)	41,70	34,32	32,0	36 - 38
Pto. de fusão (°C)	49,99	53,86	54,0	45 - 50

(a) PLONIS, (1985); (b) BRAAE, (1976); (c) BERNARDINI, (1976).

Os rendimentos nos processos de fracionamento com detergente e solvente, apresentados no Quadro 5, não correspondem aos calculados a partir dos valores de índice de Iôdo reportados por esses autores.

Vantagem de ordem tecnológica e econômica são atribuídas aos processos de fracionamento seco com filtro prensa com membrana, tanto pela simplicidade do sistema como pelos baixos custos operacionais (PLONIS, 1985; TRUJILLO-QUIJANO *et alii*, 1986b).

2.2.3. Composição

dro 6. Como resultado da ação enzimática antes da esterilização dos frutos, o conteúdo de ácidos graxos livres é variável e geralmente maior que na maioria dos outros óleos vegetais. O aumento dos ácidos graxos livres acarreta um proporcional acréscimo no conteúdo dos glicerídeos parciais e uma correspondente diminuição dos triglicerídeos.

QUADRO 6. Composição percentual do óleo de dendê (BERGER, 1983).

Componente	%
Ácidos graxos livres	3,2
Monoglicerídeos	tr
1,2 - Diglicerídeos	0,8
1,3 - Diglicerídeos	1,2
Triglicerídeos	94,3
Insaponificáveis	0,5

a) Ácidos graxos

O ácido palmítico e o oléico são os principais ácidos graxos do óleo de dendê. Os ácidos graxos saturados e insaturados neste óleo encontram-se numa relação aproximada de 1:1.

A composição porcentual dos ácidos graxos de óleos de dendê comerciais, de diversas procedências, são apresentadas no Quadro 7.

b) Triglicerídeos

Os principais triglicerídeos do óleo de dendê são: o POP (palmítico-oleico-palmítico); POO (palmítico-oleico-oleico) e POL

QUADRO 7. Composição de ácidos graxos de óleos de dendê comerciais de várias procedências.

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

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

QUADRO 8. Composição dos triglicerídeos de óleos de dendê comerciais de várias procedências.

Número de ligações duplas	Triglicerídeos	Porcentagem		
		Sumatra ^(a)	Malásia ^(b)	Zaire ^(c)
0	PMMP	0,3	0,5	0,3
	MMP	0,6	0,2	0,2
	PPP	6,1	4,8	4,3
	PPS	0,9	0,8	1,1
	PSP	0,3	1,2	0,4
	Outros	0,3	0,4	0,3
Sub total		8,5	7,9	6,6
1	MOP	1,3	0,9	1,2
	POP	25,9	28,7	24,1
	POS	3,1	4,7	7,0
	SOS	-	0,2	0,5
	PIO	6,0	3,5	3,6
	SPO	0,3	0,3	0,5
	PSO	0,5	0,8	-
	Outros	0,8	0,6	1,2
Sub total		37,9	39,7	38,1
2	MOO	-	0,4	0,6
	POO	18,9	19,6	18,9
	SOO	2,6	1,8	2,8
	OIO	1,2	0,5	1,0
	PPL	1,7	0,9	0,4
	MILP	-	0,3	0,5
	PLP	6,8	6,9	7,8
	PLS	1,9	1,2	2,3
	Outros	1,9	0,8	0,7
Sub total		35,0	32,4	35,0
3	OOO	3,2	3,3	2,7
	MOO	-	0,1	0,2
	POO	2,6	5,5	4,0
	SOL	-	0,5	0,6
	MLO	-	0,1	0,3
	PIO	4,3	4,8	4,5
	SLO	0,5	-	0,6
	OPL	0,5	0,4	0,3
	Outros	0,6	0,1	0,1
Sub total		11,7	14,8	13,3
4 ou mais	OOL	1,5	1,9	1,8
	OLO	1,3	0,8	1,4
	PLL	2,6	1,4	2,2
	SLL	0,5	0,1	-
	LPL	-	-	0,4
	OSLe	0,8		0,7
	SOLe			
	SLeO			
	Outros	0,2	1,0	0,5
Sub total		6,9	5,2	7,0

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

c) Constituintes menores

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

c.1) Fosfolipídeos

Os fosfolipídeos são constituintes importantes da membrana celular que possuem na sua estrutura grupos polares e apolares (ONG & GOH, 1983). São considerados impurezas indesejáveis nos óleos e gorduras pelos problemas que geram na refinação e pelas perdas de óleo que acarretam (LIST *et alii*, 1978). As propriedades sinergistas dos fosfolipídeos com antioxidantes são de efeito benéfico para os óleos e gorduras (HUDSON & MAHGOU, 1981). Atribui-se aos fosfolipídeos a propriedade de atuar como sequestrante de ions pro-oxidantes (Fe e Cu), formando espécies inativas (GOH *et alii*, 1984a).

Segundo LONCIN *et alii* (1970), WEIR (1975) & BERGER (1983), os fosfolipídeos no óleo de dendê encontram-se na faixa de 500-1000ppm.

Os mais recentes trabalhos indicam que os fosfolipídeos, neste óleo, estão presentes em níveis de 20-80ppm (GOH *et alii*, 1982; 1984a, 1984b; SIEW & ONG, 1985). Segundo estes autores a maior parte do fósforo total determinado no óleo, é fósforo inorgânico. O

versão de fósforo em fosfolipídeos, conduz a resultados incorretos.

A fosfatidilcolina, a fosfatidiletanolamina e o fosfatidilinositol são os principais fosfolipídeos presentes no óleo de dendê. A composição dos fosfolipídeos deste óleo é apresentada no Quadro 9.

QUADRO 9. Composição dos fosfolipídeos do óleo de dendê (GOH *et alii*, 1982).

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

c.2) Glicolipídeos

Os glicolipídeos à semelhança dos fosfolipídeos também apresentam em sua estrutura grupos polares e apolares.

De acordo com GOH *et alii* (1985) os glicolipídeos no óleo de dendê estão presentes na faixa de 1000-3000ppm. Sendo estes, removidos nas primeiras etapas do refino.

Em óleos de dendê extraídos com solvente, o conteúdo de glicolipídeos é em torno de 1,4% (KNOR *et alii*, 1980). Os principais glicolipídeos presentes neste óleo são o monoglicosil digli-

QUADRO 10. Glicolipídeos do óleo de dendê extraído com solvente
(KNOR *et alii*, 1980).

Glicolipídeo	%
Monoglicosil diglicerídeo	26,8
Diglicosil diglicerídeo	23,1
Cerebrosídeos	12,9
Esteril glucosídeo	20,7
Não identificado	16,5

c.3) Esteróis

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

Ordinariamente os esteróis têm pouca influência no processamento dos óleos e gorduras, visto que são relativamente inertes e não atribui nenhuma propriedade importante ao óleo (SWERN, 1979).

Os principais esteróis do óleo de dendê são o β -sitosterol, o campesterol e o stigmasterol. No Quadro 11 é apresentada a composição dos esteróis do óleo de dendê.

QUADRO 11. Esteróis do óleo de dendê.

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

c.4) 4-Metilesteróis

Estes componentes de acordo com KOCHHAR (1983) estão presentes no óleo de dendê em teores em torno de 360ppm. No Quadro 12 é mostrada a composição dos 4-metilesteróis deste óleo.

QUADRO 12. 4-Metilesteróis do óleo de dendê.

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

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

c.5) Álcoois triterpênicos

Segundo KOCHHAR (1983) os álcoois triterpênicos (4,4'-di metilesteróis) estão presentes no óleo de dendê em teores de 320ppm aproximadamente. Os principais álcoois triterpênicos presentes neste óleo é apresentado no Quadro 13.

QUADRO 13. Álcoois triterpênicos do óleo de dendê.

Álcool trierpênico	Porcentagem		
	(a)	(b)	(c)
Cicloartanol	2	4,7	16,7
β -Amirin			20,1
Cicloartenol	60	57,1	50,1
24-Metilenecicloartanol	34	35,1	13,1

c.6) Tocoferóis e tocotrienóis

Estes compostos estão presentes no óleo de dendê bruto em níveis de 600-1000ppm (TAN & OH, 1981). Neste óleo, diferentemente da maioria dos óleos vegetais, os tocotrienóis são os compostos predominantes desta classe (>70%) (JACOBSSGERG *et alii* 1978).

Os tocoferóis além de atuar como antioxidantes naturais, são fisiologicamente ativos como vitamina E, alcançando nos óleos de dendê comerciais uma atividade vitamínica E de 210-460 U.I/g (CLEGG, 1973).

Os principais tocoferóis do óleo de dendê são: γ -tocotrienol, α -tocoferol e α -tocotrienol. No processamento do óleo de dendê as perdas de tocoferóis variam entre 15-60% (MacLELLAN, 1983).

QUADRO 14. Tocoferóis e tocotrienóis do óleo de dendê.

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

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

c. 7) Carotenóides

importância. Nos óleos comerciais sua ocorrência situa-se na faixa de 500-700ppm (MacLELLAN, 1983).

O conteúdo de carotenóides do óleo de dendê varia com o grau de maturação, origem e variedade dos frutos e com as condições de extração e estocagem do óleo (JACOBSBERG, 1975).

O teor de carotenóides em óleos de dendê de algumas origens e diferentes variedades são apresentados nos Quadros 15 e 16 respectivamente.

QUADRO 15. Conteúdo de carotenóides de óleos de dendê de várias origens (CLEGG, 1973).

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

QUADRO 16. Conteúdo de carotenóides de óleos de dendê de vários genótipos.

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

Os principais carotenóides presentes neste óleo, conforme mencionado por vários autores, são o α e o β -caroteno.

Segundo MULLER-MULOT (1976) o α e β -caroteno em óleos de dendê bruto, encontram-se numa relação aproximada de 1:2.

QUADRO 17. Composição dos carotenóides do óleo de dendê comerciais.

Carotenóides	Porcentagem		
	(a)	(b)	(c)
α -caroteno	36,4	21,8	29
β -caroteno	54,4	69,6	62
γ -caroteno	3,3	5,0	4
Licopeno	3,8	-	3
Xantofilas	2,2	4,1	2

(a) LONCIN *et alii* (1970); (b) WEIR (1975); (c) MacLELLAN (1983).

QUADRO 18. Conteúdo de α e β -caroteno em óleos de dendê bruto de várias procedências (MÜLLER-MULOT, 1976).

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

Do ponto de vista industrial, os carotenóides longe de serem uma vantagem, resultam num inconveniente para os refinadores, que objetivam produzir um óleo de cor clara e brilhante. Para esses propósitos, durante o refino físico, os carotenóides são destruídos pelo calor no curso da desodorização, a temperatura de 240-260°C (ATHANASSIADIS, 1978; LURGI UMWELT UND CHEMOTECHNIK GmbH, 1981). A eliminação destes pigmentos pode ser feita por adsorção com terras ativadas a temperatura moderada (100°C aproximadamente) (PRITCHARD, 1975; LIEW *et alii*, 1982; KHEOK & LIM, 1982) ou mediante o uso de terra ativada a temperatura mais elevada (150°C), quando a terra age como catalisador da degradação dos carotenóides (LONCIN *et alii*, 1970). A redução destes pigmentos por adsorção é influenciada pelo tipo e quantidade de adsorvente, temperatura e tempo de branqueamento, isso obedecendo a lei de Freundlich (SWERN, 1979).

Na destruição térmica destes pigmentos (240-260°C), segundo LONCIN (1975a) & SULLIVAN (1976), eles são convertidos em compostos policíclicos aromáticos não voláteis que ficam remanescentes no óleo refinado.

ROST (1976) analisou amostras de óleos de dendê submetidas a vários tratamentos, encontrando que os compostos policíclicos aromáticos diminuíam durante processos de neutralização térmica e de branqueamento e desodorização. Estes resultados, segundo JACOBSBERG (1984b), não indicam que o tratamento térmico seja acompanhado pela formação destes compostos. Por outro lado, os traços destes compostos remanescentes no óleo refinado são geralmente da mesma magnitude que as encontradas em outros óleos comestíveis tais como: soja, milho e amendoim (ROST, 1976).

de traços de compostos policíclicos aromáticos não acarretam problemas de toxicidade.

QUADRO 19. Conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ($\mu\text{g/K}$) em óleo de dendê tratado termicamente (ROST; 1976).

Hidrocarboneto policíclico aromático	Óleo de dendê bruto	Neutralizado termicamente (260°C)	Branqueado e desodorizado (270°C)
Antraceno	7	2	3
Fenantreno	9	2	0
Fluoranteno	6	2	1
Pireno	3	3	1
Benzoantraceno	1	1	0
Criseno	1	1	1
TOTAL	27	11	6

HINNEKENS *et alii* mencionam que os carotenóides do óleo de dendê, durante o tratamento térmico, originam duas frações: uma volátil e outra não volátil. Na fração volátil compostos como tolueno, m e p-xileno, 1,1,6 trimetil-1,2,3,4 tertrahidronaftaleno e certo número de derivados do ciclohexano foram identificados. Nesse trabalho são indicados os possíveis caminhos da ciclização do β -caroteno.

Pelo fato de serem as moléculas de carotenóides altamente insaturadas, estas são muito sensíveis à oxidação. A Figura 6 exibe o mecanismo de autooxidação do β -caroteno proposto por ONG & GOH (1983). Estes autores citam que o radical peróxido é envolvido na oxidação, sendo que os fatores estéricos e ele-

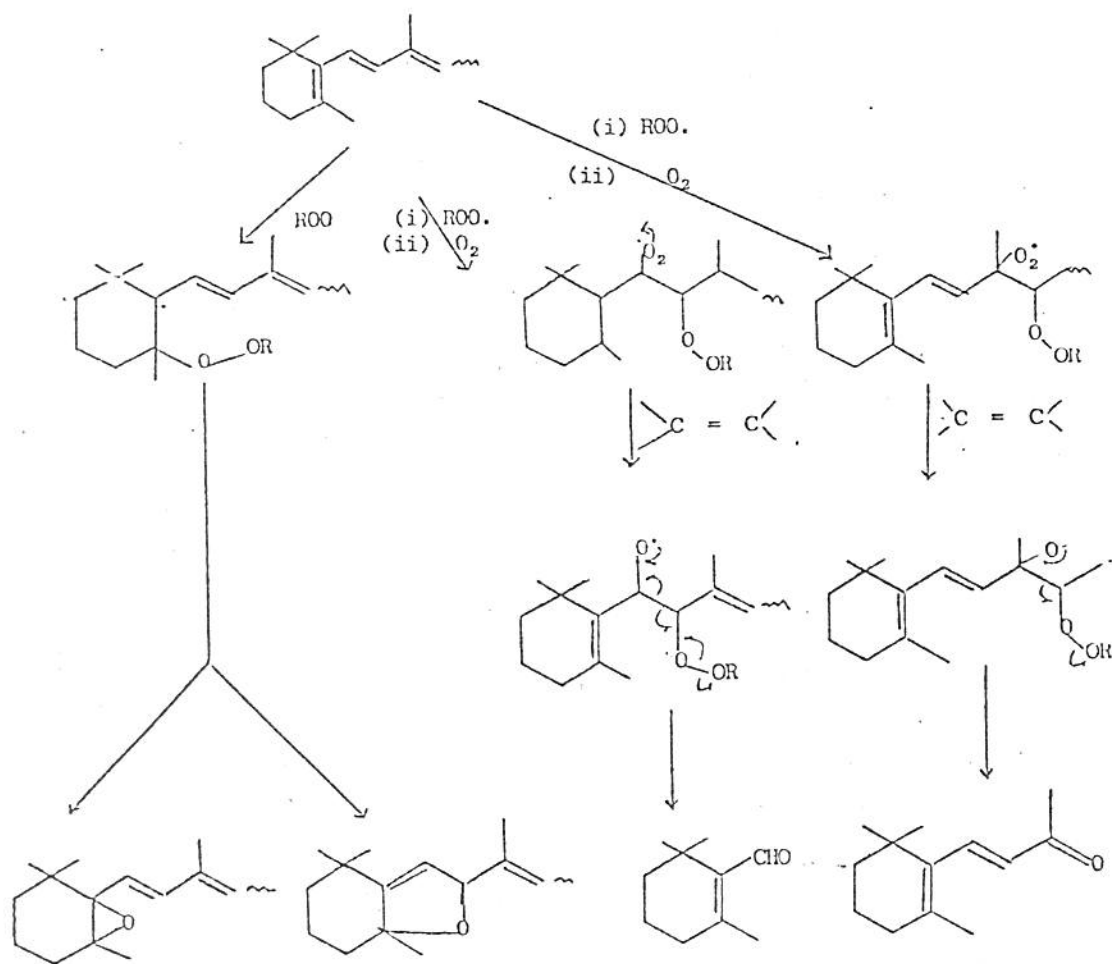


FIGURA 6.- Mecanismo de oxidação do β - caroteno proposto por ONG & GOH (1983).

plexos coloridos com as cadeias de ácidos graxos oxidados, o que dificulta o posterior branqueamento deste óleo.

2.3. Extração de carotenóides do óleo de dendê

2.3.1. Procedimentos

a) Por saponificação

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

Diferentes métodos de saponificação e extração da fração insaponificável foram propostos, tais como: a secagem do sabão por atomização (UNGNADE & RICHARDS, 1936); secagem por adição de agentes dessecadores (CROSS, 1936); saponificação e secagem a vácuo (TABOR & SEIBERT, 1949); saponificação com solução alcoólica concentrada (VERMEULEN, 1939) e extração dos pigmentos do sabão com solventes clorados (LE CAROTÉNE FRANÇAIS S/A, 1954; BUXTON, 1943a).

b) Por adsorção

O emprego de adsorventes como: alumina, terras de branqueamento, carvão ativado, carbonato de cálcio e óxido de magnésio; foi proposto por KAUFMANN (1940) para recuperar os pigmentos carotenóides do óleo de dendê. Este autor sugere, preferivelmente, o uso de terras de branqueamento em proporções de 5:1 (terra: óleo, m/m). Nesse processo a adsorção é conduzida em miscela óleo-dissulfeto de

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

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

Nos processos citados por LEVER BROTHERS & UNILEVER LIMITED (1953, 1954) e ONG & PENG (1980) o óleo dissolvido em éter de petróleo é passado numa coluna empacotada com carvão ativado (previamente tratado) e após a lavagem da coluna com o mesmo solvente, os pigmentos são eluídos com benzeno, tolueno ou xileno.

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

c) Por transesterificação

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

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

O processo "Granimar" descrito por LONCIN (1975b) é um melhoramento dos métodos anteriormente descritos. Em primeiro lugar os ácidos graxos livres são esterificados com álcool (metanol e etanol) em presença de catalizador ácido, procedendo logo a alcoólise do óleo em presença de catalizador alcalino em excesso. Os estêres são lavados e destilados a pressão reduzida, fornecendo, assim, os pigmentos. Os ésteres são reesterificados com o glicerol recuperado. Os triglicerídeos obtidos são lavados e desodorizados, obtendo-se um óleo refinado e interesterificado.

d) Por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê não é simples, devido a pouca diferença de polaridade existente entre os triglicerídeos e os carotenóides (JACOBSEGERG, 1984b). Solventes como furfural e 2-pirrolidona podem ser empregados para este propósito (LONCIN, 1987).

Os primeiros processos de extração líquido-líquido que utilizaram furfural, foram empregados na refinação de petróleo (EICHWALD, 1925). De certos óleos vegetais como óleo de soja e linhaca foram separadas com furfural frações altamente insaturadas

Uma fração concentrada de carotenóides pode ser obtida do óleo de dendê tratando-o com furfural. As proporções mais adequadas de óleo: furfural encontram-se em torno de 1:15-1:30 (m/m). A pouca solubilidade dos glicerídeos saturados e monoinsaturados, permite separar uma fração dos glicerídeos mais insaturados junto com a maior parte dos pigmentos. Consegue-se neste processo aumentar até 3 vezes o teor de caroteno no extrato (MELLIER & SERVANT, 1954).

e) Por extração super crítica

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

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

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

f) Por destilação molecular

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

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

g) Processo com uréia

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

h) Processo de precipitação com Iôdo

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

i) Por superesfriamento

A cristalização do óleo de dendê a baixas temperaturas são propostos por BUXTON (1943b) e MARTINENGHI (1974). Nesses processos a gordura cristalizada é separada por filtração e, os pigmentos, em sua maior parte, ficam em solução. Após a destilação do solvente é obtido um concentrado de carotenóides.

BUXTON (1943b) sugere, preferivelmente, o uso de dicloroetileno como solvente. MARTINENGHI (1974) propõe a cristalização em dois solventes: hexana e acetona.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Óleos de dendê bruto, procedentes dos estados da Bahia e do Pará.

Carvões ativados de vários tipos e procedências, cuja relação apresentamos no Quadro 20.

QUADRO 20. Relação dos carvões ativos usados no presente trabalho.

Carvão Ativado	Procedência
CB-315	a
CB-316	a
WKG-C2	a
WKG	a
WKG-RA (alcalino)	a
WKG-RA (ácido)	a
WKG-RB	a
GC 20x50*	a
GMA 20x40*	a
M-695	b
MSF-695	b

a - Indústrias Químicas Carbomafra S/A, Curitiba, PR.
b - Aticarbo S/A, São Bernardo do Campo, SP.

Visando facilitar o entendimento do presente texto, a descrição dos equipamentos e reagentes utilizados foi incluída ao longo da exposição da metodologia empregada.

3.2. Métodos

3.2.1. Determinação do pH dos carvões ativados e terra ativada

Segundo o método descrito por HASSLER (1974). A leitura do pH foi feita no potenciômetro Schott Geräte pH-Meter CG 710.

3.2.2. Determinação de carotenos totais

Adotou-se a metodologia seguinte: num balão volumétrico de 25mL foi pesada a amostra em quantidade suficiente para dar uma leitura espectrofotométrica entre 0,2 - 0,8 de absorbância e o volume completado com solvente (hexana, éter de petróleo, isooctano ou outro). A leitura foi feita no comprimento de onda de máxima absorbância (previamente determinado) e, os resultados, expressos como β -caroteno. Valores de absortividade foram obtidos da tabela apresentada por DAVIES (1976). Para os cálculos aplicou-se a fórmula seguinte:

$$\text{ppm de carotenos totais} = \frac{\text{Absorbância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{E_{1\%}^{1\text{cm}} \times \text{peso da amostra}}$$

Para determinar carotenos nas misturas óleo-solvente, estas foram diluídas ou concentradas, conforme requerido, para dar uma leitura espectrofotométrica adequada. Fazendo uso da fórmula seguinte, foi obtido o resultado em mg de carotenos totais.

$$\text{Absorbância} \times \text{volume (mL)} \times 10$$

As leituras da absorbância foram feitas no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 3, em células de vidro de 1cm.

Nesta determinação todas as operações foram conduzidas no escuro e, ainda, o material com o pigmento foi protegido da luz difusa com papel de alumínio.

3.2.3. Estimativa dos valores de extinção ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) do β -caroteno em tolueno e acetona

Por carência de dados na literatura dos valores da extinção ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) do β -caroteno em tolueno e acetona, estes foram estimados conforme descrevemos a seguir: primeiramente determinou-se o teor de carotenos totais no óleo de dendê bruto em hexana (Eci-bra, p.a.), tomando o valor médio de 5 determinações. Logo pesou-se em 5 balões de 25mL entre 0,04 - 0,09g de óleo de dendê bruto, completando o volume com tolueno (Merck, p.a.). De maneira similar foram preparadas 5 amostras, completando o volume com acetona (Merck, p.a.). Em seguida, a absorbância foi lida no comprimento de onda máximo (457nm em tolueno e 447nm em acetona) e os valores da extinção foram estimados fazendo uso da fórmula seguinte:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{\text{Absorbância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{\text{ppm de caroteno na amostra} \times \text{peso da amostra}}$$

Das 5 determinações em tolueno e acetona foi tomado o valor médio da extinção estimada.

3.2.4. Seleção dos carvões ativados

O critério para seleção dos carvões ativados foi baseado na sua capacidade de adsorção e na posterior recuperação dos caro-

a) Avaliação da capacidade adsorptiva dos carvões ativados

Este estudo foi conduzido utilizando a equação de Freundlich (SWERN, 1979), cuja expressão é:

$$x/m = Kc^n$$

Nesta equação x é a quantidade de soluto adsorvido por m gramas de adsorvente, c é a concentração residual do soluto na solução, K e n são constantes. As unidades empregadas neste estudo são:

x = caroteno adsorvido (mg);

m = quantidade de carvão utilizado (g) e

c = caroteno residual (mg)

Procedimento

Quatro determinações foram feitas para cada carvão, usando proporções de 5, 10, 15 e 20 partes de carvão por 100 partes de óleo (p/p); para cada determinação pesou-se 18g de óleo de dendê bruto num becker de 100mL, o carvão foi misturado com 40mL de hexana (Ecibra, p.a.), adicionada ao óleo e mantido sob agitação magnética constante (500rpm) por 10 minutos. Em seguida foi filtrada com papel Whatman nº 1 num funil de Büchner, usando celite como coadjuvante de filtração. O carvão filtrado, foi lavado no mesmo filtro com 30mL de hexana. Nos filtrados reunidos determinou-se o teor de carotenos totais, obtendo-se, por diferença com o conteúdo inicial de caroteno na amostra, a quantidade de caroteno adsorvido no carvão.

b) Adsorção e desorção dos carotenóides em carvões e ter-

te por 100 partes de óleo (p/p), procedendo de maneira similar ao item anterior, com a diferença que, os adsorventes antes da adição ao óleo foram tratados com antioxidante TBHQ (Fluka A.G., Buchs SG) em proporção de 0,5% em relação ao peso do adsorvente. O antioxidante foi adicionado em solução a 2% em EtOH absoluto (Merck, p.a.).

Após a adsorção dos pigmentos e lavagem do adsorvente com hexana no mesmo filtro, os pigmentos foram eluídos do carvão com 250mL de tolueno e da terra ativada com 200mL de acetona. No filtrado foi determinado a quantidade de carotenóides recuperados.

3.2.5. Processos para recuperar os carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

a) Mediante o emprego de coluna

Dez gramas de carvão WKG-RA (alcalino) foi misturado com 50mL de hexana e, em seguida, 2,5mL de uma solução de TBHQ a 2% em EtOH absoluto foi acondicionado à mistura. Esta suspensão foi empacotada, numa coluna de 2,3cm de diâmetro e 25cm de comprimento conectada a um kitasato ligado à trompa de vácuo. A altura do empacotamento foi de 8,0cm. Em seguida descarregou-se o excedente de solvente sob leve sucção, até atingir 1cm acima do topo da coluna. A seguir 20g de óleo de dendê, dissolvido em 45mL de hexana foram eluídos através da coluna e lavada com 135mL do mesmo solvente. Procedeu-se depois, a eluição dos pigmentos com 365mL de tolueno. Nas miscelas foram determinadas o conteúdo de carotenos totais, calculando, os rendimentos, por simples diferença entre o adsorvido e recuperado.

Uma experiência similar, outra experiência foi conduzida usan-

b) Recuperação de carotenóides de óleo de dendê. Procedimento global

Alternativamente ao emprego de colunas empacotadas com carvão ativado, neste trabalho foi examinado um processo para recuperar os pigmentos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado, cuja sequência de operações obedece em linhas gerais ao fluxograma mostrado na Figura 7.

Foram avaliados os principais parâmetros que influem neste processo, com a finalidade de otimizá-lo.

As metodologias usadas no estudo dos parâmetros estão descritas no item 3.2.6.

3.2.6. Avaliação dos principais parâmetros que influem no processo global de recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

Parâmetros avaliados:

a) Tipo de solvente para diluição do óleo inicial

Tolueno (Ecibra, p.a.), acetona (Vetec, p.a.), éter de petróleo (Ecibra, p.a.) e hexana (Ecibra, p.a.), foram os solventes utilizados para diluição do óleo na etapa de adsorção. Este estudo foi conduzido usando proporções de 5, 10, 15 e 20 partes de carvão (WKG-RA, alcalino) por 100 partes de óleo (p/p) e uma relação óleo:solvente de 1:2 (v/v). A adsorção foi conduzida com 18g de óleo num becker de 100mL, mantida sob agitação magnética constante (500rpm) por um tempo de 10 minutos. Em seguida foi filtrada num funil de Büchner usando papel de filtro Whatman nº 1 e celite como coadjuvante de filtração. O carvão filtrado foi lavado no mes

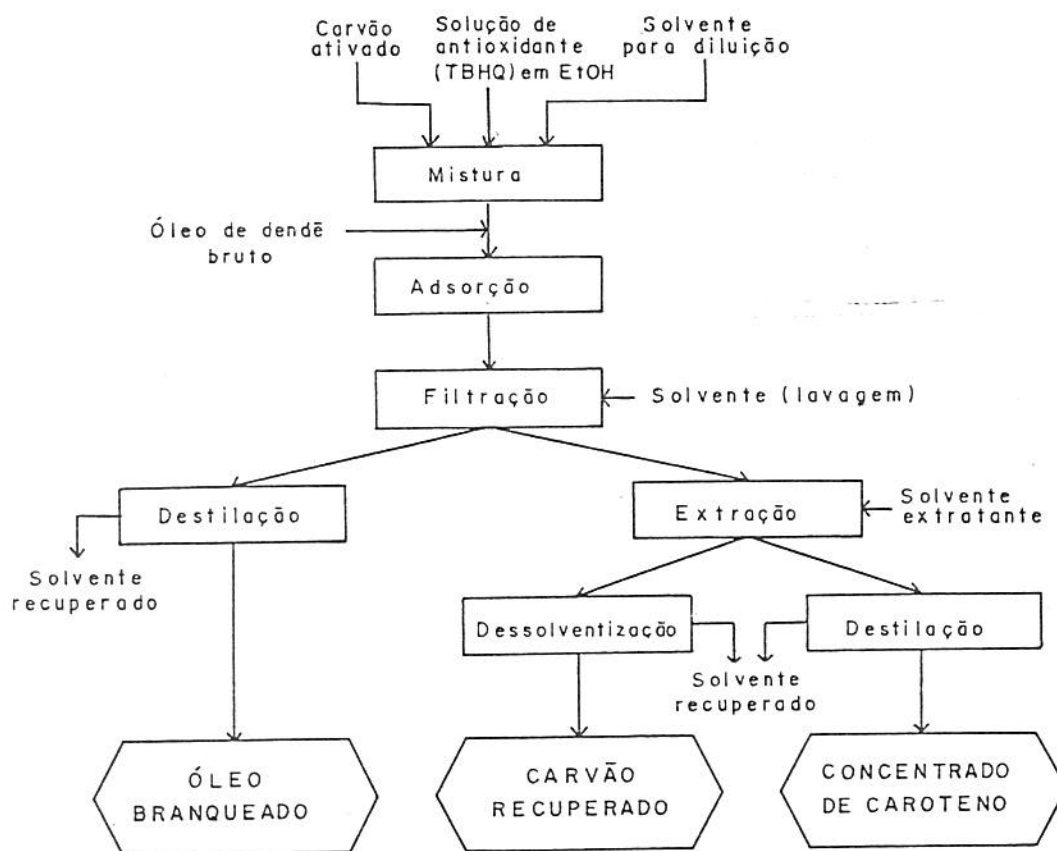


FIGURA 7.- Fluxograma do processo de recuperação de carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado. Processo global.

b) Influência da relação óleo:solvente no processo de adsorção

Relações de 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 de óleo:solvente (hexana, v/v) foram utilizadas para diluir o óleo na etapa de adsorção. As proporções de carvão (WKG-RA, alcalino) e as condições de adsorção foram as mesmas que do item anterior.

c) Influência do grau de agitação durante a adsorção

Nesta experiência foi usado o misturador JAN & KUNKEL, IKA WERK 7813 Staufen, de rotação variável (0-2.500 rpm), equipado com agitador tipo R-1341, nº 5 que consiste de duas paletas de 50mm cruzadas na extremidade de um eixo de 150mm de comprimento.

Determinou-se neste estudo as eficiências de adsorção dos pigmentos usando rotações de 0, 100, 300, 500, 800 e 1000rpm. Para cada experiência foi usado carvão (WKG-RA, alcalino) em proporções de 10 partes por 100 de óleo (p/p), uma relação óleo:solvente (hexana) de 1:2 (v/v) e um tempo de adsorção de 10 minutos. O carvão foi separado por filtração nas condições usuais e, nos filtrados, determinou-se o teor de carotenos residuais.

d) Tempo de contato na adsorção dos carotenóides

A intervalos de tempo de 1, 3, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 minutos foram determinados a porcentagem de carotenos adsorvidos pelo carvão.

A experiência foi conduzida em 4 etapas. Em cada etapa foi pesado 90g de óleo de dendê bruto num becker de 400mL. Manteve-se uma relação óleo:solvente (hexana) de 1:2 (v/v) e uma proporção de 15 partes de carvão WKG-RA (alcalino) por 100 partes de óleo

tempos 1, 3 e 6 minutos (alíquotas de 25:50mL); 10, 20 e 30 minutos; 40, 50 e 60 minutos e 70, 80, 90 e 100 minutos, respectivamente. Estas amostras foram imediatamente filtradas, como descrito no item 3.2.6.a., sendo o solvente removido dos filtrados, a 40°C a pressão reduzida. No óleo residual foi determinado o conteúdo de carotenos totais obtendo-se, por diferença, a porcentagem de caroteno adsorvido no carvão.

e) Influência da quantidade de carvão na remoção de ácidos graxos livres e de cor.

Proporções de 1, 3, 5, 7, 10, 15 e 20 partes de carvão WKG-RA (alcalino) por 100 partes de óleo (p/p.) foram utilizadas. O volume de óleo de dendê utilizado em cada experiência foi de 15mL, a relação óleo:solvente(hexana) de 1:2 (v/v), a agitação magnética foi mantida constante (500rpm) e o tempo de adsorção de 10 minutos. Em seguida a mistura foi filtrada como descrito no item 3.2.6.a. O solvente foi removido dos filtrados nas condições citadas no item anterior.

Nos óleos residuais determinou-se o teor de carotenos totais, a porcentagem de ácidos graxos livres e a cor.

A porcentagem de ácidos graxos livres determinou-se pelo método oficial da AOCS Ca 5a-40, usando timol azul como indicador e os resultados foram expressos como porcentagem de ácido palmítico.

A cor foi determinada pelo método da AOCS Cc 13b-45, a leitura realizou-se no tintômetro Lovibond modelo E, utilizando células de 1 polegada. Registrou-se unicamente a cor vermelha.

f) Efeito da acidez inicial do óleo na capacidade adsor-tiva do carvão ativado

Duzentas gramas de óleo de dendê bruto foram submetidos a fracionamento seco à temperatura de 25°C, com a finalidade de produzir uma amostra com maior porcentagem de ácidos graxos livres (AGL). A oleína assim obtida apresentou um teor de AGL de 7,09% (expresso como ácido palmítico). Parte desta oleína (100g) foi neutralizada com NaOH, lavada e seca a vácuo. A oleína neutralizada apresentou um teor de AGL de 0,07%. Porções de oleína bruta e neutralizada, calculadas pelo quadrado de Pearson, foram misturadas para produzir amostras com diferentes porcentagens de AGL (2, 4 e 6%). Finalmente determinou-se o conteúdo de carotenos totais nas amostras.

Devido às diferenças encontradas no conteúdo de carotenóides, foi aplicado novamente o quadrado de Pearson com a finalidade de igualar as concentrações de carotenóides das amostras, misturando-as com óleo de soja refinado.

Das amostras assim obtidas, alíquotas de 25mL cada uma foram submetidas ao tratamento com carvão ativado WKG-RA (alcalino) em proporções de 10 partes de carvão por 100 partes de óleo (p/p), mantendo as condições de adsorção similares às do item anterior. Após a filtração do carvão e remoção do solvente do filtrado, nas condições usuais, foram determinados no óleo residual o conteúdo de carotenos totais e a porcentagem de AGL.

g) Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas

O objetivo desta experiência foi o de comparar a eficiência de adsorção do carvão adicionada em etapas com a do carvão adi

mesma (15 partes de carvão por 100 partes de óleo, p/p). As condições de adsorção: agitação e relação óleo:solvente foram similares as descritas no item 3.2.6.e.

A experiência foi montada conforme ilustra-se na Figura 8.

Este estudo foi dividido em 4 etapas: A, B, C e D. Na etapa A conduziu-se a adsorção com 5 partes de carvão, tomando amostras nos tempos 1, 3 e 5 minutos. Na etapa B, 5 partes de carvão foram adicionadas no tempo zero e decorridos 5 minutos foram adicionadas mais 5 partes de carvão e, as amostras, foram tomadas aos 6, 8, e 10 minutos. Na etapa C, no tempo zero, aos 5 minutos e aos 10 minutos foram adicionados sucessivamente 5 partes de carvão e as amostras foram tomadas aos 11, 13 e 15 minutos de contato. Na etapa D, todo o carvão (15 partes) foi adicionado ao início da mistura (tempo zero) e, as amostras foram tomadas nos tempos 1, 3, 6, 10 e 15 minutos de mistura.

h) Estudo da capacidade adsortiva de carvões reusados (contendo caroteno remanescente adsorvido)

Este estudo foi conduzido conforme fluxograma mostrado na Figura 9.

As etapas de adsorção foram realizadas com 20mL de óleo de dendê bruto (num becker de 100mL) e uma proporção de 15 partes de carvão ativado WKG-RA (alcalino) por 100 partes de óleo (p/p). A adsorção foi conduzida em miscela óleo:solvente (hexana) numa relação 1:2 (v/v) e mantida sob agitação magnética constante de 500rpm por 10 minutos. Completada a etapa de adsorção, a suspensão foi filtrada e, o carvão, lavado no mesmo funil com hexana numa

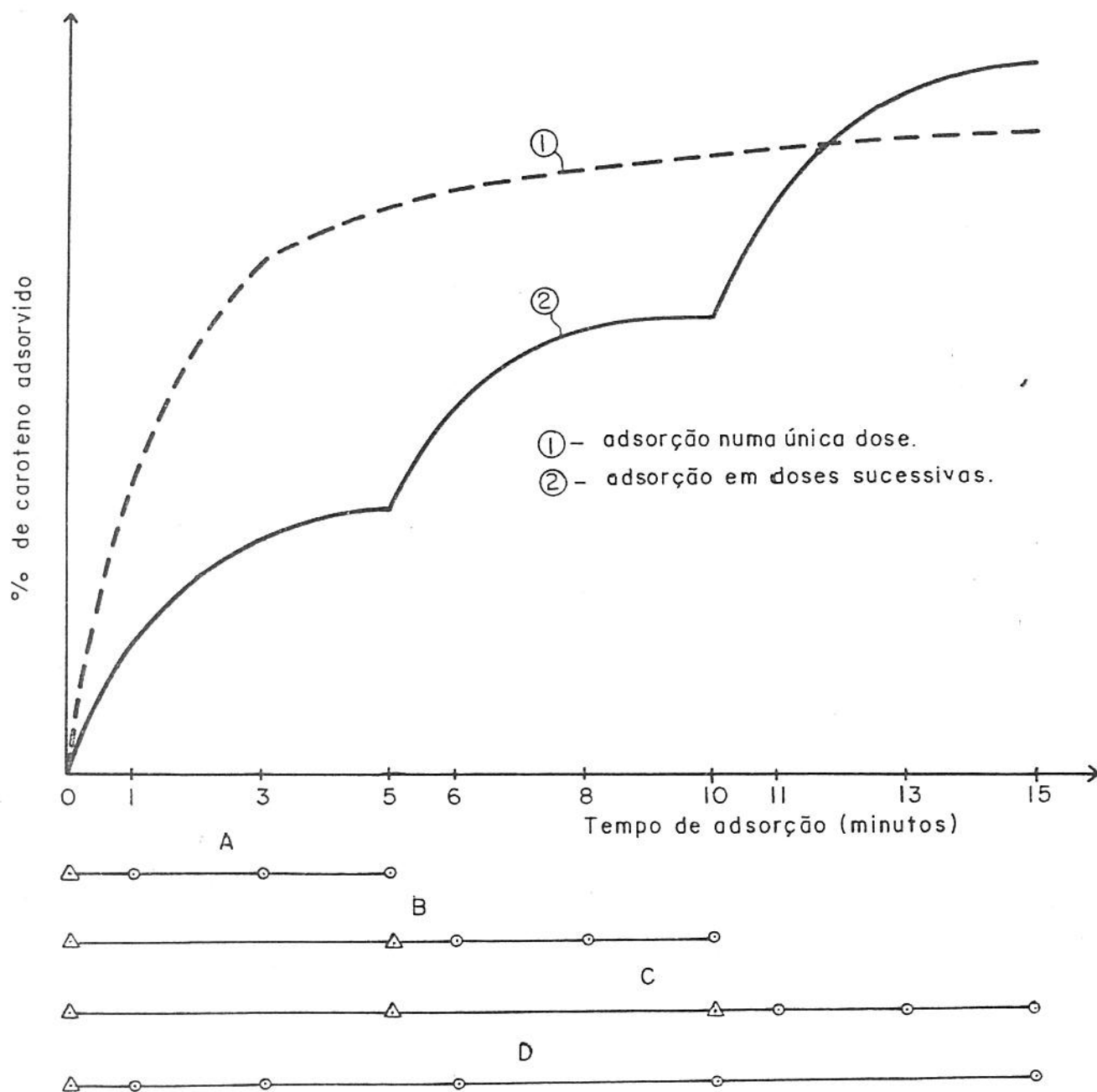


FIGURA 8.- Esquema da metodologia usada no estudo do efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas. Os pontos Δ indicam os tempos nos quais foi adicionado o carvão (5 partes cada vez nas etapas A, B e C e 15 partes na etapa D); os pontos $\circ$ indicam os tempos em

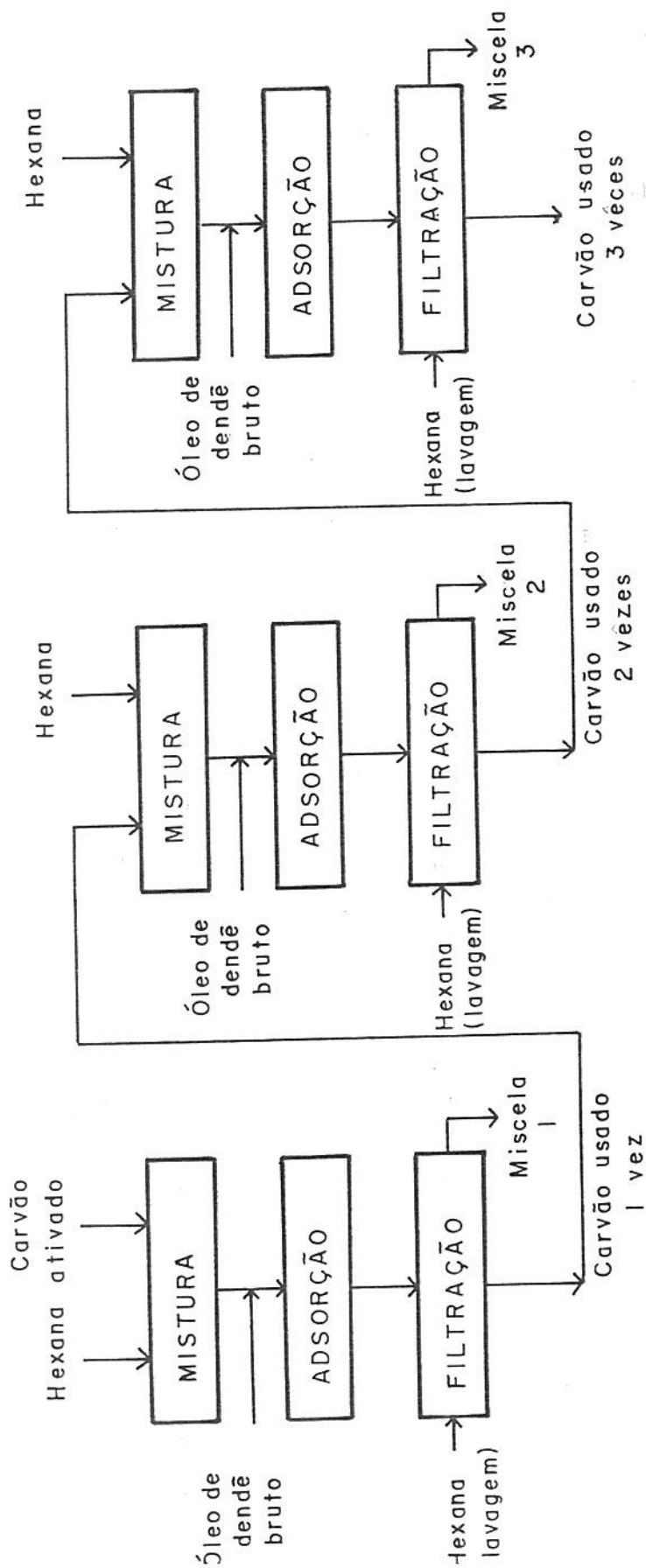


FIGURA 9.- Fluxograma da metodologia usada no estudo da capacidade adsorptiva de carvões reusados (contendo caroteno remanescente adsorvido).

Nas mistelas obtidas determinou-se o teor de carotenos residuais, obtendo, por diferença, a quantidade de caroteno adsorvido no carvão.

i) Recuperação do óleo absorvido pelo carvão

Durante o processo de adsorção dos pigmentos do óleo de dendê, parte deste óleo fica absorvido no carvão. O objetivo desta experiência foi de determinar, nas condições usuais, a quantidade de solvente necessária para recuperar este óleo do carvão.

Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: num becker de 100mL, foi misturado 20g de óleo de dendê com hexana numa proporção de 1:2 (v/v) e, em seguida, 20 partes de carvão (WKG-RA alcalino) por 100 partes de óleo (p/p) foi adicionado na solução e mantido sob agitação magnética de 500rpm por 10 minutos. Seguidamente a suspensão foi filtrada com papel Whatman nº 1 num funil de büchner (superfície filtrante = $30,2\text{cm}^2$, $\Delta P = 300\text{mbar}$).

A lavagem foi conduzida no mesmo funil usando hexana em proporções de 2,5, 5, 10, 15 e 20mL de solvente por grama de carvão utilizado.

Determinou-se nos filtrados a quantidade de óleo recuperado, obtendo, por diferença, a quantidade de óleo retido no carvão.

j) Extração dos carotenóides adsorvidos no carvão

O tipo de solvente, tempo de desorção e o rendimento de recuperação destes pigmentos usando várias relações carvão:solvente com extrações sucessivas, foram os parametros aqui avaliados.

Os solventes: benzeno (Ecibra, p.a.); tolueno (Merck, p.a.); acetona (Merck p.a.); clorofórmio (Aldrich, p.a.); ciclohe-

foi conduzida conforme descrito no item 3.2.4.b. A desorção dos pigmentos foi realizada usando uma relação carvão:solvente extratante de 1:50 (g/mL). Nos filtrados determinou-se o teor de carotenos recuperados.

Para avaliar o tempo de desorção, foi usado 240g de óleo de dendê bruto. A adsorção foi realizada num becker de 1 litro, mantendo as condições similares a do item anterior. Para desorção dos pigmentos do carvão foi usado tolueno numa proporção de carvão: solvente de 1:50 (g/mL), mantendo sob agitação magnética constante (500rpm). Alíquotas de 15-25mL foram tomadas a 1, 3, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 minutos de desorção. As amostras foram imediatamente filtradas e o solvente removido a temperatura de 40°C a pressão absoluta de 5mm de Hg. Finalmente determinou-se o conteúdo de carotenos totais nos extratos.

O rendimento na recuperação dos pigmentos usando várias relações carvão:solvente e extrações sucessivas foi examinado da seguinte maneira: num becker de 100mL foi pesado 15mL de óleo de dendê bruto. As proporções de carvão, óleo:solvente (hexana) e antioxidantes (TBHQ), assim como as condições de adsorção, separação e lavagem do carvão, foram similares as descritas no parágrafo anterior.

A desorção dos carotenóides foi conduzida em 1, 2 e 3 extrações, usando proporções de carvão:solvente (tolueno) de 1:10, 1:25, 1:50, 1:75 e 1:100 (g/mL). As operações de desorção foram realizadas sob agitação magnética constante de 500rpm, durante 10 minutos. Seguidamente a miscela foi separada do carvão nas condições usuais. Nas mistelas separadas determinou-se o teor de carotenos totais.

3.2.7. Condições ótimas para a extração de pigmentos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

Após o estudo dos parâmetros que influem no processo global de recuperação de carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado, foi conduzido um experimento fazendo uso das condições ótimas encontradas para a extração destes pigmentos.

Nesse experimento foi usado 200g de óleo de dendê bruto e 40g de carvão ativado WKR-RA (alcalino). Antes da adsorção o carvão foi misturado com 444mL de hexana e 2mL de uma solução de antioxidante (TBHQ) ao 10% em EtOH. Esta suspensão foi adicionada ao óleo e mantida sob agitação magnética constante de 500rpm por 5 minutos. Seguidamente, o carvão foi separado por filtração num funil de Büchner (superfície = 154cm², ΔP = 300mbar) e lavado no mesmo funil com 200mL de hexana. A desorção dos pigmentos foi conduzida em duas etapas, cada uma com 1000mL de tolueno sob agitação magnética de 500rpm por 5 minutos. O carvão foi filtrado nas condições usuais. Finalmente, após a destilação e recuperação do solvente das mistelas foram obtidos um óleo branqueado e um extrato concentrado em carotenóides. Estes produtos foram analisados e comparados com o óleo bruto inicial. As metodologias usadas nas análises estão listadas no item 3.2.9 e as características do óleo de dendê e seus produtos estão apresentadas no item 4.5.4.

3.2.8. Produção de extratos concentrados de carotenóides por cristalização fracionada do óleo de dendê

Procedeu-se a cristalização fracionada do óleo de dendê em solvente (acetona) de acordo com o fluxograma mostrado na Figura

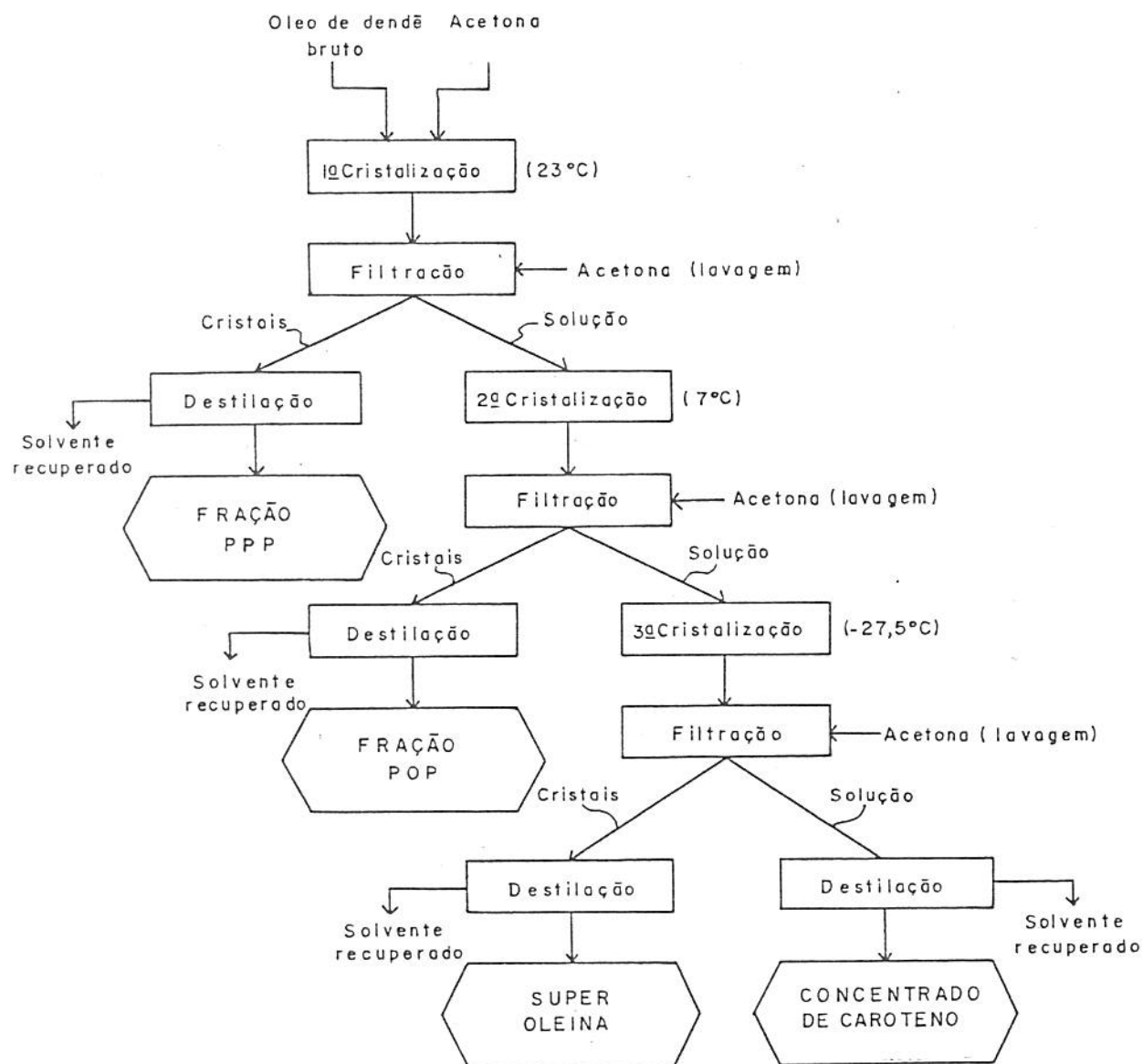


FIGURA 10.- Fluxograma para produção de concentrados de carotenóides do óleo de dendê por cristalização fracionada.

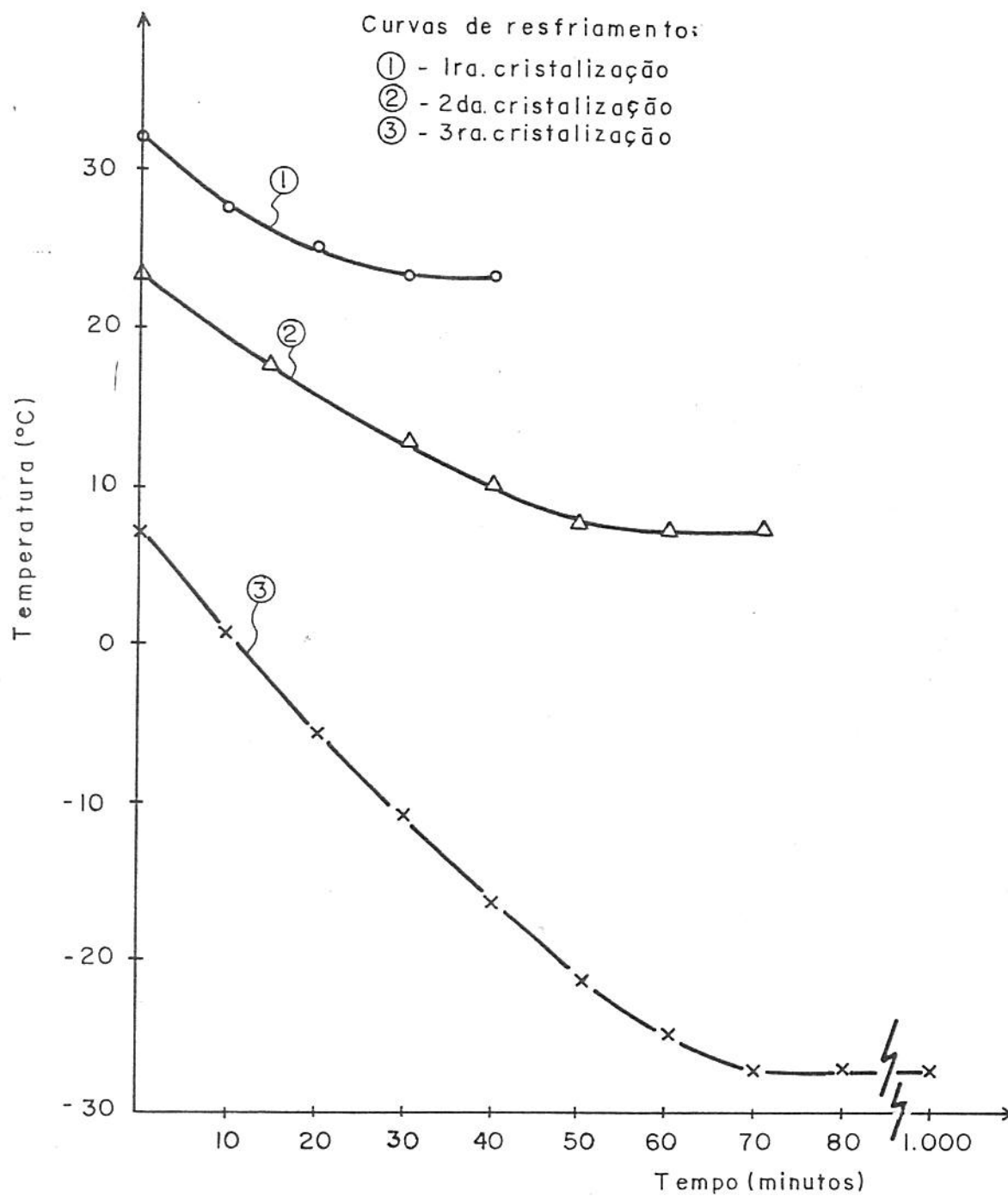


FIGURA 11.- Curvas de resfriamento para a cristalização fracionada do óleo de dendê em acetona.

Esta experiência foi conduzida com 200g de óleo de dendê bruto num vaso de reação de 1 litro, fechado e equipado com agitador. Este vaso foi colocado num banho termostatzado Lauda RM6. A primeira cristalização foi realizada a 23°C, resfriando lentamente a solução. Seguidamente, os cristais foram filtrados num funil de Büchner sob leve sucção ($\Delta P = 300\text{mbar}$) e lavados com 200g de acetona a mesma temperatura. O precipitado após a remoção do solvente, fornece a primeira fração (fração PPP). O filtrado foi, a seguir, submetido a uma segunda cristalização a temperatura de 7°C. Após a filtração e lavagem dos cristais com 400g de acetona (a mesma temperatura) e destilação do solvente é obtida a segunda fração (fração POP). O filtrado contendo em solução a maior porção de carotenóides foi cristalizado a temperatura de -27,5°C. Os cristais foram filtrados e lavados com 600g de acetona (a mesma temperatura). Após a remoção do solvente do precipitado e do filtrado são obtidos, respectivamente, a fração super-oleina e o extrato concentrado de carotenóides.

Os produtos obtidos: fração PPP, fração POP, super-oleina e o extrato concentrado de carotenóides, foram analisados e comparados com o óleo de dendê inicial.

As metodologias usadas nas análises estão listadas no item 3.2.9.

3.2.9. Caracterização do óleo de dendê bruto e seus produtos obtidos por adsorção com carvão ativado e cristalização fracionada

As análises foram realizadas de acordo com as seguintes

a) Determinação de carotenos totais - seguiu-se a metodologia descrita no item 3.2.2.

b) Identificação e quantificação dos carotenóides - basicamente seguiu-se a metodologia descrita por RODRIGUEZ *et alii* (1976), constando das seguintes etapas: saponificação; cromatografia em coluna; identificação e determinação quantitativa.

b.1.) Saponificação - para óleos de dendê bruto o tamanho da amostra foi de 1,0g e para os extratos de carotenóides de 0,2g. A amostra foi, a seguir, dissolvida com 100mL de éter de petróleo. A saponificação foi conduzida adicionando-se igual volume de solução metanólica de KOH a 20% sendo a mistura mantida por uma noite. Após a saponificação, a solução de pigmentos foi lavada com água, num funil de separação. Em seguida, foi feita a secagem da solução etérica de pigmentos com sulfato de sódio anidro.

b.2.) Cromatografia em coluna - a solução de pigmentos foi concentrada até cerca de 20mL num evaporador rotativo a vácuo a 30°C.

Foi usada uma coluna de vidro de 2cm de diâmetro por 20cm de altura, empacotada com óxido de alumínio de atividade II-III 70-230 mesh (Merck, p.a.). No topo da coluna uma pequena quantidade de Na_2SO_4 foi adicionada para prevenir que restos de umidade presentes na amostra passasse para coluna. Em seguida usou-se éter de petróleo, através da coluna, para completar o empacotamento. Logo a solução concentrada de pigmentos foi eluída sucessivamente com porções de 50mL de 1, 2 e 5% de éter etílico e 2, 5 e 8% de acetona em éter de petróleo. A última fração foi eluída com 50mL de 10% de água em acetona. As frações eluídas com acetona foram lavadas

forme necessário, até um volume conhecido.

b.3.) Identificação - os pigmentos foram identificados pelos seguintes parâmetros: espectro de absorção visível; ordem de eluição na cromatografia em coluna; valores de R_f e co-cromatografia com carotenóides autênticos em camada delgada. Os espectros de absorção foram determinados no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 3. Os valores R_f foram determinados em cromatofolhas de Al impregnada de sílica gel 60G 254, 0,2mm (Merck), desenvolvidas com 0,5% de metanol em éter de petróleo.

Para verificar a presença de epóxidos a placa de sílica gel foi exposta a vapores de HCl por alguns minutos. A determinação de isômeros cis foi feita sobre as frações eluídas, adicionando-se 3 gotas de uma solução de Iodo em éter de petróleo e expondo à luz por 5-10 minutos, registrando, em seguida, o espectro de absorção.

b.4.) Determinação quantitativa - determinações quantitativas de cada fração foram conduzidas espectrofotometricamente, como descrito por DAVIES (1976).

c) Cálculo do valor de vitamina A - para o cálculo do valor de vitamina A, seguiu-se a metodologia descrita por RODRIGUEZ AMAYA (1985), considerando somente os carotenóides precursores com suas atividades correspondentes. Para carotenóides com 50% de valor de vitamina A, a concentração deste pigmento ($\mu\text{g/g}$) dividida por 1,2 fornece o valor em U.I. de vit. A/g. Para carotenóides com 100% de atividade divide-se por 0,6.

d) Determinação de tocoferóis totais - de acordo com o

e) Determinação de fósforo - segundo o método publicado por HARTMAN *et alii* (1985).

f) Determinação de ácidos graxos livres - segundo o método AOCS Ca 5a-40, como indicador foi usado timol azul e os resultados expressos como ácido palmítico.

g) Determinação da cor - segundo o método AOCS Cc 13b-45, a leitura realizou-se no tintometro lovibond modelo E, usando células de 1 polegada.

h) Determinação do ponto de fusão - de acordo com o método AOCS Cc 2-38.

i) Determinação do ponto de névoa - segundo o método AOCS Cc 6-25.

j) Determinação do índice de Iôdo - foi realizado pelo método AOCS Cd 1-25.

k) Determinação da porcentagem de gordura sólida - foi determinado por ressonância magnética nuclear segundo o método descrito por SHUKLA (1983). As amostras foram acondicionadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 35 e 40°C. As leituras foram feitas no aparelhos de RMN Bruker-Minispec pc 20i.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação do pH dos carvões ativados e da terra ativada utilizados nos experimentos

No Quadro 21 registram-se os valores de pH encontrados nos adsorventes em estudo.

QUADRO 21. Valores de pH dos adsorventes empregados no presente trabalho.

Adsorvente	pH
Carvão ativado	
CB-315	7,25
WKG-C2	5,35
GC 20x50	8,10
CB-316	5,23
WKG	8,10
WKG-RA (ácido)	4,90
WKG-RA (alcalino)	8,30
GMA 20x40	7,25
WKG-RB	5,30
MFS-695	7,70
M-695	6,08

A alcalinidade dos carvões é devido a presença de cinzas e os baixos valores de pH, apresentados por algumas amostras, devem-se ao tratamento ácido a que estes foram submetidos durante sua preparação. O tratamento ácido na produção de alguns carvões ativados objetiva aumentar a superfície interna, pela remoção de alcatrão remanescente nas porosidades do carvão, que não foi removido na sua ativação com vapor. Este tratamento é geralmente conduzido com H_2SO_4 , HCl ou H_3PO_4 . Das amostras estudadas, aquelas de pH ácido, foram elaboradas com H_3PO_4 .

O baixo valor de pH das terras ativadas decorre do uso de H_2SO_4 ou HCl no processo de ativação, os quais removem parte do Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , etc. das estruturas da argila natural, originando um aumento da superfície ativa. Outra reação é a substituição gradual dos ions de Ca^{++} e Mg^{++} , localizado na superfície do solido, por ions de H^+ do ácido mineral.

4.2. Estudo da reprodutibilidade do método de determinação dos carotenos totais

Determinações sucessivas visando avaliar a consistência do método de estimação de carotenos totais do óleo de dendê, forneceram os valores apresentados no Quadro 22.

O baixo valor do desvio-padrão (σ_{n-1}) obtido nesta determinação, indica que o método empregado tem uma boa reprodutibilidade.

QUADRO 22. Reprodutibilidade do método de determinação de carotenos totais no óleo de dendê.

Peso da amostra ^(*) (g)	Absorbância (445nm)	Carotenos totais expressos como β -caroteno (ppm)
0,0326	0,230	680
0,0601	0,429	688
0,0620	0,456	709
0,0644	0,463	693
0,0985	0,708	693

(*) Dissolvido em 25mL de hexana.

$$\bar{x} = 693$$

$$\sigma_{n-1} = 10,6$$

$$C.V. = 1,5\%$$

4.3. Estimação dos valores de extinção ($E_{1cm}^{1\%}$) do β -caroteno em tolueno e acetona

No Quadro 23 são apresentados os valores de absorbância, peso das amostras e valores de extinção, indiretamente estimados de β -caroteno em tolueno, e no Quadro 24 tais valores em acetona.

Os baixos valores de desvio padrão indicam que os valores de extinção do β -caroteno em tolueno e em acetona podem ser utilizados na determinação de carotenos totais com boa aproximação e reprodutibilidade, suprimindo essa falta nas tabelas disponíveis na literatura.

Na Figura 12 são mostrados os espectros de absorção do óleo de dendê bruto em hexana, tolueno e acetona.

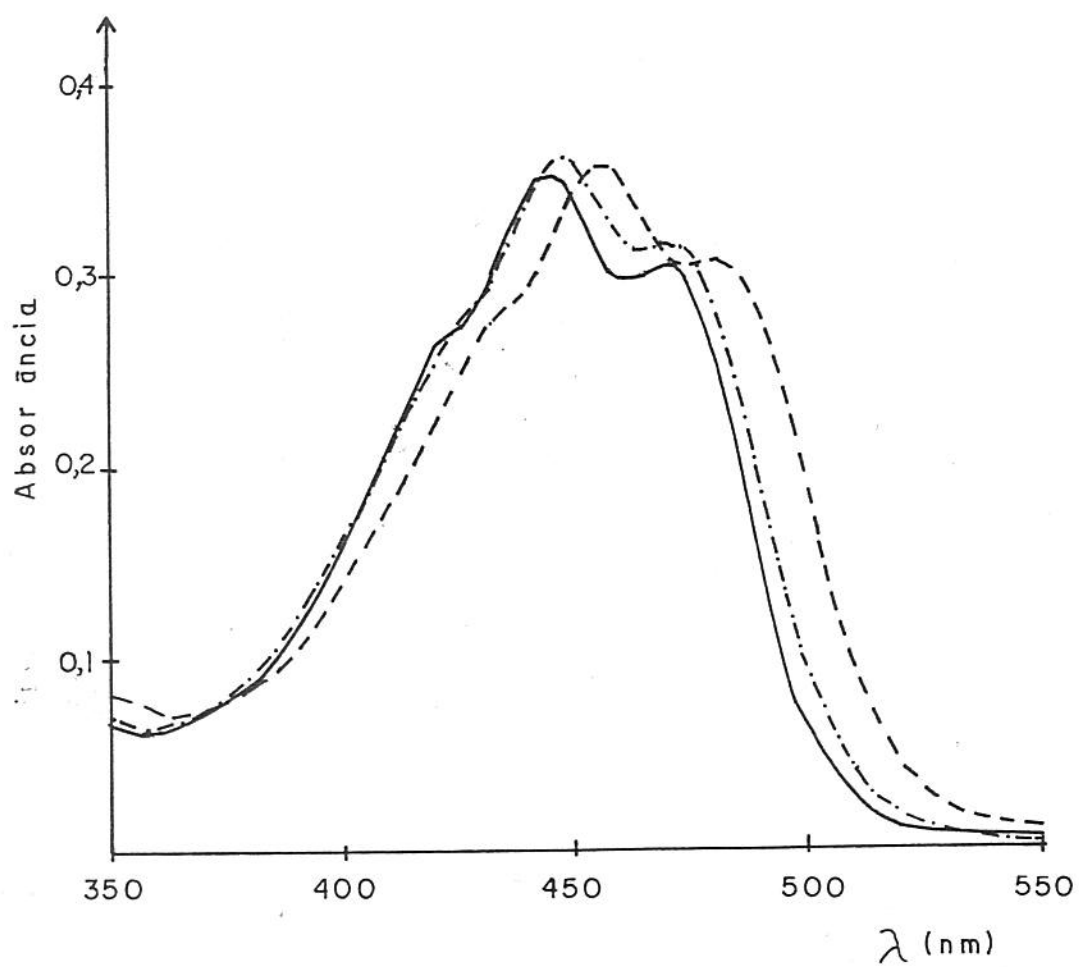


FIGURA 12.- Espectros de absorção do óleo de dendê bruto em hexana(—), tolueno(-----) e acetona (-.-.-.).

QUADRO 23. Valores da extinção, indiretamente estimados, de β -caroteno em tolueno $[E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{\text{Absorbância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{\text{ppm de caroteno na amostra} \times \text{peso da amostra}}]$

Peso da amostra (g)	Absorvância (457nm)	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$
0,0903	0,586	2.341
0,0906	0,584	2.325
0,0605	0,394	2.349
0,0455	0,298	2.363
0,0427	0,279	2.357

(x) Dissolvido em 25mL de tolueno.

$$\bar{X} = 2.347$$

$$\sigma_{n-1} = 14,83$$

$$\text{C.V.} = 0,63\%$$

QUADRO 24. Valores da extinção, indiretamente estimados, de β -caroteno em acetona $[E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{\text{Absorbância} \times \text{volume (mL)} \times 10^4}{\text{ppm de caroteno na amostra} \times \text{peso da amostra}}]$

Peso da amostra (g)	Volume (mL)	Absorvância (457nm)	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$
0,0632	25	0,456	2.603
0,1075	25	0,773	2.594
0,0757	25	0,544	2.592
0,0243	10	0,442	2.625
0,0347	10	0,624	2.595

$$\bar{X} = 2.602$$

$$\sigma_{n-1} = 13,63$$

$$\text{C.V.} = 0,52\%$$

Observa-se, assim, que os comprimentos de onda na absorção variam com o solvente utilizado. Como se sabe, estes comprimentos também são dependentes da composição dos carotenóides, assim como do grau de oxidação. Os carotenóides nas gorduras submetidas a aquecimento sofrem isomerização, diminuindo, em decorrência, o comprimento de onda de absorção máximo.

Os valores dos principais picos de absorção do óleo de dendê bruto em hexana, tolueno e acetona, estão apresentados no **Quadro 25**.

QUADRO 25. Principais picos de absorção do óleo de dendê bruto em hexana, tolueno e acetona.

Solvente	Comprimento de onda		
	(nm)		
Hexana	(422)	445	470
Tolueno	(431)	457	483
Acetona	(423)	447	480

Obs.: Valores em parenteses referem-se a picos pouco definidos.

4.4. Seleção dos carvões ativados

Dois aspectos foram decisivos na escolha dos carvões ativados: a sua capacidade de adsorver os carotenos e a taxa de recuperação do caroteno adsorvido.

a) Avaliação da capacidade adsortiva dos carvões ativados

A adsorção dos carotenóides foi procedida como indicado no item 3.2.4.a. e os resultados deste estudo estão sumarizados no **Quadro 26**. Na determinação da capacidade adsortiva dos carvões foi

QUADRO 26 - Capacidade adsortiva dos carvões ativados.

Carvão ativo do	Partes de carvão por 100 partes de óleo	m (g)	c (mg)	x (mg)	x/m (mg/g)	Porcentagem de caroteno adsorvido
WKG-RA (ácido)	5	0,9	8,48	3,99	4,43	32,0
	10	1,8	5,41	7,06	3,92	56,6
	15	2,7	2,88	9,59	3,55	76,9
	20	3,6	2,31	10,16	2,82	81,5
GMA 20x40	5	0,9	11,34	1,13	1,26	9,1
	10	1,8	10,65	1,82	1,01	14,6
	15	2,7	9,85	2,62	0,97	21,0
	20	3,6	9,02	3,45	0,96	27,7
WKG	5	0,9	10,44	2,03	2,26	16,3
	10	1,8	9,02	3,45	1,92	27,7
	15	2,7	7,63	4,84	1,79	38,8
	20	3,6	6,60	5,87	1,63	47,1
WKG-C2	5	0,9	9,94	2,53	2,81	20,3
	10	1,8	7,89	4,58	2,54	36,7
	15	2,7	5,61	6,86	2,54	55,0
	20	3,6	4,13	8,34	2,32	66,9

... Continuação do Quadro 26.

Carvão ativado	Partes de carvão por 100 partes de óleo	m (g)	c (mg)	x (mg)	x/m (mg/g)	Porcentagem de caroteno adsorvido
GC 20x50	5	0,9	11,45	1,02	1,13	8,2
	10	1,8	11,40	1,07	0,59	8,6
	15	2,7	11,36	1,11	0,41	8,9
	20	3,6	11,02	1,45	0,40	11,6
WKG-RA (alcalino)	5	0,9	10,15	2,32	2,58	18,6
	10	1,8	8,26	4,21	2,34	33,8
	15	2,7	7,21	5,26	1,95	42,2
	20	3,6	6,25	6,22	1,73	49,9
CB-316	5	0,9	10,97	1,50	1,67	12,0
	10	1,8	9,95	2,52	1,40	20,2
	15	2,7	9,03	3,44	1,27	27,6
	20	3,6	7,94	4,53	1,26	36,3
WKG-RB	5	0,9	10,01	2,46	2,73	19,7
	10	1,8	8,42	4,05	2,25	32,5
	15	2,7	7,23	5,24	1,94	42,0
	20	3,6	5,90	6,57	1,83	52,7

.. Continuação do Quadro 26

arvão ativado	Partes de car- vão por 100 partes de óleo	m (g)	c (mg)	x (mg)	x/m (mg/g)	Porcentagem de caroteno adsorvido
M-695	5	0,9	10,64	1,83	2,29	14,7
	10	1,8	9,00	3,47	1,93	27,8
	15	2,7	7,79	4,68	1,73	37,5
	20	3,6	6,32	6,15	1,71	49,3
MSF-695	5	0,9	10,03	2,44	2,71	19,6
	10	1,8	8,64	3,83	2,13	30,7
	15	2,7	8,01	4,46	1,65	35,8
	20	3,6	6,77	5,70	1,58	45,7
CB-315	5	0,9	9,49	2,98	3,31	23,9
	10	1,8	8,40	4,07	2,26	32,6
	15	2,7	7,15	5,32	1,97	42,7
	20	3,6	6,04	6,43	1,79	51,6

i, massa de carvão utilizada; c, caroteno residual no óleo; x, caroteno adsorvido; x/m, mg de caroteno adsorvido por g de carvão. Em cada caso foi utilizado 18,0g de óleo de dendê bruto (teor de caroteno totais = 693ppm), e a adsorção foi conduzida em miscela óleo solvente (hexana), numa relação de 1:2 (v/v).

apreciada se comparamos os carvões WKG-RA (ácido) e o carvão WKG-RA (alcalino), ambos são procedentes da mesma matéria-prima e ativados com vapor, mas o carvão ácido sofreu, no final do processo, um tratamento com H_3PO_4 . No Quadro 26 constatou-se que o carvão de pH alcalino adsorve, em média, apenas 60% do adsorvido pelo de pH ácido.

Os valores das constantes K e n da equação de Freundlich estão apresentados no Quadro 27. A constante K, do ponto de vista prático, é uma medida da atividade ou da força de adsorção de um adsorvente, enquanto que n indica a maneira peculiar de adsorção (inclinação da curva de adsorção).

QUADRO 27. Valores das constantes de K e n da equação de Freundlich e valores da regressão r obtidas na adsorção dos carotenóides do óleo de dendê com vários carvões ativados.

Carvão ativado	K	n	r
WKG-RA (ácido)	2,36	0,30	0,9354
GMA 20x40	0,09	1,07	0,8273
WKG	0,45	0,68	0,9802
WKG-C2	1,79	0,19	0,9278
GC 20x50	$4,73 \times 10^{-20}$	18,12	0,6500
WKG-RA (alcalino)	0,37	0,85	0,9805
CB-316	0,20	0,86	0,9018
WKG-RB	0,45	0,77	0,9639
M-695	0,58	0,56	0,9169
MBF-695	0,10	1,43	0,9348

Através dos valores das constantes K e n , da lei de Freundlich, pode-se estimar a quantidade de adsorvente necessária para atingir determinado grau de adsorção. No **Quadro 28** são apresentadas as quantidades de carvão (m) em gramas e a eficiência (x/m), calculados para atingir níveis de 20%, 50% e 80% de adsorção dos pigmentos carotenóides contidos em 18,0g de óleo de dendê bruto cujo teor de carotenóides totais é de 693ppm.

Pelos valores de m e x/m apresentados no **Quadro 28** nota-se que, para certos graus de adsorção, há diferenças na eficiência. Isso se torna evidente quando comparamos o carvão CB-315 com o carvão WKG-C2 onde para atingir um grau de adsorção de 20% se requer maior quantidade de carvão WKG-C2. Já a níveis de 50% de adsorção o carvão WKG-C2 torna-se mais eficiente que o carvão CB-315, requerendo menos adsorvente.

As isotermas de adsorção estão apresentadas na **Figura 13**. Na **Figura 14** são mostradas as porcentagens de caroteno adsorvido com várias quantidades de carvão.

Um estudo adicional foi levado a efeito para constatar a influência de antioxidante (TBHQ) na atividade adsorptiva, já que o uso de antioxidante é fundamental para prevenir oxidação dos pigmentos durante a adsorção. Como resultado encontrou-se que com uso de antioxidante há uma diminuição na porcentagem total de caroteno adsorvido. Isto pode ser constatado comparando-se os resultados do **Quadro 26** com os do **Quadro 29**. Tomando-se como exemplo o carvão WKG-RA (ácido) quando usado em proporções de 20 partes por 100 partes de óleo sem tratamento adsorve 81,5% de carotenóides e quando tratado apenas 64,7%. Já com o carvão WKG-RA (alcalino) a diminui-

O 28 - Estimativa dos valores m e x/m para atingir níveis de adsorção de 20%, 50% e 80% de carotenóides.

Carvão	Nível de adsorção (%) ¹								
	20			50			80		
	m	x/m	(A)	m	x/m	(A)	m	x/m	(A)
RA (ácido)	0,53	4,70	(11)	1,53	4,08	(11)	3,22	3,10	(11)
20x40	2,36	1,06	(2)	9,79	0,64	(2)	41,78	0,24	(2)
	1,16	2,15	(5)	4,00	1,56	(5)	11,93	0,84	(7)
C2	0,90	2,77	(9)	2,46	2,54	(10)	4,69	2,13	(10)
20x50	41,43	0,06	(1)	--	--	(1)	--	--	(1)
RA (alcal.)	0,95	2,61	(6)	3,56	1,75	(7)	12,42	0,80	(6)
16	1,72	1,45	(3)	6,47	0,96	(3)	22,77	0,44	(4)
RB	0,94	2,65	(8)	3,39	1,84	(9)	10,12	0,99	(8)
95	1,18	2,10	(4)	3,86	1,62	(6)	10,32	0,97	(9)
695	0,93	2,68	(7)	4,56	1,37	(4)	27,07	0,37	(3)
115	0,79	3,16	(10)	3,60	1,74	(8)	18,43	0,54	(5)

Níveis calculados para adsorver os pigmentos carotenóides contidos em 18,0g de óleo de dendê bruto cujo teor de carotenóides totais é de 693 ppm; m, quantidade de carvão em gramas; x/m, mg de carotenóides removidos por g de carvão; (A), os valores entre parênteses enumeram os carvões na ordem crescente da sua atividade.

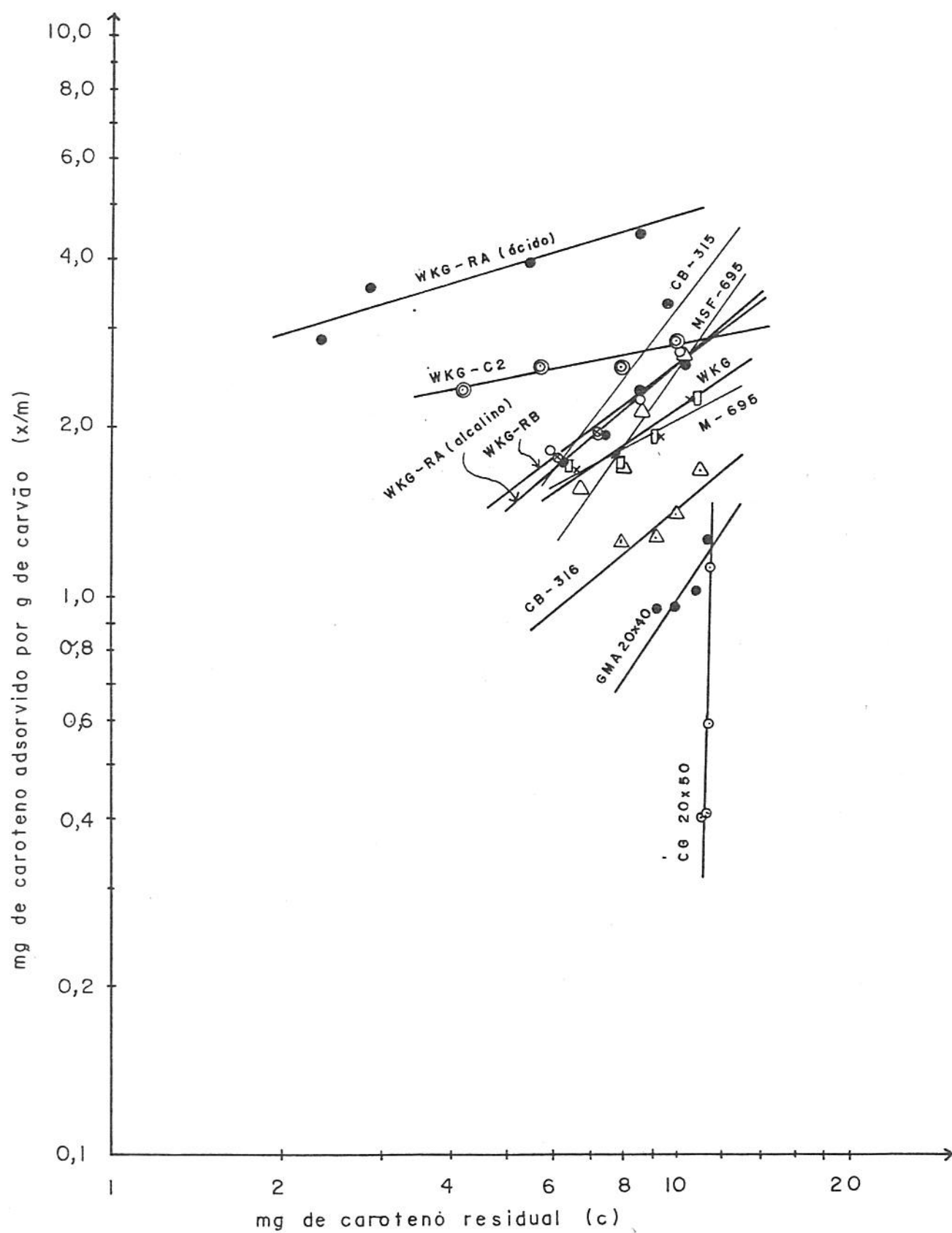


FIGURA 13.- Isotermas de adsorção de carotenóides com

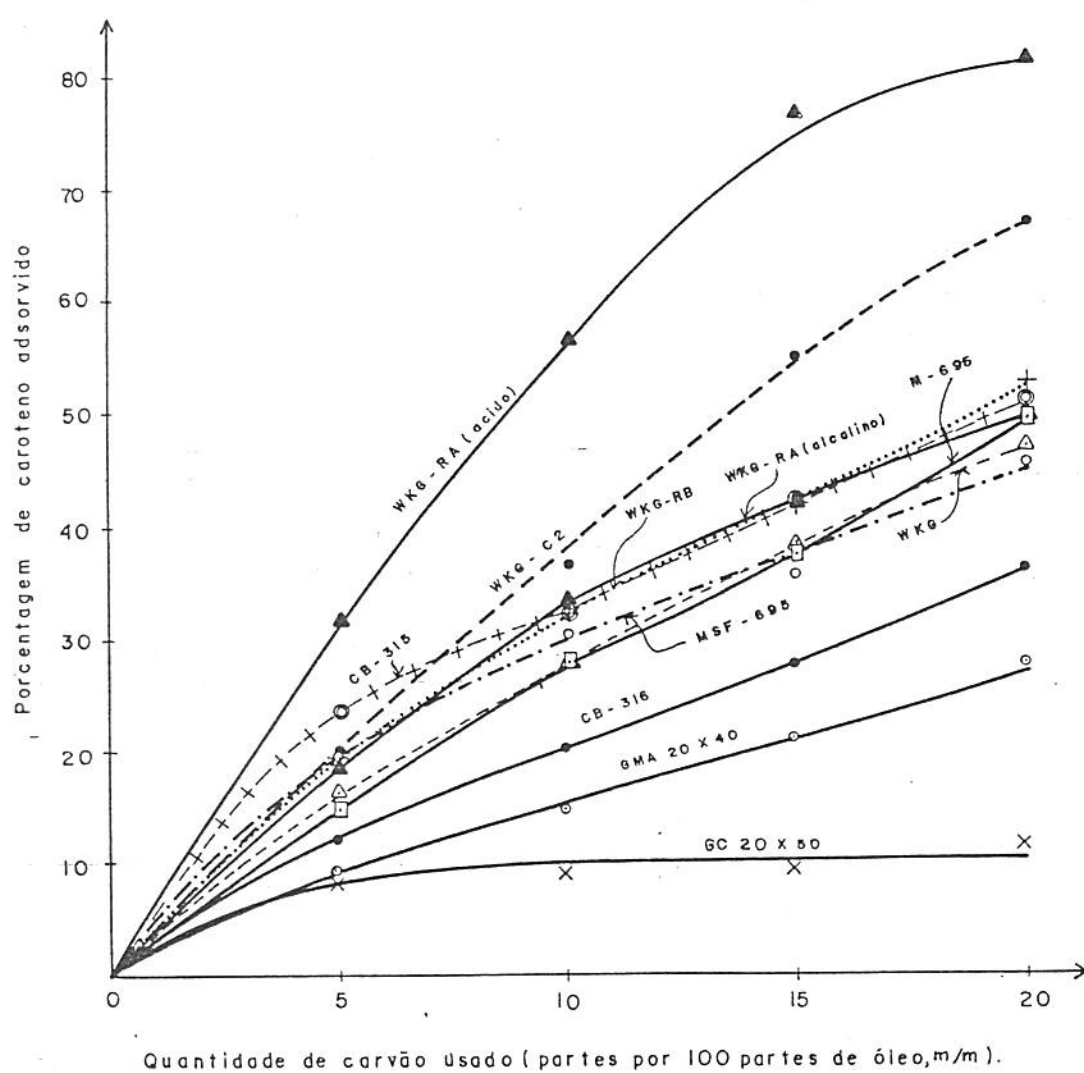


FIGURA 14.- Porcentagem de caroteno adsorvido usando-se carvão em diferentes proporções.

b) Recuperação dos carotenóides adsorvidos no carvão

Procedeu-se a recuperação dos pigmentos adsorvidos no carvão conforme descrito no item 3.2.4.b.

No Quadro 29 apresentam-se os resultados deste estudo. Na Figura 15 estão mostrados a percentagem de caroteno adsorvido e recuperado tanto do carvão como do óleo. Nessa figura é interessante comparar os carvões WKG-RA (ácido) e WKG-RA (alcalino). O primeiro adsorveu 64,7% de carotenóides, enquanto que, o segundo 47,3%, mas a recuperação destes pigmentos do carvão foi de 47,5% e 77,4% respectivamente, o que representa em % de recuperação de caroteno do óleo de 30,7% e 36,6% respectivamente. A pobre recuperação destes pigmentos dos carvões ácidos é atribuída a degradação dos carotenóides pela sensibilidade destes aos ácidos.

Desse gráfico podemos dizer que dos carvões estudados os mais adequados para recuperação dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê são: WKG; WKG-RA (alcalino) e CB-315.

QUADRO 29. Recuperação dos carotenóides adsorvidos no carvão.

Carvão	% de caroteno adsorvido	% de caroteno recuperado do carvão	% de caroteno recuperado em relação ao teor inicial do óleo
WKR-RA (ácido)	64,7	47,5	30,7
WKG-RA (alcalino)	47,3	77,4	36,6
GMA 20x40	29,7	50,9	15,1
WKG	54,0	74,0	40,0
WKG-C2	52,9	61,1	32,4
CG 20x50	9,6	49,1	4,7
CB-316	29,6	55,8	16,5
WKG-RB	49,7	58,3	29,0
M-695	36,4	63,5	23,1

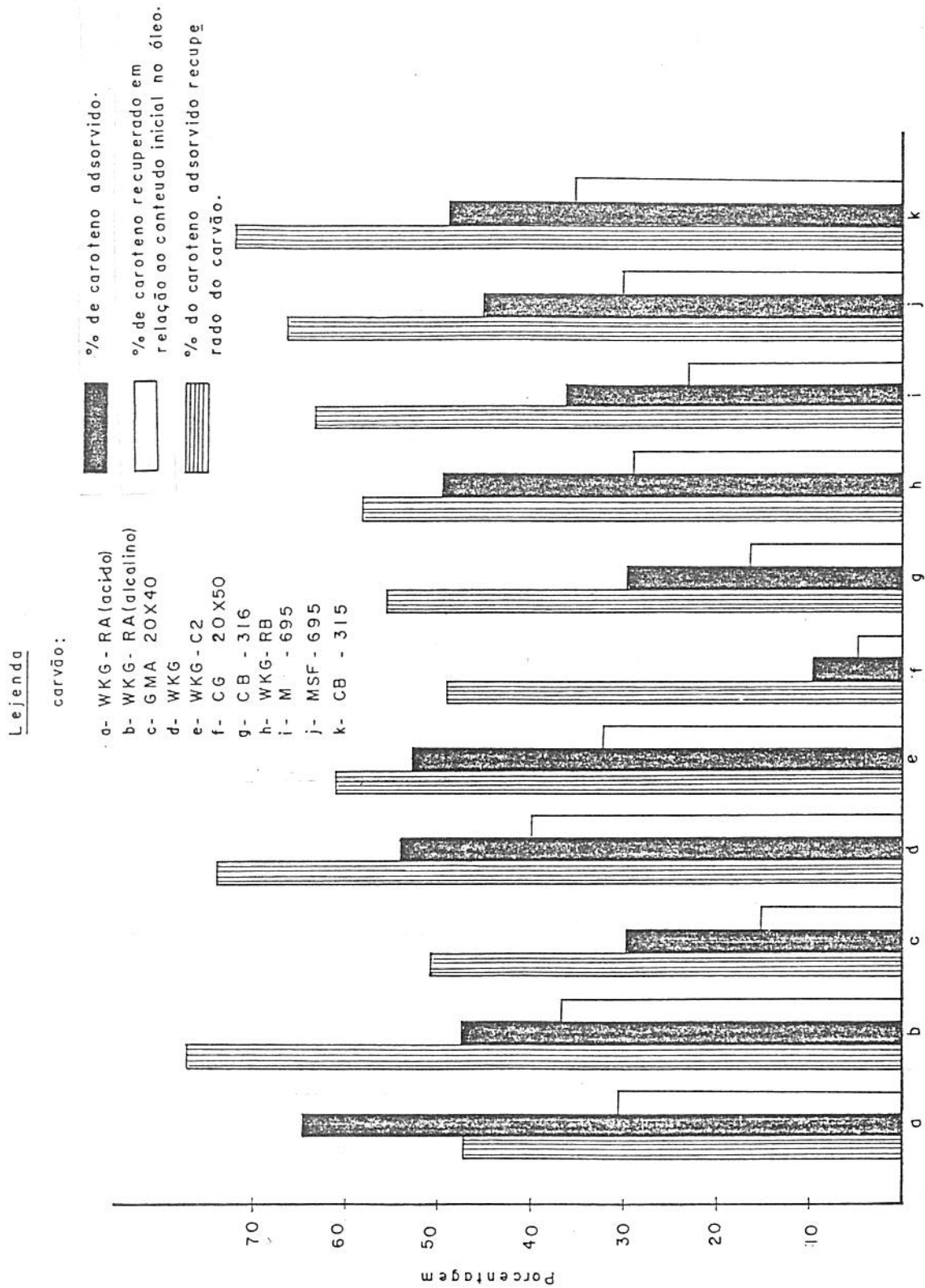


FIGURA 15.- Recuperação dos carotenóides adsorvidos no carvão.

c) Recuperação dos carotenóides do óleo de dendê por adsorção com terra ativada

A avaliação da terra ativada, Tonsil Optimum FF, como adsorvente para recuperar os carotenóides do óleo de dendê, mostrou que esse material é inadequado para tal propósito. Isso, decorre da destruição dos pigmentos pela elevada acidez deste adsorvente (pH = 3,2). Na Figura 16 o espectro "a" corresponde ao óleo de dendê bruto dissolvido em hexana; o espectro "c" ao extrato obtido da eluição dos pigmentos adsorvidos na terra com acetona e o espectro "b" ao óleo branqueado, dissolvido em hexana.

Os resultados obtidos neste estudo não concordam com o processo proposto por YOSHIOKA *et alii* (1974), no qual é sugerido o uso de terras ativadas para a recuperação dos carotenóides do óleo de dendê. Conforme observa-se no espectro de absorção do extrato "c", não há sinais da presença de carotenóides, portanto, o extrato, ainda que colorido, não possui atividade provitamínica A.

Os estudos biológicos conduzidos por LIN *et alii* (1976), que empregaram extratos de pigmentos do óleo de dendê obtidos por adsorção com terras ativadas, acusaram deficiência de vitamina A em ratos, alimentados com ração onde estes extratos foram a única fonte de provitamina A.

4.5. Recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

Uso de colunas

A adsorção dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê em colunas empacotadas com carvão ativado como proposto por LEVER

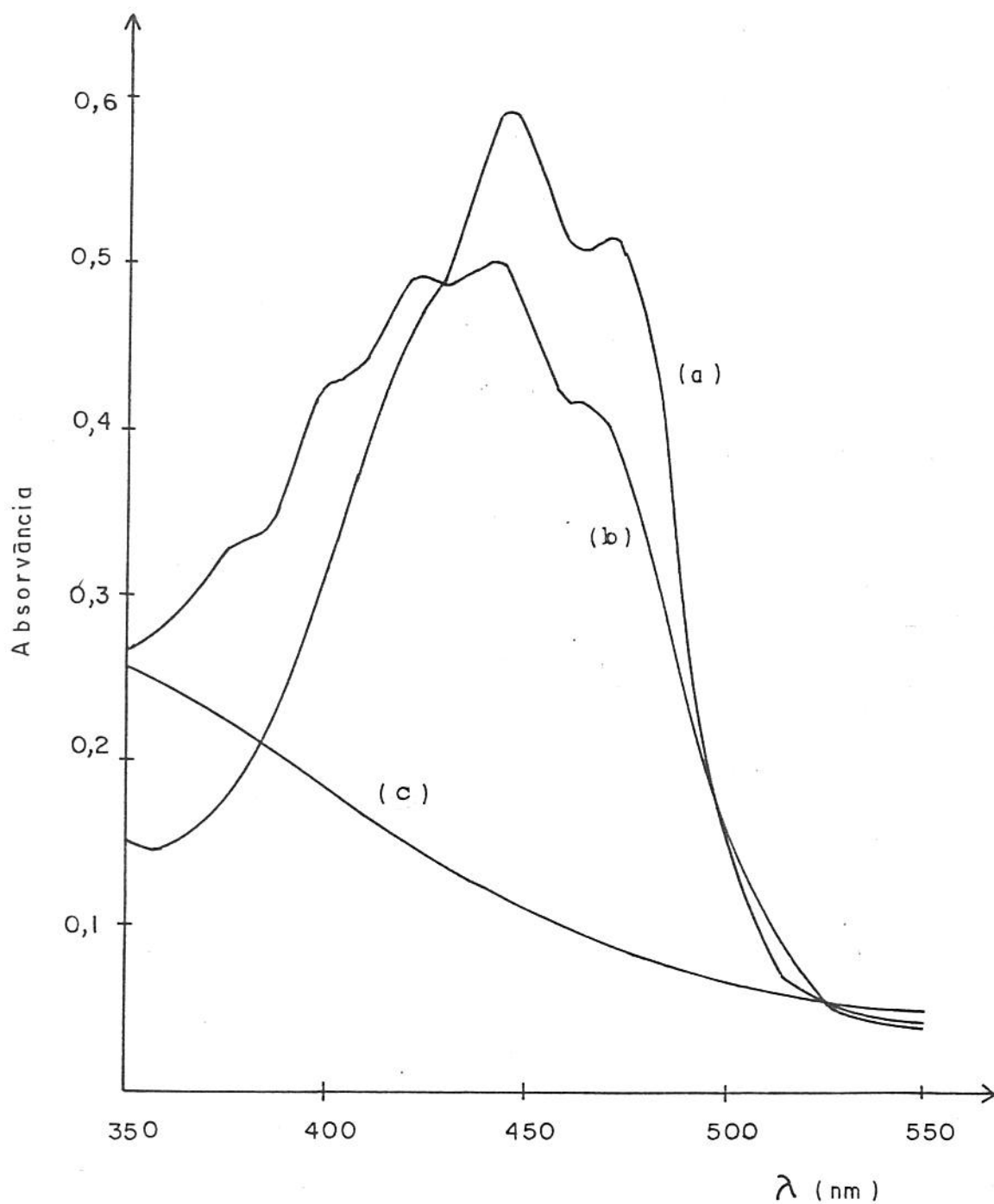


FIGURA 16.- Espectros de absorção do óleo de dendê bruto (a) em hexana, do óleo branqueado com terra ativada Tonsil

9. Recuperação de carotenóides do óleo de dendê mediante emprego de colunas empacotadas com 10g de carvão ativado.

vão	Partes de Carvão por 100 partes de óleo	Caroteno residual no óleo (mg)	Caroteno* adsorvido mg	Caroteno recuperado (mg)	% de Caroteno recuperado do óleo do carvão	
calino)	50	4,52	9,34	6,15	44,4	65,8
calino)/GMA 20x40	12,5/37,5	4,43	9,43	7,36	53,1	78,0

Ído inicial de carotenóides em 20g de óleo foi de 13,86mg.

A eficiência da lavagem foi diferente nos dois casos, encontrando-se que, com os mesmos volumes de hexana usados a recuperação do óleo branqueado da coluna foi de 81,5%, para aquela empacotada com carvão WKG-RA (alcalino) e de 95,1% para a coluna empacotada com a mistura de carvão WKG-RA (alcalino)/GMA 20x40. A porcentagem dos extratos em relação ao peso inicial do óleo foi de 16,4% e 3,4% respectivamente, pelo que as concentrações finais, em termos de caroteno total, foi menor no primeiro caso (1.875ppm) e, no segundo, maior (10.824ppm).

Além da enorme quantidade de solvente e carvão que envolve este processo, outro inconveniente do emprego de colunas é o tempo de eluição que parece comprometer sua viabilidade prática. O tempo de eluição pode ser reduzido usando misturas de carvão em pó com carvão granulado e/ou usando colunas com baixas relações altura:diâmetro.

No Quadro 31 estão sumarizados os tempos requeridos neste estudo em cada etapa do processo.

QUADRO 31. Tempos requeridos nas operações sucessivas de adsorção e desorção de carotenóides do óleo de dendê com colunas empacotadas de carvão ativado.

Etapas do processo	Tempo em minutos	
	Com carvão WKG-RA alcalino	Com mistura de carvão WKG- -RA (alcalino)/GMA 20x40 (25/75)
Empacotamento da coluna	15	2
Eluição da miscela óleo: hexana	40	21
Lavagem da coluna	60	34
Eluição dos pigmentos		

A avaliação procedida nos leva a conclusão de que o emprego de coluna, em que pese algumas vantagens de ordem prática (custos, manutenção, etc.), torna o processo demasiadamente moroso e seu rendimento pode ser superado com outros procedimentos.

4.6. Avaliação dos principais parâmetros que influem no processo global de recuperação dos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

Pelas inconveniências do uso de colunas empacotadas com carvão ativado para a recuperação de carotenóides do óleo de dendê, citados no item anterior, alternativamente neste trabalho é proposta outra metodologia, cuja sequência de operações apresenta-se no fluxograma da **Figura 7**.

Com o objetivo de otimizar este processo foram avaliados os principais parâmetros que influem no processo global de recuperação dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê.

Entre os parâmetros avaliados estão: influência do tipo de solvente usado na diluição do óleo inicial, relação óleo: solvente no processo de adsorção, agitação, tempo de contato na adsorção, quantidade de carvão na remoção de ácidos graxos livres e cor, efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas, capacidade adsorativa de carvões usados (contendo caroteno remanescente adsorvido), recuperação do óleo adsorvido no carvão e extração dos carotenóides adsorvidos no carvão (tipo de solvente, tempo de desorção e rendimento de recuperação usando várias relações carvão:solvente e extrações sucessivas).

Parâmetros avaliados:

adsorção dos pigmentos apresentou marcada influência na capacidade adsorptiva dos carvões ativados, as diferenças podem ser claramente apreciadas nos valores das constantes K e n , da Lei de Freundlich, apresentados no Quadro 32, nas isotermas mostradas na Figura 17 e na variação da porcentagem de caroteno adsorvido com várias quantidades de carvão apresentadas na figura 18.

De acordo com as isotermas obtidas podemos dizer que quando o óleo é dissolvido em hexana e éter de petróleo não há diferenças muito significativas nas proporções de carvão requeridas para atingir os mesmos níveis de adsorção. No entanto, quando comparamos a eficiência de adsorção em hexana e acetona, maiores diferenças são encontradas. Tomando os valores das constantes K e n na Equação de Freundlich encontrada para a adsorção conduzida em hexana e acetona, a níveis de 20% de adsorção estima-se que, na adsorção conduzida em acetona são necessários 97% mais de adsorvente que na adsorção conduzida em hexana. Para níveis de adsorção de 50% a 80% dos pigmentos são requeridos, na adsorção em miscela óleo-acetona, 79% e 50%, a mais de adsorvente que na adsorção conduzida em hexana, respectivamente. A adsorção conduzida em miscela tolueno-óleo apresentou níveis de adsorção muito baixos, portanto, este solvente é impróprio para esta finalidade.

Das diferenças encontradas na capacidade adsorptiva dos carvões, em relação a remoção dos carotenóides do óleo de dendê, quando o óleo é dissolvido em solventes diferentes, permite inferir que, o incremento da solubilidade reflete numa grande afinidade entre o solvente e o soluto, que compete com a ação do carvão. Portanto, nesta etapa é recomendável o uso de solventes apolares e com baixa solubilidade para os carotenóides.

32 - Influência do tipo de solvente empregado para diluição do óleo na capacidade adsorptiva dos carvões ativados.

e	Partes de car- vão por 100 partes de óleo	m (g)	c (mg)	x (mg)	x/m (mg/g)	Valores das constantes K e n e da regressão $\hat{r}$	Porcentagem de caroteno adsorvido
	5	0,9	11,68	0	0		0,0
	10	1,8	11,68	0	0		0,0
	15	2,7	11,64	0,04	0,01		0,3
	20	3,6	10,91	0,77	0,21		6,6
	5	0,9	10,37	1,31	1,46	k= 0,31	11,2
	10	1,8	9,37	2,31	1,28	n= 0,63	19,8
	15	2,7	8,81	2,87	1,06	r= 0,6564	24,6
	20	3,6	7,43	4,25	1,18		36,4
	5	0,9	9,46	2,22	2,47		19,0
	10	1,8	7,65	4,03	2,24	k= 0,39	34,5
	15	2,7	6,66	5,02	1,86	n= 0,83	43,0
	20	3,6	5,73	5,95	1,65	r= 0,9799	50,9
petróleo	5	0,9	9,75	1,93	2,14		16,5
	10	1,8	7,79	3,89	2,16	k= 0,60	33,3
	15	2,7	6,66	5,02	1,86	n= 0,59	43,0
	20	3,6	5,95	5,73	1,59	r= 0,8702	49,1

cada caso foi utilizado 18,0g de óleo de dendê bruto (649 ppm de carotenos totais) e a adsorção foi conduzida usando relação óleo: solvente de 1:2 (v/v); m, quantidade de carvão; c, caroteno residual no óleo; x, caroteno adsorvido e x/m, mg de caroteno adsorvido por g de carvão.

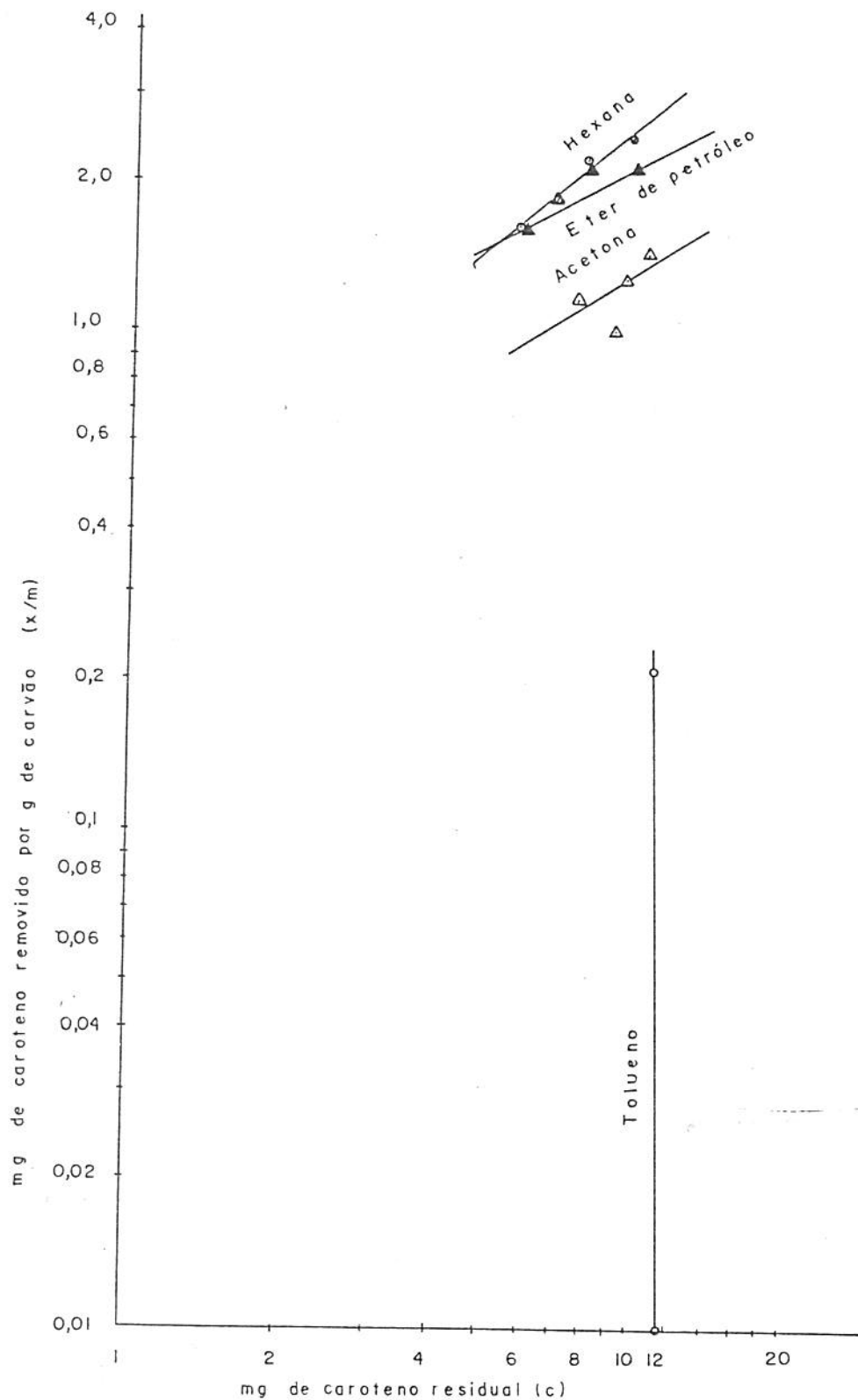


FIGURA 17.- Isotermas de adsorção em vários solventes. Em cada experiência foi usada 18,0 g de óleo de dendê bruto, contendo um teor de 649 ppm de carotenos totais.

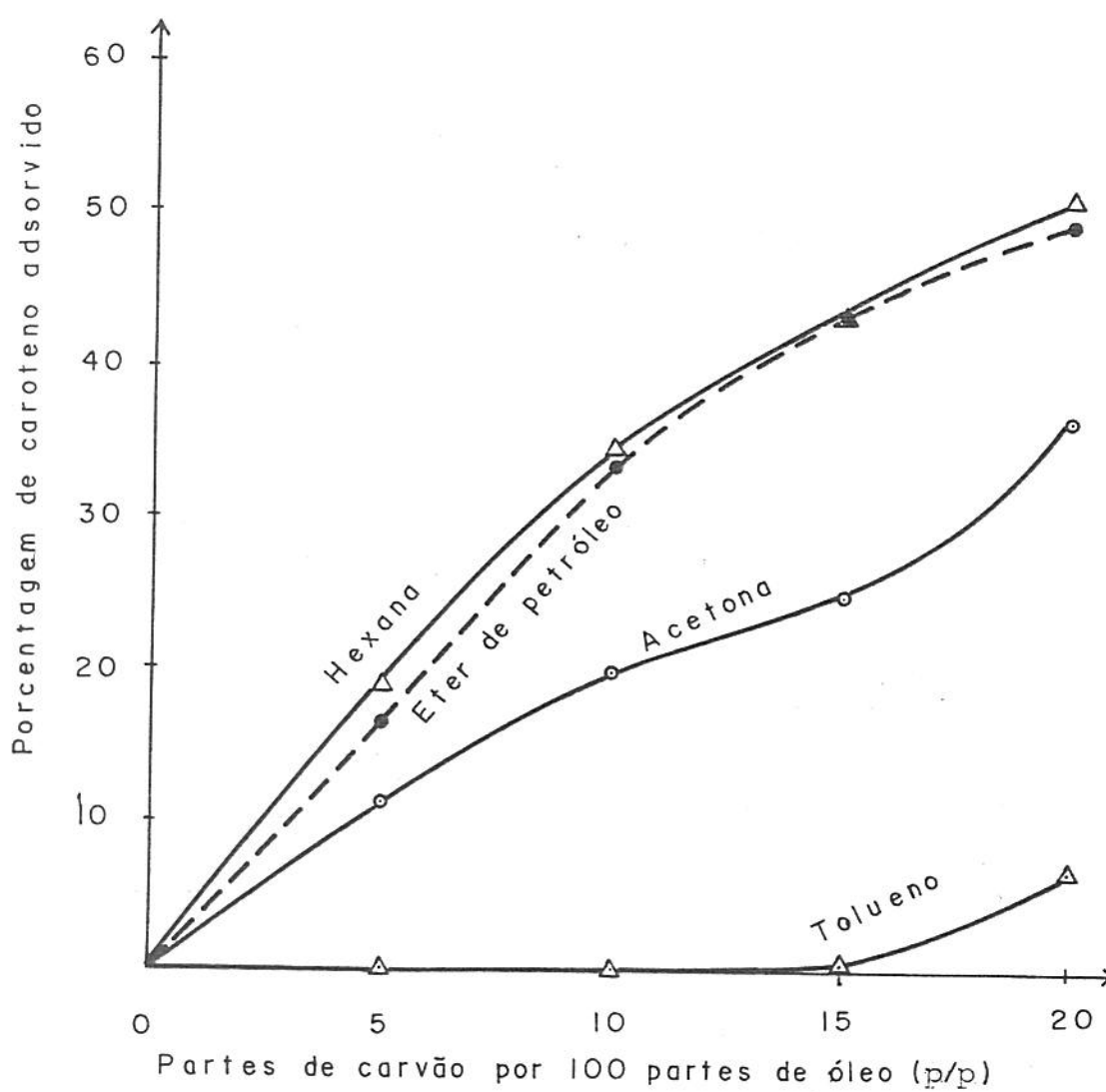
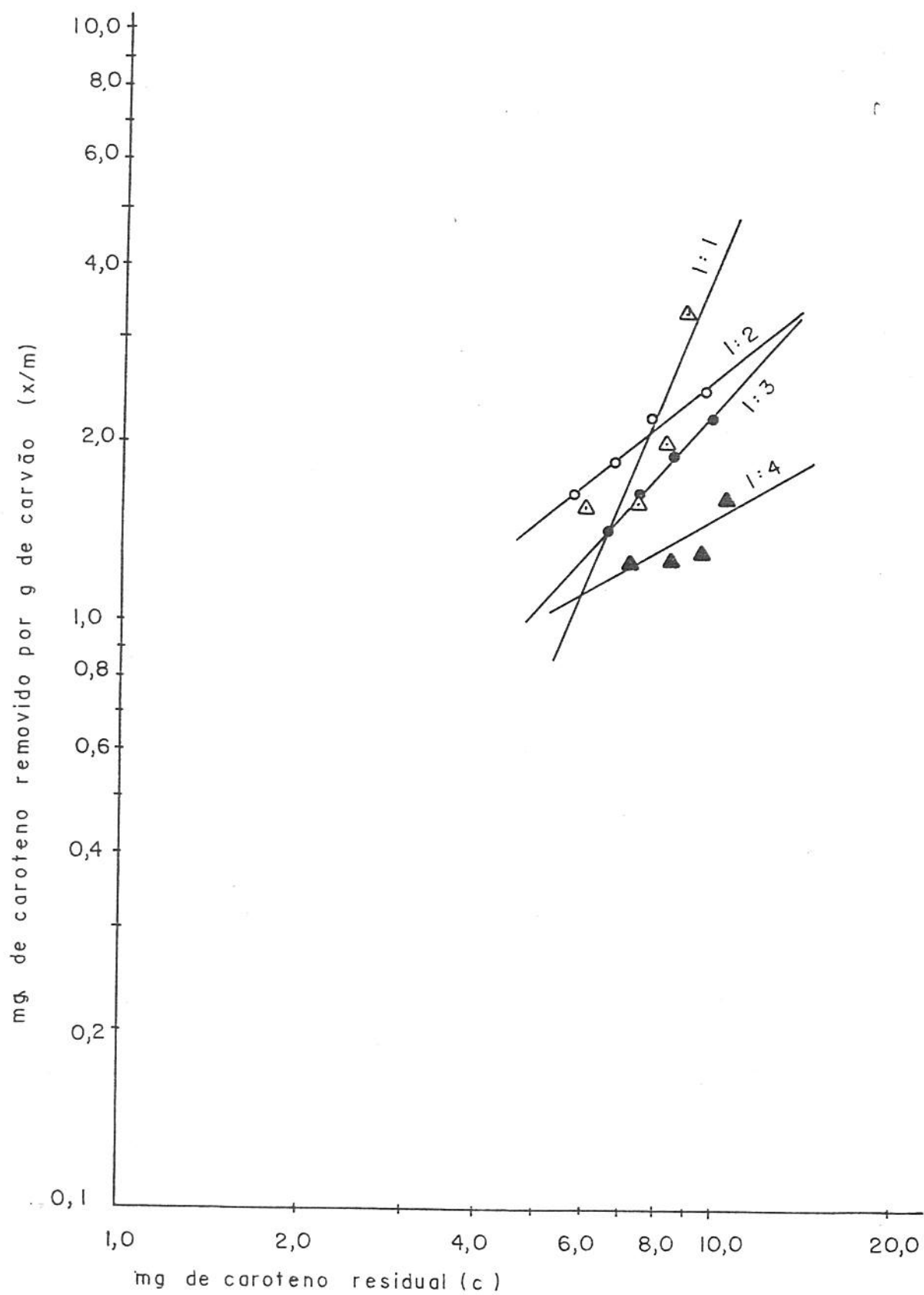


FIGURA 18.- Variação da porcentagem de caroteno adsorvido em mistelas com diferentes solventes.

3 - Influência da relação óleo: solvente (hexana) na capacidade adsorptiva do carvão ativado.

Partes de carvão vente por 100 de óleo	m (g)	c (mg)	x (mg)	x/m (mg/g)	Valor das cons- tantes K e n e da regressão	Porcentagem de caroteno adsorvido
5	0,9	8,77	2,91	3,23		24,9
10	1,8	8,08	3,60	2,00	k= 0,08	30,8
15	2,7	7,36	4,32	1,60	n= 1,63	37,0
20	3,6	5,98	5,70	1,58	r= 0,8022	48,8
5	0,9	9,46	2,22	2,47	k= 0,39	19,0
10	1,8	7,65	4,03	2,24	n= 0,83	34,5
15	2,7	6,66	5,02	1,86	r= 0,9799	43,0
20	3,6	5,73	5,95	1,65		50,9
5	0,9	9,68	2,00	2,22	k= 0,17	17,1
10	1,8	8,22	3,46	1,92	n= 1,14	29,6
15	2,7	7,34	4,34	1,61	r= 0,9941	37,2
20	3,6	6,52	5,16	1,43		44,2
5	0,9	10,23	1,45	1,61	k= 0,40	12,4
10	1,8	9,30	2,38	1,32	n= 0,57	20,4
15	2,7	8,21	3,47	1,29	r= 0,8092	29,7
20	3,6	7,11	4,57	1,27		39,1

ada caso foi utilizado 18,0g de óleo de dendê bruto (649ppm de carotenos totais); m, quantidade de carvão; c, caroteno re-
al no óleo; x, caroteno adsorvido e x/m, mg de caroteno adsorvido por g de carvão.



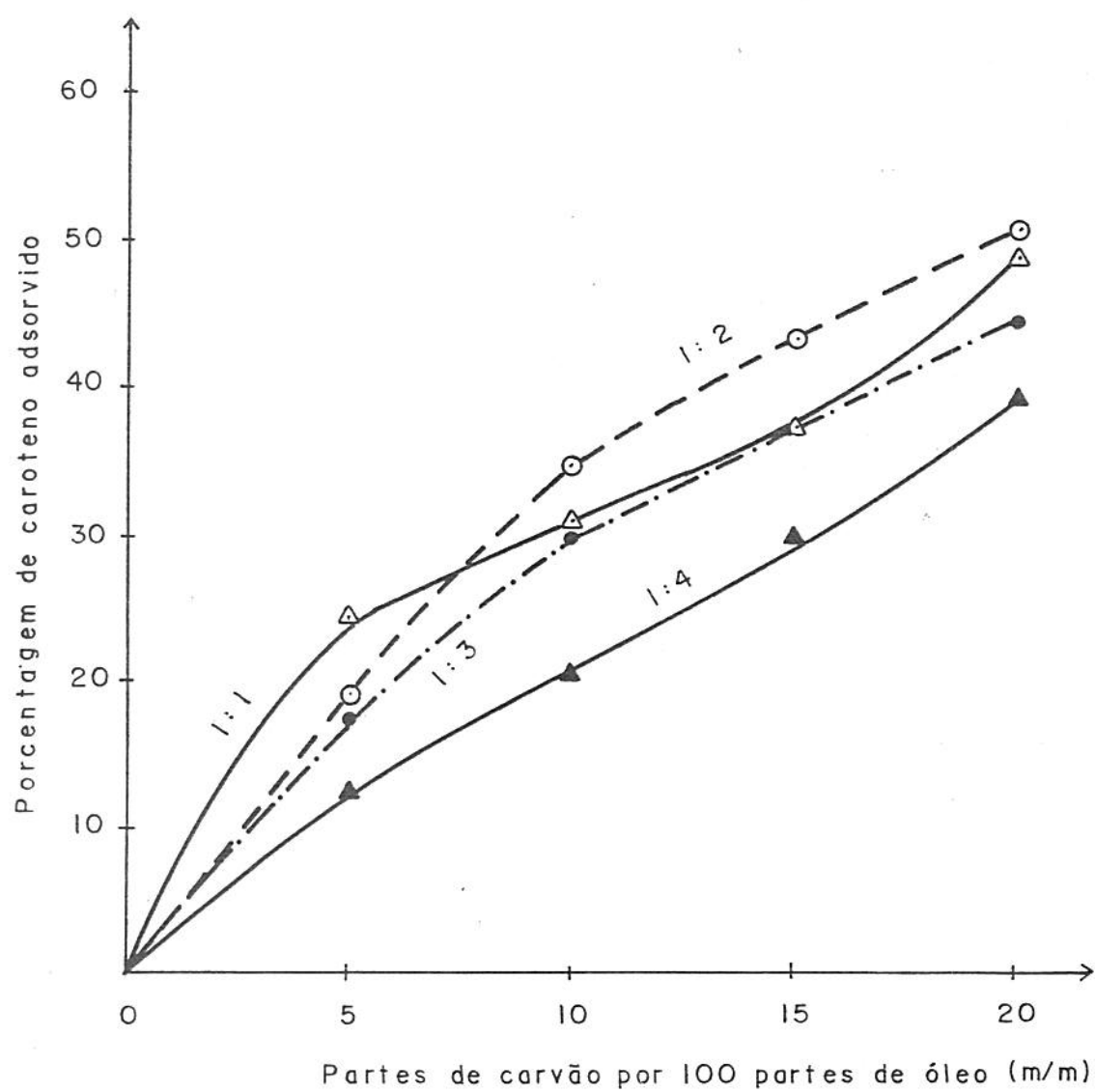


FIGURA 20.- Variação da porcentagem de caroteno adsorvido em misturas de diferentes relações óleo:solvente (hexana).

As isotermas de adsorção e as porcentagens de caroteno adsorvido, em várias relações óleo:solvente (hexana), estão apresentadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

As diferenças encontradas na capacidade de adsorção de carotenóides usando quantidades iguais de carvão, porém, dissolvendo o óleo em relações óleo:solvente diferentes, é devido basicamente a dois fatores que atuam em sentidos opostos: a viscosidade e a concentração do soluto.

O aumento da relação solvente:óleo reduz a viscosidade da solução, facilitando a adsorção. Por outro lado, a concentração do soluto é diminuída e isso reduz a eficiência do carvão na adsorção dos pigmentos.

c) Influência do grau de agitação durante a adsorção

Foi observado que com o acréscimo da agitação até valores de 500rpm há um aumento na quantidade de carotenóides adsorvidos e, acima de 500rpm uma diminuição. Isto é devido ao fato de que a agitação mantém em suspensão as partículas de carvão melhorando o contato entre a solução e o adsorvente. Para rotações acima de 500rpm a diminuição da eficiência de adsorção pode ser atribuída à destruição das partículas de carvão, porém a confirmação microscópica desse fato não foi praticável nas condições do trabalho.

Os resultados apresentados neste estudo não podem ser generalizados, já que estes variam com o tipo de agitador e com a forma de recipiente utilizado. Nas mesmas condições de trabalho foram obtidos os seguintes resultados (Quadro 34).

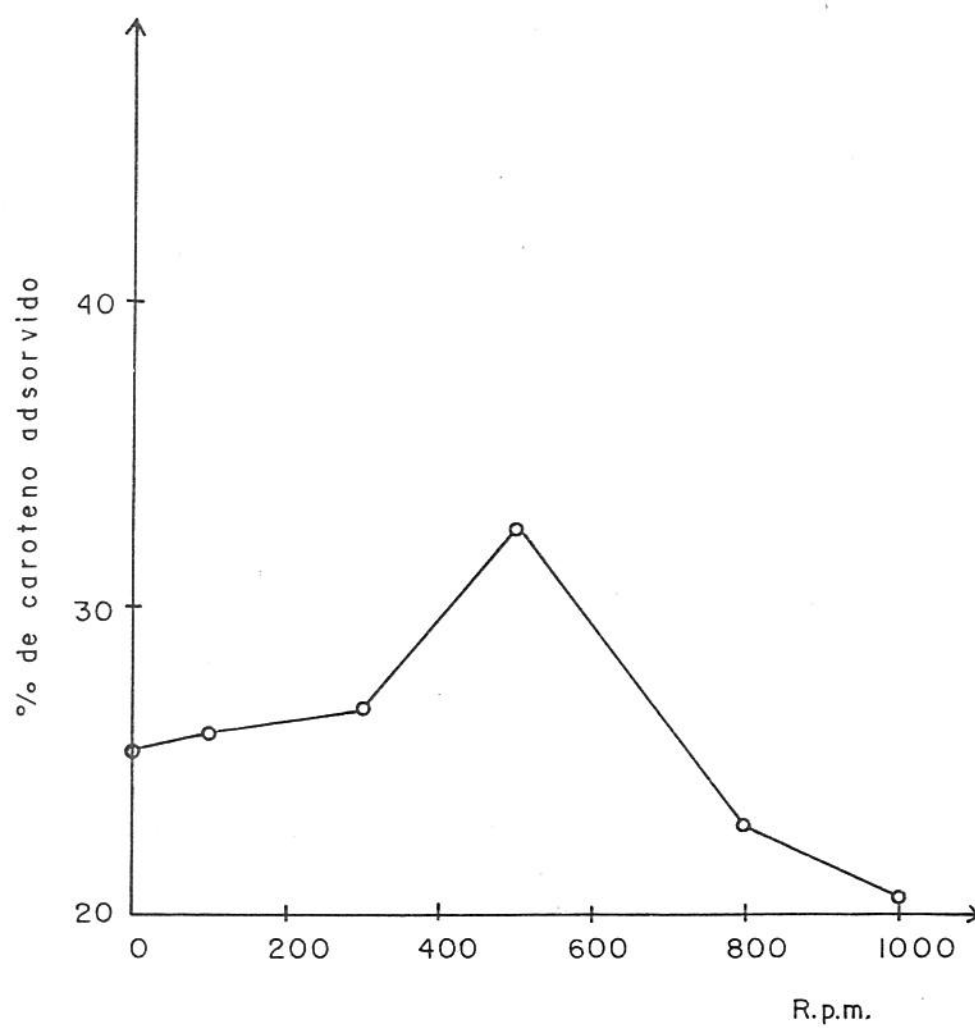


FIGURA 21.- Porcentagem de adsorção de carotenóides com diferentes graus de agitação.

QUADRO 34. Influência do grau de agitação na adsorção de carotenoides.

rpm	% de caroteno adsorvido	x/m* (mg/g)
0	25,3	2,15
100	25,9	2,20
300	26,7	2,27
500	32,6	2,77
800	22,8	1,94
1000	20,6	1,75

* mg de caroteno adsorvido por g de carvão.

d) Influência da quantidade de carvão na remoção de ácidos graxos livres e cor

A atividade dos adsorventes usados sobre os ácidos graxos livres e cor do óleo é um dado interessante de ser avaliado, pois até certo ponto, o processo produz uma refinação parcial no óleo submetido ao tratamento.

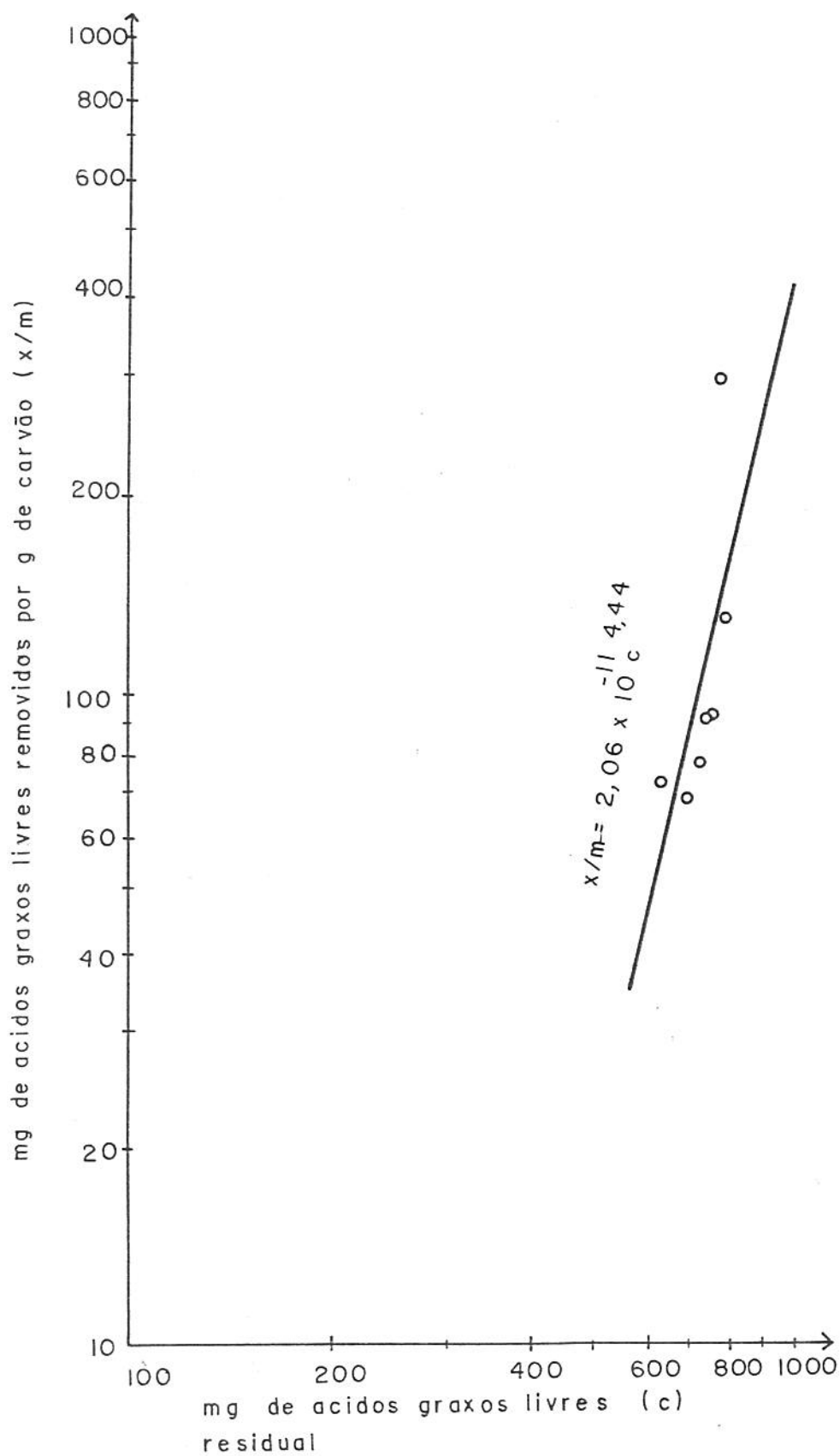
Nos Quadros 35 e 36 são apresentados os resultados obtidos neste estudo. Nas Figuras 22 e 23 mostram-se as isotermas de adsorção de ácidos graxos livres e cor, respectivamente. Nas Figuras 24 e 25 registram-se as porcentagens de ácidos graxos livres e cor removidos com diferentes proporções de carvão ativado.

Os valores x/m obtidos para os ácidos graxos livres e a cor, mostram-se concordantes com a lei de Freundlich, ou seja, valores maiores do quociente x/m são encontrados usando baixas proporções de carvão ativado. Usando proporções de 1 parte de carvão

DRO 35 - Remoção de ácidos graxos livres do óleo de dendê com diferentes proporções de carvão ativado.

s de car- or 100 s de óleo	Peso de óleo (g)	A.G.L. ini- cial no óleo*	(mg)	A.G.L. ini- cial no óleo	mg	C residual no óleo	%	x A.G.L. adsorvidos	mg	%	x/m** (mg/g)	Valor das constantes k e n e da regres- são r
1	13,053	813	774	5,93	39	4,8	300,0					
3	13,454	838	787	5,85	51	6,1	126,6					k= 2,06x10 ⁻¹¹
5	13,122	818	757	5,77	61	7,5	93,0					
7	13,145	819	735	5,59	84	10,3	91,3					n= 4,44
10	13,216	823	720	5,45	103	12,5	78,0					
15	13,276	827	690	5,20	137	16,6	68,8					r= 0,65
20	13,296	828	634	4,77	194	23,4	73,0					

centagem inicial de ácidos graxos livres no óleo= 6,23
presso como ácido palmítico);
de ácidos graxos livres removidos por g de carvão.



JADRO 36 - Remoção da cor do óleo de dendê com diferentes proporções de carvão ativado.

Partes de carvão por 100 partes de óleo	C Cor residual ver- melho lovibond (1'')*	x Unidades de cor vermelho lovi- bond removidas	x/m** (UVL/g)	% de cor removida	Valor das cons- tantes k e n da regressão r
1	33,0	4,0	30,77	10,8	$k=9,91 \times 10^{-3}$
3	27,0	10,0	24,81	27,0	
5	24,5	12,5	19,05	33,8	
7	22,0	15,0	16,30	40,5	n= 2,35
10	20,0	17,0	12,87	45,9	
15	19,0	18,0	9,04	48,6	r= 0,96
20	18,0	19,0	7,15	51,4	

* Cor inicial do óleo=37,0 unidades vermelho lovibond (1'');
 ** Unidades de cor vermelho lovibond (1'') removidas por g de carvão.

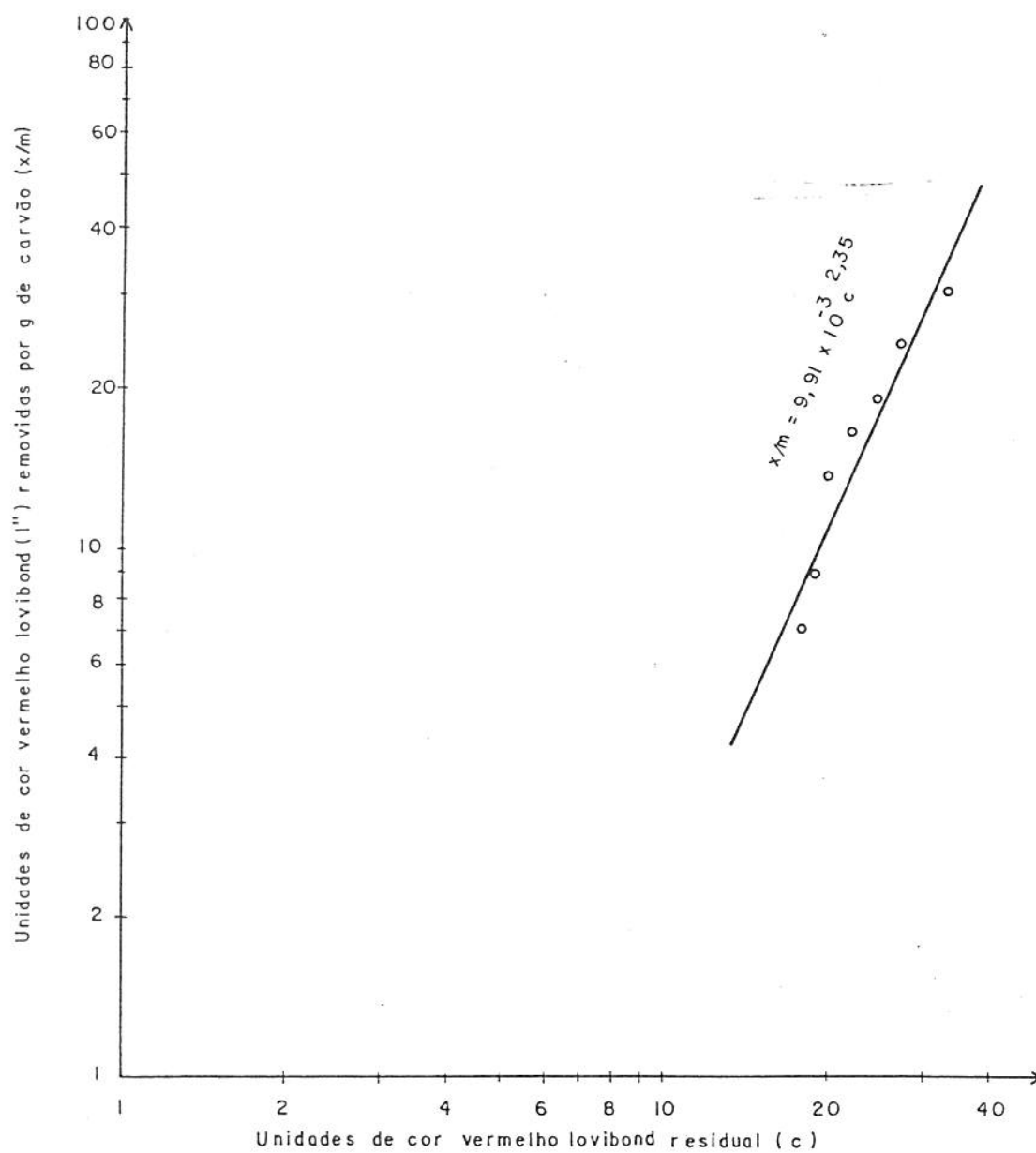


FIGURA 23.- Isoterma de adsorção para cor.

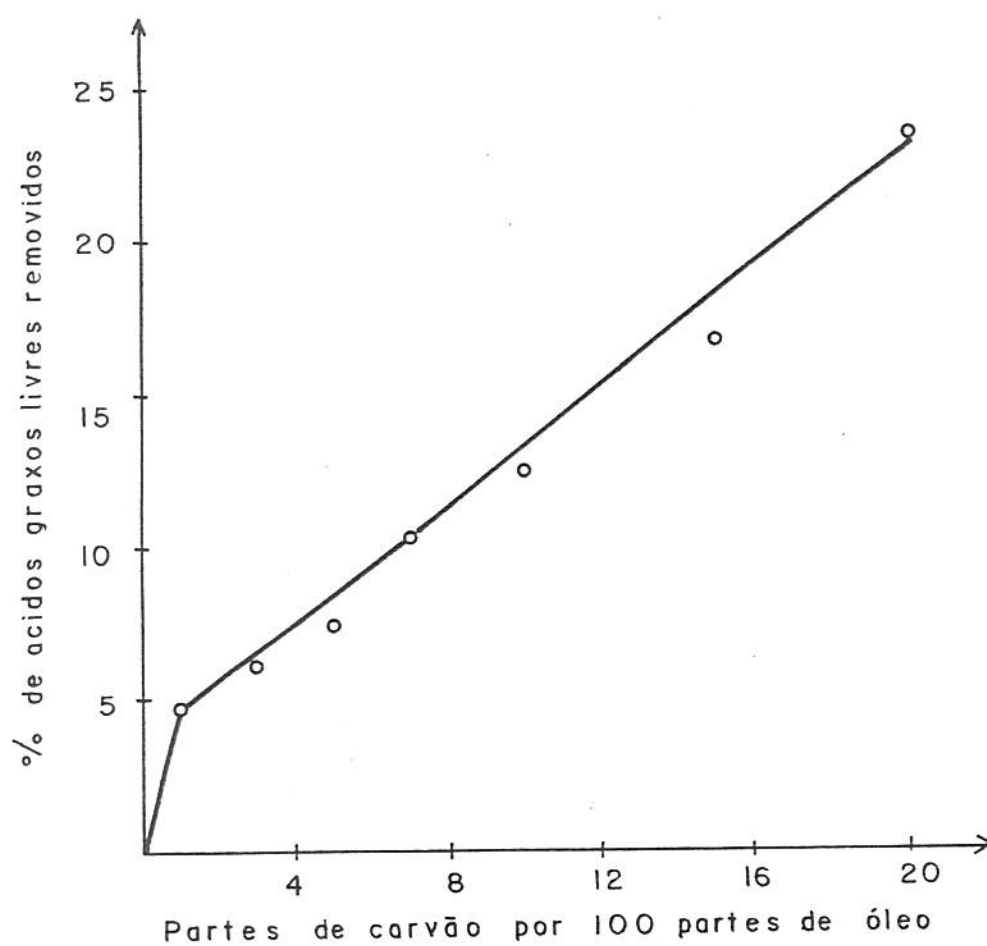


FIGURA 24.- Porcentagem de ácidos graxos livres removidos com diferentes quantidades de carvão ativado.

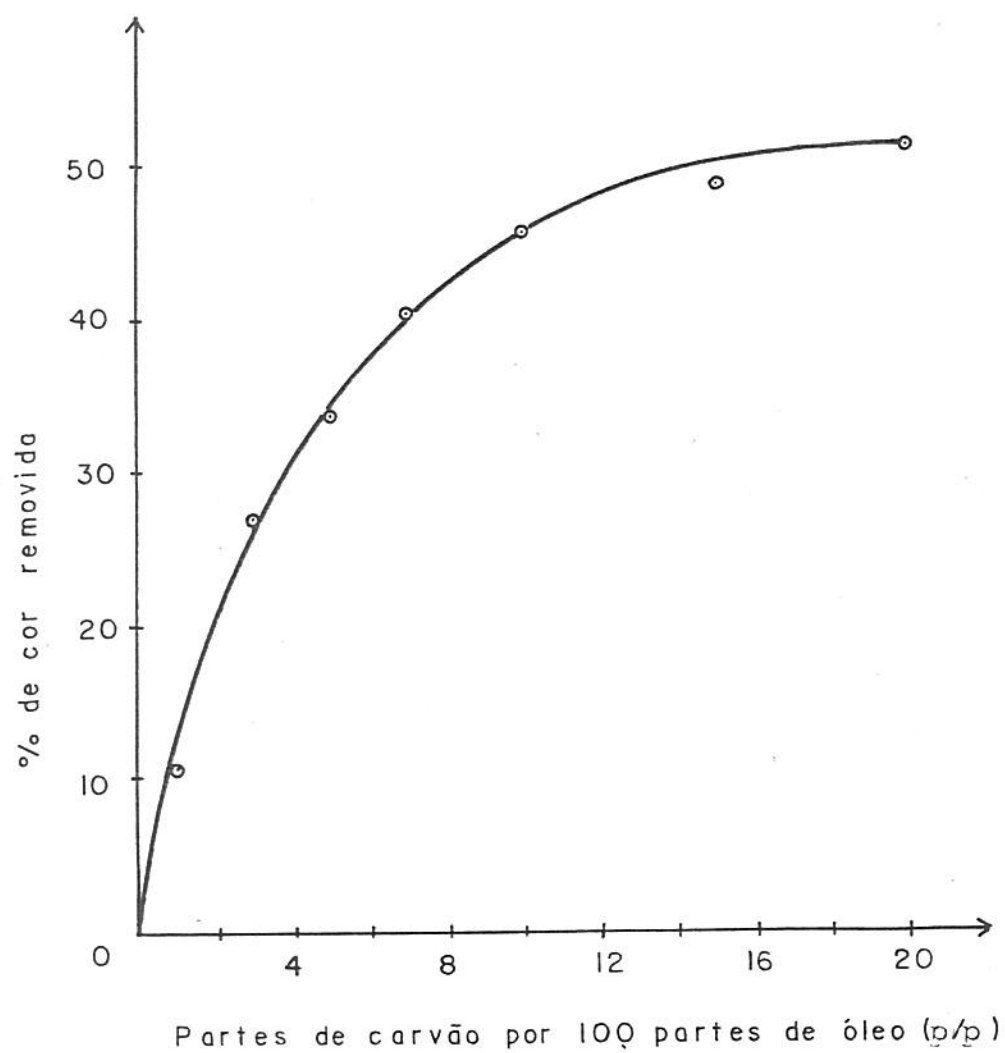


FIGURA 25.- Porcentagem de cor removida com várias proporções de carvão ativado.

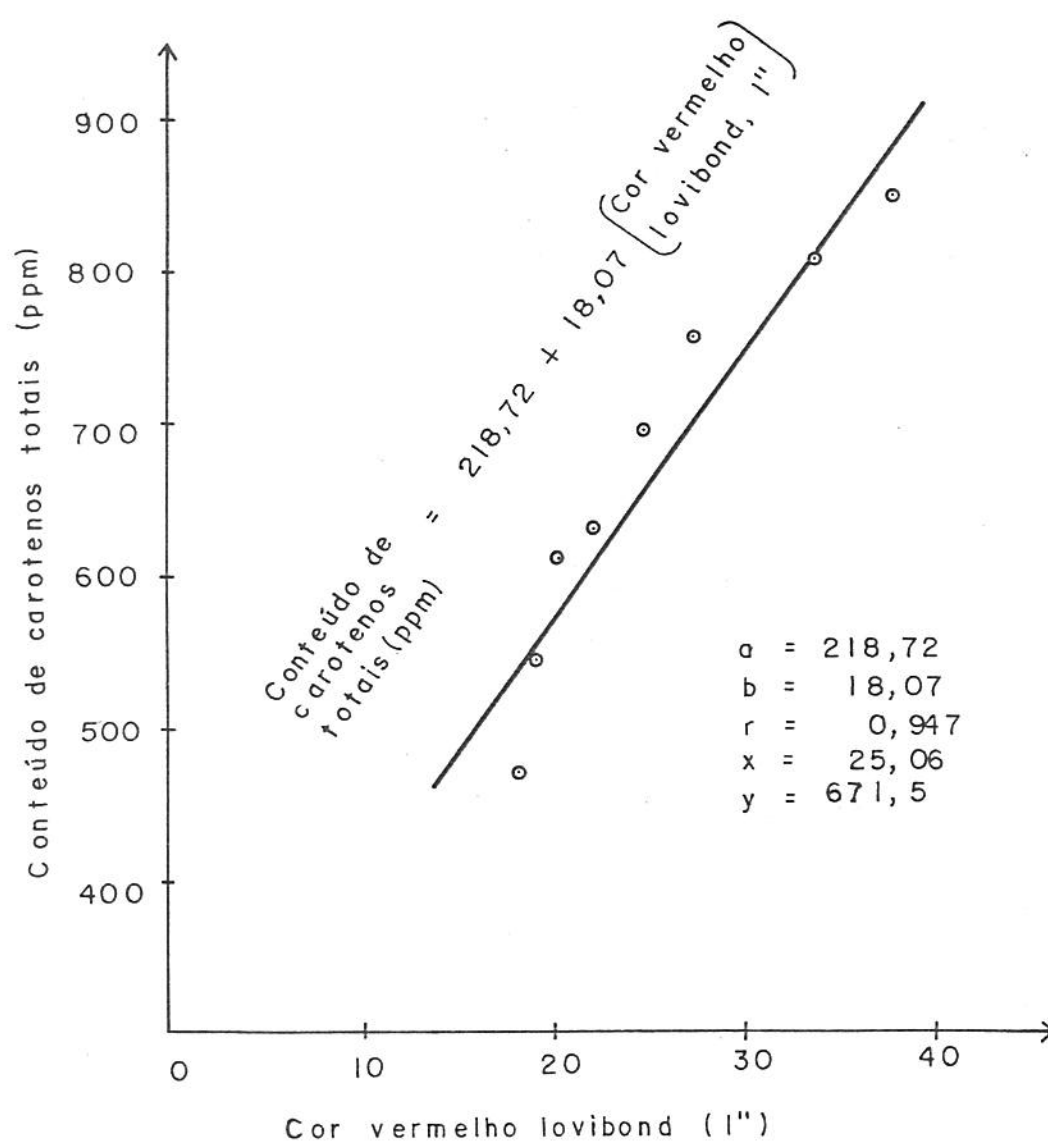


FIGURA 26.- Relação de interdependência entre a cor vermelho lovibond (1") e o teor de carotenos do óleo de dendê.

ácidos graxos livres e 33,77 unidades vermelho lovibond. Enquanto que, com proporções de 20 partes do mesmo carvão são removidos por unidade de adsorvente 73,0mg de ácidos graxos livres e 7,15 unidades de cor vermelho lovibond.

Associando os valores de cor com seu conteúdo de carotenos totais, podemos observar a relação de interdependência deles, através do gráfico da Figura 26 e da equação estabelecida com tais parâmetros. Essa associação é de interesse, porque serve de meio rápido de monitoramento do processo, para se estabelecer teores de carotenos nos produtos finais e intermediários.

e) Influência do tempo de contato na adsorção dos carotenóides

O conhecimento do tempo de duração do processo que proporciona níveis adequados de adsorção é elemento indispensável para se estabelecer as condições de operação.

No Quadro 37 apresentam-se os resultados obtidos neste estudo. Na Figura 27 registram-se a porcentagem de caroteno adsorvido a diferentes intervalos de tempo no decorrer da etapa de adsorção.

Foi constatado que a maior porção dos carotenóides é removida do óleo nos minutos iniciais da adsorção. Os dados do Quadro 39 permite-nos concluir que quando consideramos o tempo de 100 minutos como o de máxima adsorção, no terceiro minuto teremos removido 82,2% destes pigmentos. Esta comparação nos permite inferir que o tempo ótimo de adsorção encontra-se no começo desta etapa (~ 3 minutos), o que não concorda com a patente de ONG & PENG (1980) onde é sugerido tempo de adsorção de 30 minutos.

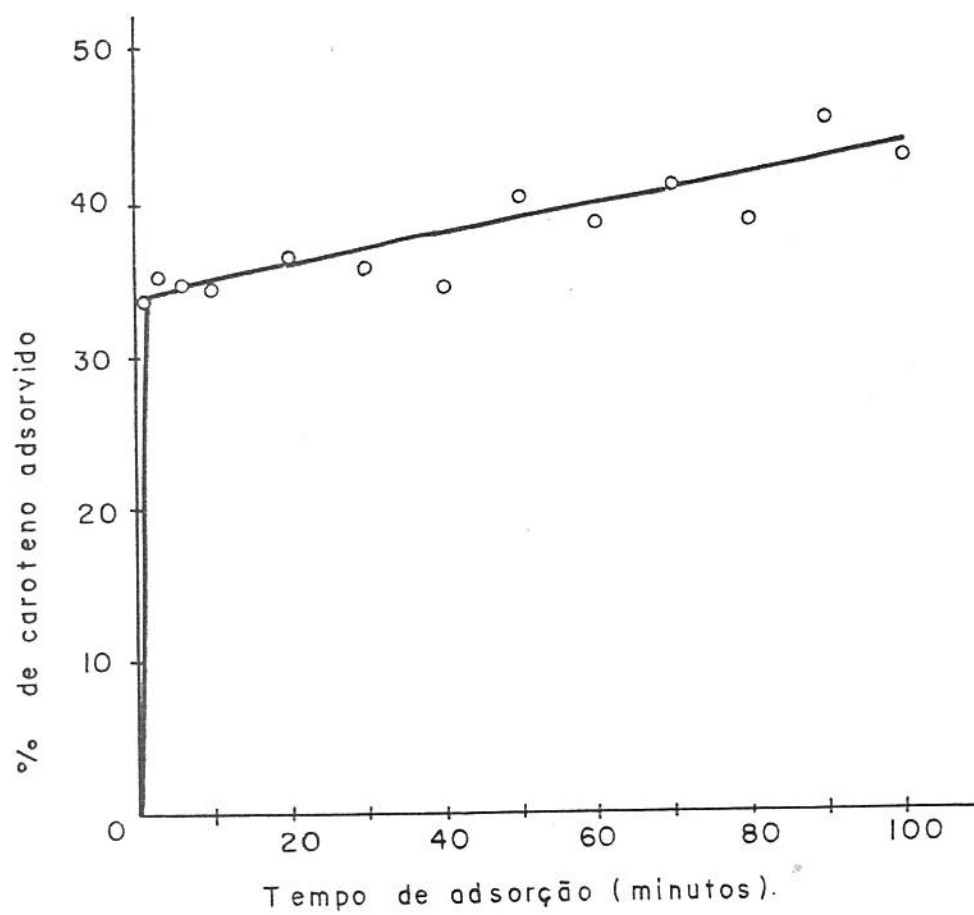


FIGURA 27.- Influência do tempo de adsorção.

QUADRO 37. Influência do tempo de adsorção.

Tempo de adsorção	Conteúdo residual de caroteno no óleo (mg)	% de caroteno adsorvido *
1	49,54	33,8
3	48,40	35,3
6	48,75	34,8
10	49,02	34,5
20	47,43	36,6
30	47,87	36,0
40	49,02	34,5
50	44,62	40,3
60	45,94	38,6
70	44,00	41,2
80	45,94	38,6
90	40,83	45,4
100	42,68	42,9

* Conteúdo de caroteno inicial no óleo 74,80mg.

f) Efeito da acidez inicial do óleo na capacidade adsor-
tiva do carvão ativado

O óleo de dendê bruto apresenta teores de ácidos graxos li-
vres (AGL) que varia, normalmente, entre 3-5%, porém, ocasionalmen-
te, em óleos de qualidade inferior, são encontrados valores de 10
ou mais unidades percentuais.

A influência dos AGL na capacidade de remoção de carotenói-
des pelo carvão, foi avaliado neste estudo. O preparo de amostras
com teores diferentes de AGL foi conduzido conforme descrito no

rotenos totais das misturas de oleína bruta e neutralizada, calcula das pelo quadrado de Pearson. Devido as diferenças no teor de carotenóides das amostras assim preparadas, estas foram misturadas com óleo de soja refinado (AGL = 0,05%) em proporções adequadas com a finalidade de igualar as concentrações de carotenóides, estes valores estão mostrados no Quadro 39.

QUADRO 38. Percentagem de AGL e carotenóides totais nas misturas de oleína bruta e neutralizada.

Amostras	Mistura (%)		% de AGL* (calculado)	Carotenos** totais (ppm)
	Oleína A (AGL = 7,09)	Oleína B (AGL = 0,07)		
1	100,00	-	7,09	697
2	84,47	15,53	6,00	706
3	55,98	44,02	4,00	723
4	27,49	72,51	2,00	740
5	-	100,00	0,07	756

(*) expresso como ácido palmítico; (**) os valores de carotenos totais das amostras 1 e 5 foram determinados analiticamente e as amostras 2, 3 e 4 calculadas percentualmente.

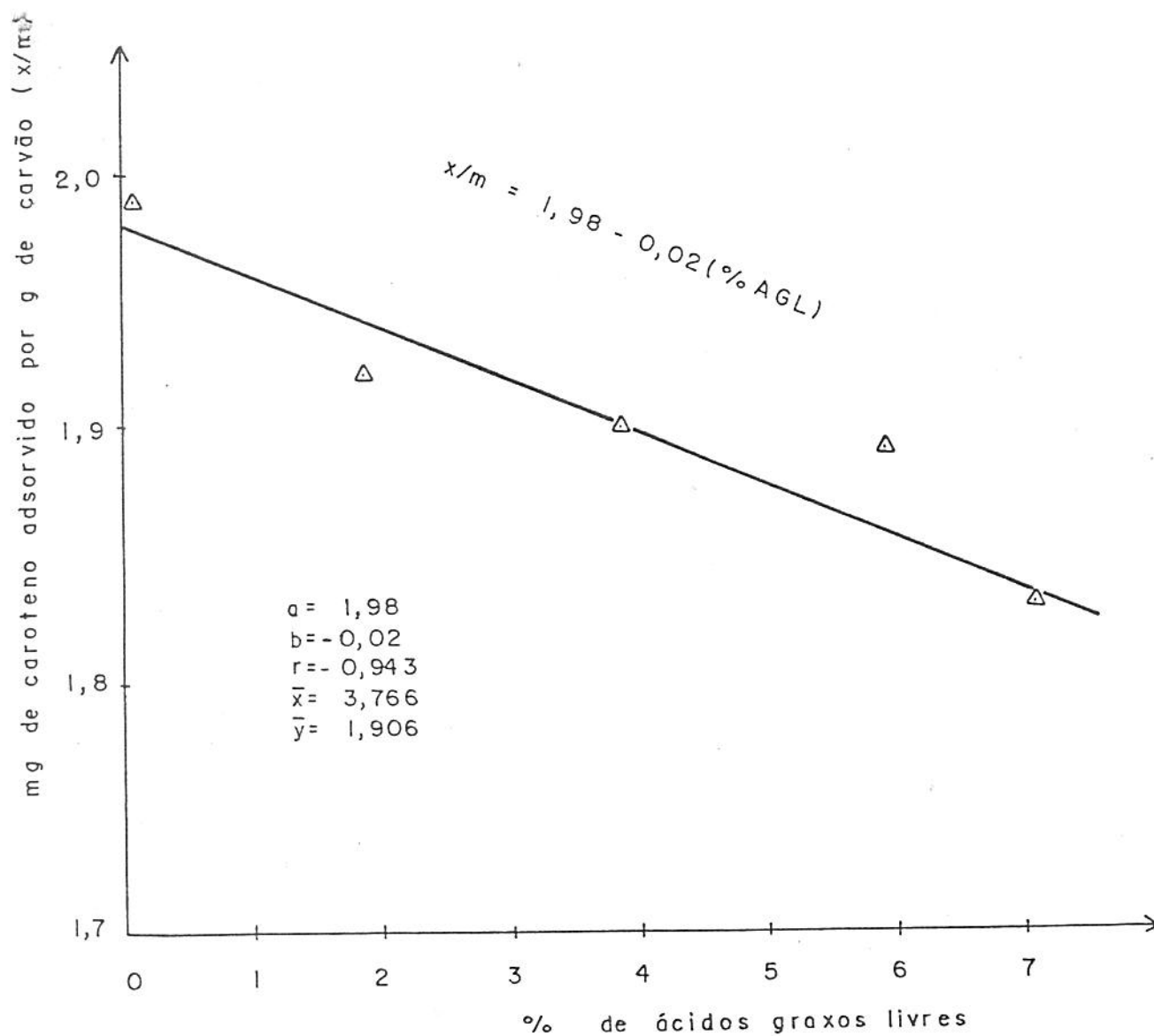


FIGURA 28.- Efeito da acidez inicial do óleo de dendê na adsorção de carotenóides com carvão ativado (obs.: foi usado 10 partes de carvão por 100 partes de óleo).

QUADRO 39. Porcentagem de ácidos graxos livres e carotenos totais nas misturas de oleína com óleo de soja refinado.

Amostras	Mistura (%)		% de AGL (calculado)	Carotenos totais* (ppm)
	Oleína	Óleo de soja		
1	100,00	-	7,09	697
2	98,73	1,27	5,92	697
3	96,40	3,60	3,86	697
4	94,19	5,81	1,89	697
5	92,20	7,81	0,07	697

* Valores calculados.

O tratamento individual destas amostras com mesma proporção de carvão ativado e condições de adsorção similares, mostrou diferenças não muito acentuadas na eficiência de remoção dos carotenóides. Isto é evidente se comparamos os valores x/m apresentados no **Quadro 40**, especialmente das amostras 1 e 5, com teores de 7,09% e 0,07% de ácidos graxos livres, respectivamente. A diminuição da capacidade de remoção de carotenóides em óleos de maior acidez, atribui-se à competição dos ácidos graxos livres pelos centros ativos do carvão. Assim, em processos de extração destes pigmentos com carvão ativado, é preferível o uso de óleos de baixa acidez.

Adicionalmente foi avaliada a eficiência do carvão na remoção de ácidos graxos livres de amostras com teores diferentes deste componente. Os resultados deste estudo são apresentados no **Quadro 41** e na **Figura 29**. Em concordância com a lei de Freundlich a eficiência de adsorção por unidade de adsorvente (x/m) foi maior

QUADRO 40 - Efeito de acidez inicial do óleo de dendê na adsorção de carotenóides com carvão ativado.

Amostra	Peso da amostra	% de AGL*	Conteúdo inicial de caroteno (mg)	Conteúdo residual de caroteno (mg)	Caroteno adsorvido		x/m**
					mg	%	
1	21,994	7,09	15,33	11,30	4,03	26,3	1,83
2	20,098	5,92	14,01	10,21	3,80	27,1	1,89
3	20,799	3,86	14,50	10,55	3,95	27,2	1,90
4	17,404	1,89	12,13	8,79	3,34	27,5	1,92
5	22,043	0,07	15,36	10,98	4,38	28,5	1,99

** mg de caroteno adsorvido por g de carvão

* expressa como ácido palmítico

41- Eficiência de adsorção de ácidos graxos livres com carvão ativado de óleos com diferentes teores deste componente.

Peso da amostra	Conteúdo inicial* de AGL no óleo		Conteúdo residual de AGL no óleo		AGL adsorvidos pelo carvão		x/m**
	mg	%	mg	%	mg	%	(mg/g)
21,994	1.559,4	7,09	1.374,6	6,25	184,8	11,9	84,04
20,098	1.189,8	5,92	994,9	4,95	194,9	16,4	97,01
20,799	802,8	3,86	653,1	3,14	149,7	18,6	72,01
17,404	328,9	1,89	207,1	1,19	121,8	37,0	70,00
22,043	15,4	0,07	6,6	0,03	8,8	57,1	3,99

* expresso como ácido palmítico;
 ** de ácidos graxos livres removidos por g de carvão.

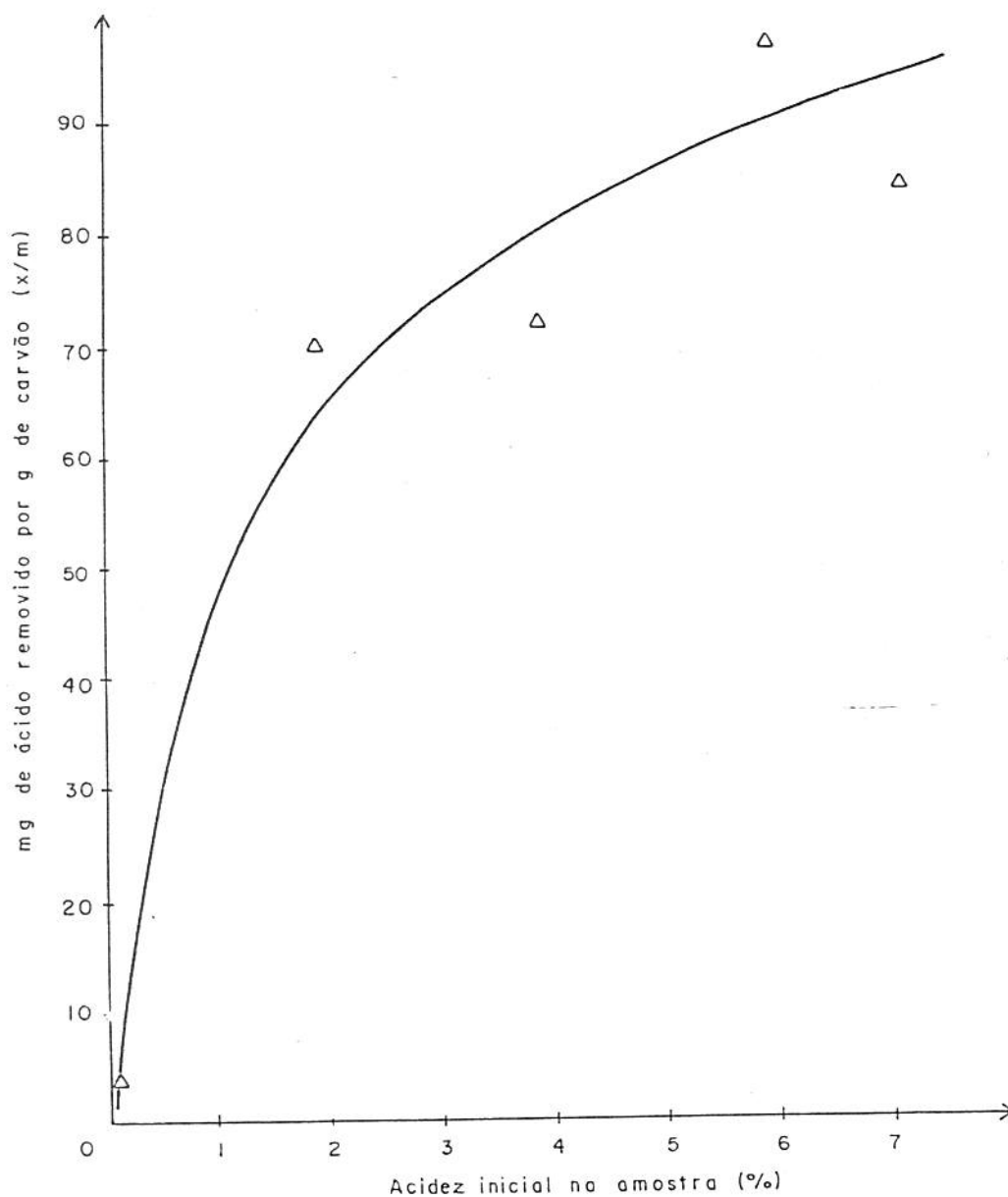


FIGURA 29.- Eficiência de adsorção de ácidos graxos livres com carvão ativado de óleos com diferentes teores deste componente.

g) Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas

Avaliou-se, neste experimento, a eficiência da adsorção do carvão ativado quando adicionado em 3 doses sucessivas numa solução de óleo de dendê em hexana. Paralelamente foi conduzido outro experimento, no qual, o carvão foi adicionado de uma só vez. Os dados que permitem confrontar os resultados obtidos estão apresentados no Quadro 42.

QUADRO 42. Efeito da adição do adsorvente em doses sucessivas.

Dose ^(a)	Tempo de adsorção (minutos)	% de caroteno adsorvido	x/m ^(c) (m/g)
A	1	21,8	3,70
	3	20,7	3,52
	5	20,1	3,42
B	6	30,4	2,58
	8	30,0	2,55
	10	31,4	2,67
C	11	36,2	2,05
	13	37,4	2,12
	15	38,5	2,18
D ^(b)	1	33,8	1,91
	3	35,3	2,00
	6	34,8	1,97
	10	34,5	1,95
	15	35,9	2,03

(a) As doses sucessivas de carvão A, B, e C foram adicionadas nos tempos 0, 5 e 10 minutos, nas proporções de 5 partes por 100 partes de óleo, p/p, cada uma; (b) experimento usando dose única de carvão adicionada

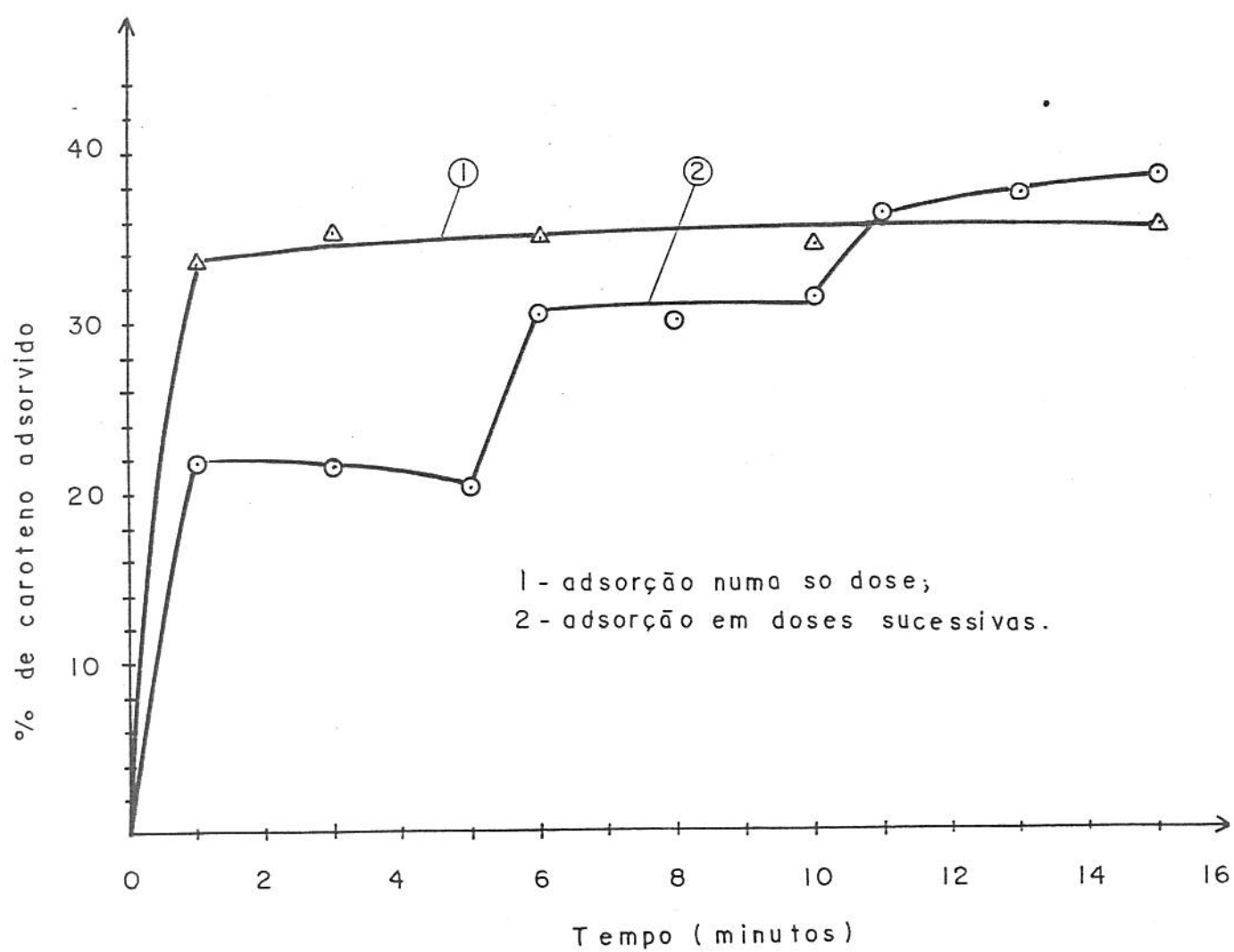


FIGURA 30.- Porcentagem de caroteno adsorvido no decorrer do tempo, considerando duas formas de adição do adsorvente.

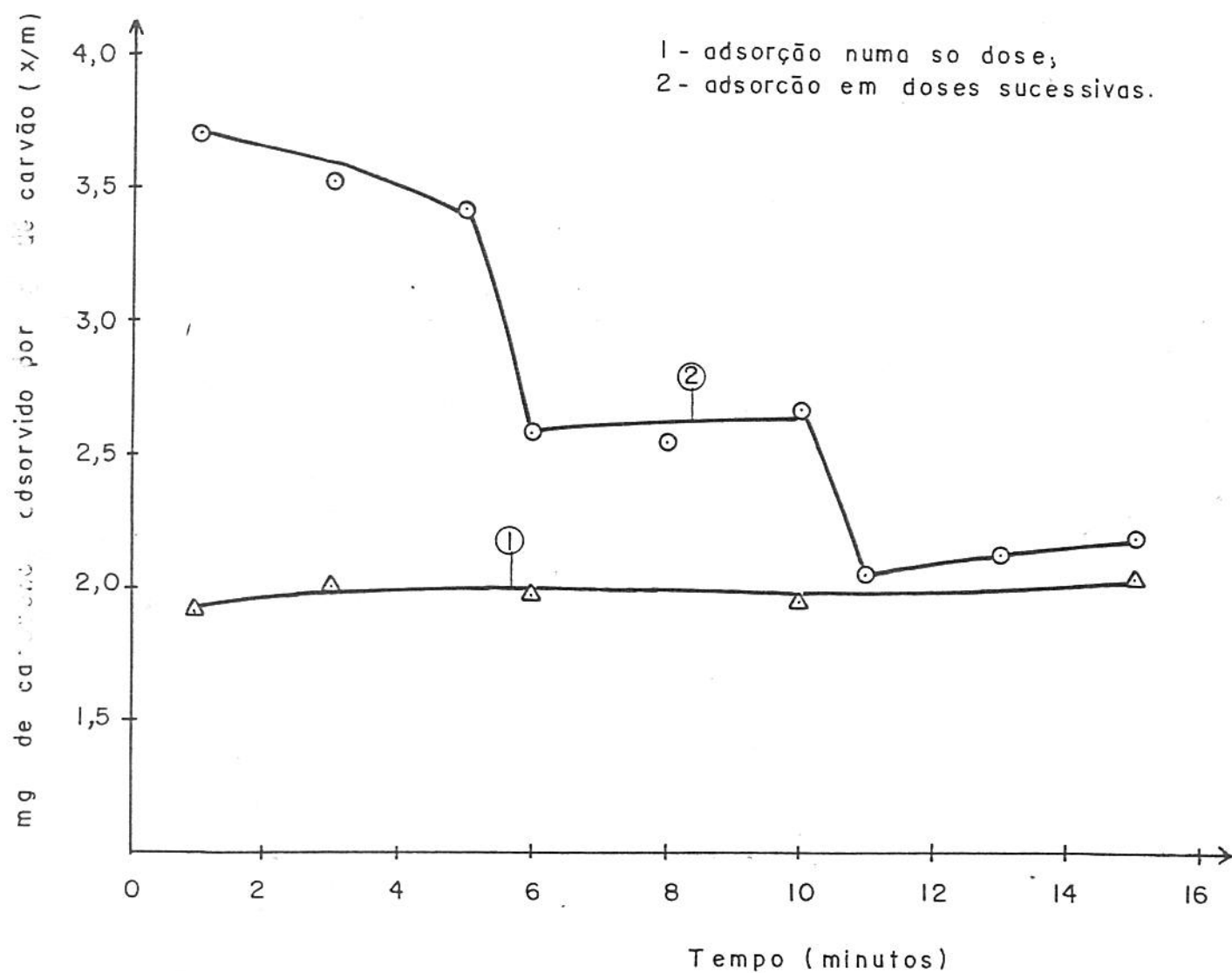


FIGURA 31.- Variação do rendimento (x/m) com o tempo de adsorção em duas formas de adição do adsorvente.

Conforme a lei de Freundlich (Swern, 1979), os adsorventes apresentam maior eficiência quando adicionados em pequenas proporções numa solução contendo pigmentos. Assim, uma rápida visão dos resultados mostram que eles correspondem a expectativa teórica do processo.

Na Figura 30 apresenta-se a variação gráfica da porcentagem de caroteno adsorvido no decorrer do tempo; a curva 1 corresponde a adsorção numa única dose e a curva 2 a adsorção em doses sucessivas.

Na Figura 31 mostra-se a eficiência de adsorção por unidade de adsorvente (x/m) durante o processo, as novas curvas 1 e 2 correspondem, respectivamente, a adsorção numa única dose e em doses sucessivas.

h) Estudo da capacidade adsortiva de carvões reusados (contendo caroteno remanescente adsorvido)

A capacidade adsortiva residual em carvões usados podem determinar a praticabilidade do processo em contracorrente, o que do ponto de vista prático é muito vantajoso. Tal avaliação foi procedida de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 8. Os resultados estão sumarizados no Quadro 43.

Foi constatado que o carvão usado, contendo caroteno remanescente adsorvido, ainda possui poder de adsorção quando colocado num meio de maior concentração de soluto. A soma das porcentagens relativas de adsorção, apresentada no Quadro 43, nos indica que, usando o carvão em operações sucessivas, pode-se obter acréscimos no rendimento total de adsorção.

A Figura 32 evidencia as porcentagens de caroteno adsor-

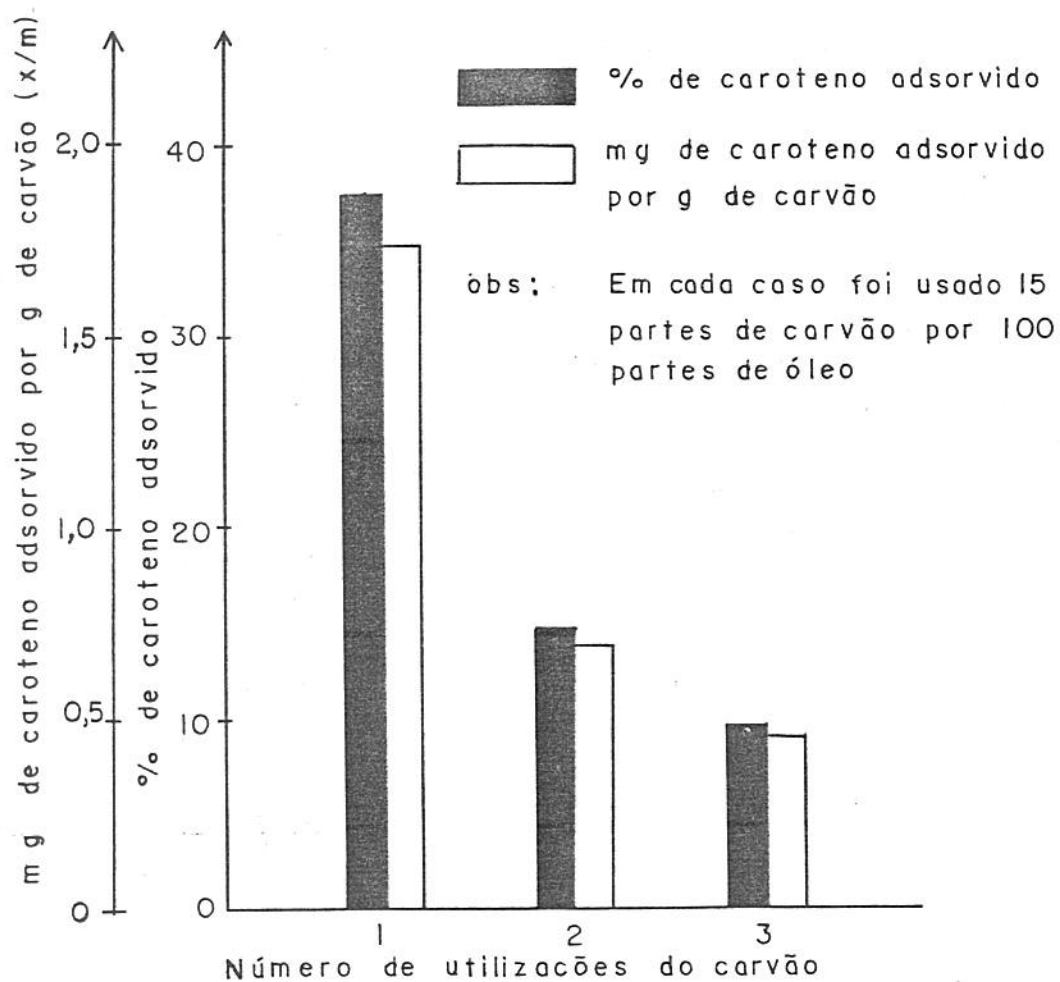


FIGURA 32.- Capacidade adsortiva residual do carvão em sucessivas utilizações.

O fato de que os carvões usados possuírem ainda uma boa capacidade de adsorção, nos permite inferir que as operações de adsorção em contracorrente são favoráveis para recuperar os carotenóides do óleo de dendê com adsorventes.

QUADRO 43. Capacidade adsortiva do carvão reusado (contendo caroteno remanescente adsorvido)

Número de vezes que o carvão foi usado	% de caroteno ^(a)	x/m ^(b) (mg/g)	Percentagem relativa de adsorção
1	37,6	1,74	100,0
2	14,8	0,69	39,6
3	9,8	0,45	25,6
SOMA	62,2	2,88	165,4

(a) Usando 15 partes de carvão por 100 partes de óleo;

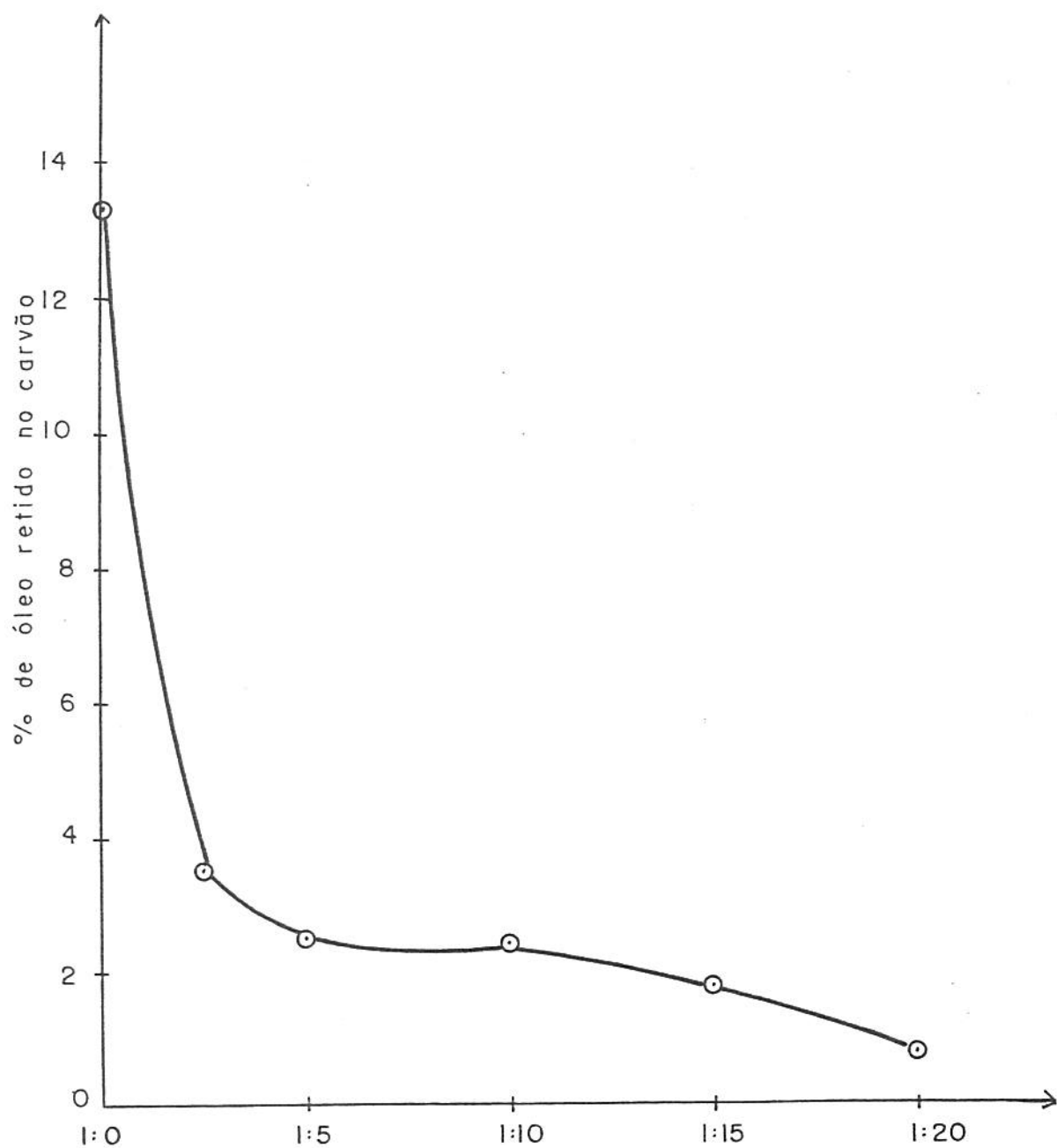
(b) mg de caroteno adsorvido por g de carvão.

i) Recuperação do óleo absorvido pelo carvão

Durante o processo de adsorção dos pigmentos do óleo de dendê com carvão ativado, parte deste óleo fica retida no carvão. A quantidade de óleo absorvida depende basicamente da relação óleo: solvente utilizada, sendo menor para as relações mais baixas.

Neste estudo, a adsorção foi conduzida em miscela óleo: hexana numa relação 1:2 (v/v) e 20 partes de carvão. Nessas condições, 13,3% do óleo ficou retido no carvão. Este carvão foi submetido a lavagens usando várias proporções de solvente (hexana) e os resultados obtidos estão mostrados no Quadro 44 e na Figura 33.

Neste caso, em particular, a relação 1:5 de carvão:solvente, pareceu-nos mais adequada, pelo fato de que relações menores,



Relação carvão:solvente usada na lavagem (hexana), g/mL.

FIGURA 33.- Porcentagem residual de óleo retido no carvão quando lavado com várias proporções de hexana.

poder ser usada como regulador da concentração final do extrato e, desse modo, poder obter produtos de concentração mais uniforme, fator importante do ponto de vista comercial.

Adicionalmente neste estudo foi constatado que a lavagem do carvão com hexana, não conduz a desorção dos pigmentos carotenóides.

QUADRO 44. Recuperação do óleo absorvido pelo carvão usando várias relações carvão:solvente (hexana).

Relação carvão:solvente usada na lavagem	% de óleo retido no carvão	% de óleo removido do carvão
1:0	13,3	0,0
1:2,5	3,5	73,7
1:5	2,3	82,7
1:10	2,2	83,5
1:15	1,8	86,5
1:20	0,8	94,0

j) Extração dos carotenóides adsorvidos no carvão

Procedeu-se este estudo conforme descrito no item 3.2.6.j.

Dos solventes estudados para extrair os carotenóides adsorvidos no carvão, o tolueno e o xileno foram os que apresentaram maior eficiência. Estes resultados concordam com os trabalhos de LEVER BROTHERS & UNILEVER LIMITED (1953) e ONG & PENG (1980).

No Quadro 45 estão reunidos os resultados deste estudo.

No estudo do tempo de adsorção, foi constatado que a desorção dos pigmentos do carvão ocorre nos minutos iniciais de con-

tempos maiores de desorção. Os resultados deste estudo estão mostrados na **Figura 34**.

QUADRO 45. Extração de carotenóides adsorvidos no carvão usando diferentes solventes.

Solvente	% de recuperação dos carotenóides do carvão
Tolueno	71,0
Xileno	68,7
Benzeno	54,0
Clorofórmio	42,0
Acetona	5,3
Éter de petróleo	4,1
Ciclohexano	3,8

No concernente ao rendimento de recuperação dos pigmentos, confirmou-se que o decréscimo da relação carvão:solvente e o acréscimo do número de extrações com solvente novo, conduz a maiores rendimentos. Dos resultados obtidos, a relação 1:25 (carvão:solvente, g/mL), em duas extrações, mostram ser mais indicada.

Isso decorre de não haver acréscimos muito significativos com maiores volumes de solvente. No **Quadro 46** e na **Figura 35** estão apresentados os resultados deste experimento.

QUADRO 46. Extração dos carotenóides adsorvidos no carvão usando várias relações carvão:solvente (tolueno) e sucessivas extrações.

Relação carvão:solvente (g/mL)	Número de extrações (*)	% de caroteno recuperado	% total de caroteno recuperado
1:10	1	41,81	41,81
	2	19,86	61,67
	3	9,06	70,73
1:25	1	55,48	55,48
	2	15,48	70,96
	3	0,65	71,61
1:50	1	61,46	61,46
	2	11,78	73,24
	3	3,50	76,74
1:75	1	62,95	62,95
	2	9,64	72,59
	3	2,71	75,30
1:100	1	66,67	66,67
	2	9,48	76,15
	3	3,06	79,21

(*) Número de extrações sucessivas, onde a relação carvão:solvente é mantida com o uso de solvente novo.

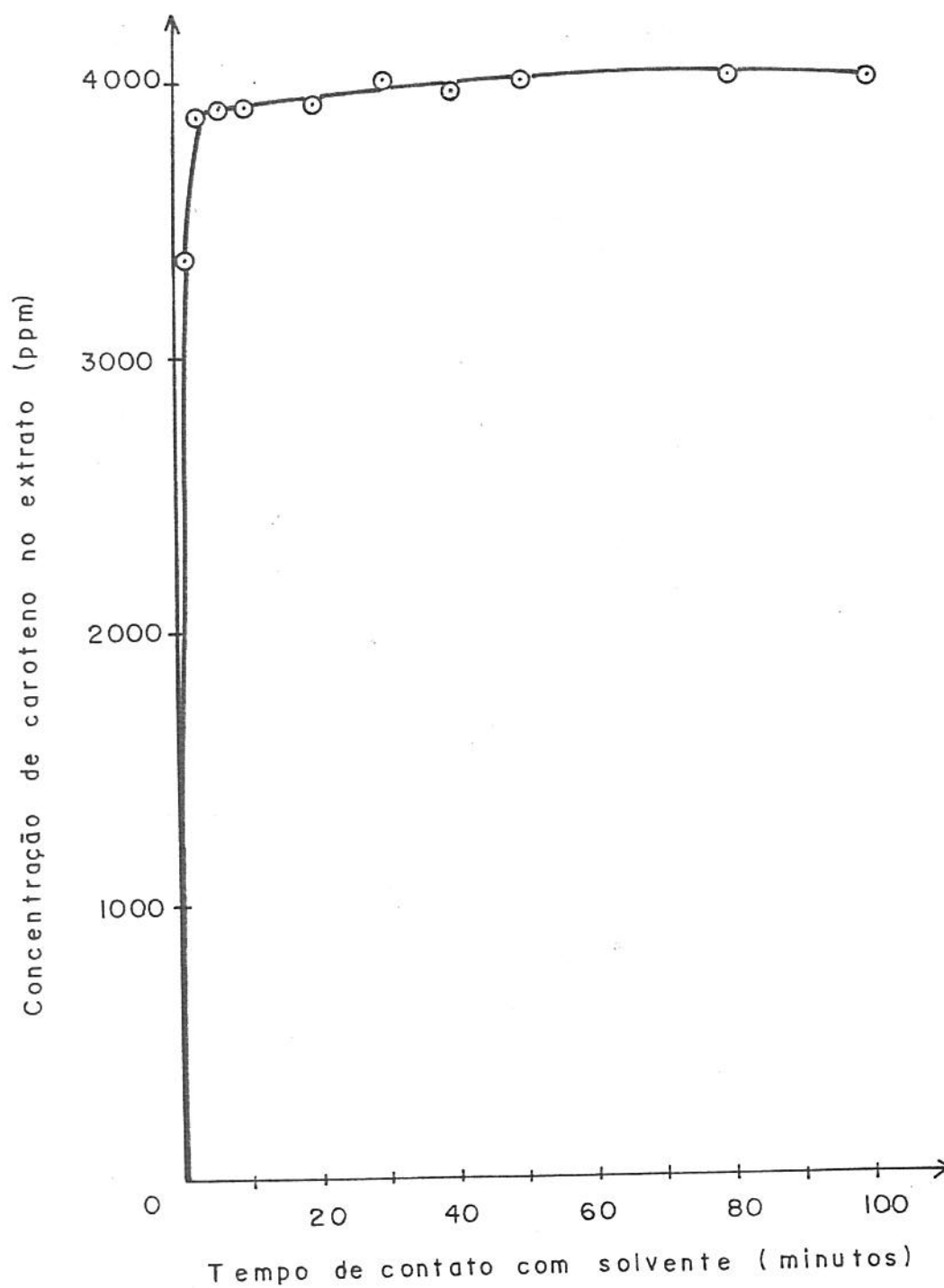


FIGURA 34.- Variação do tempo de desorção dos carotenóides adsorvidos no carvão com a concentração deste pigmento no extrato.

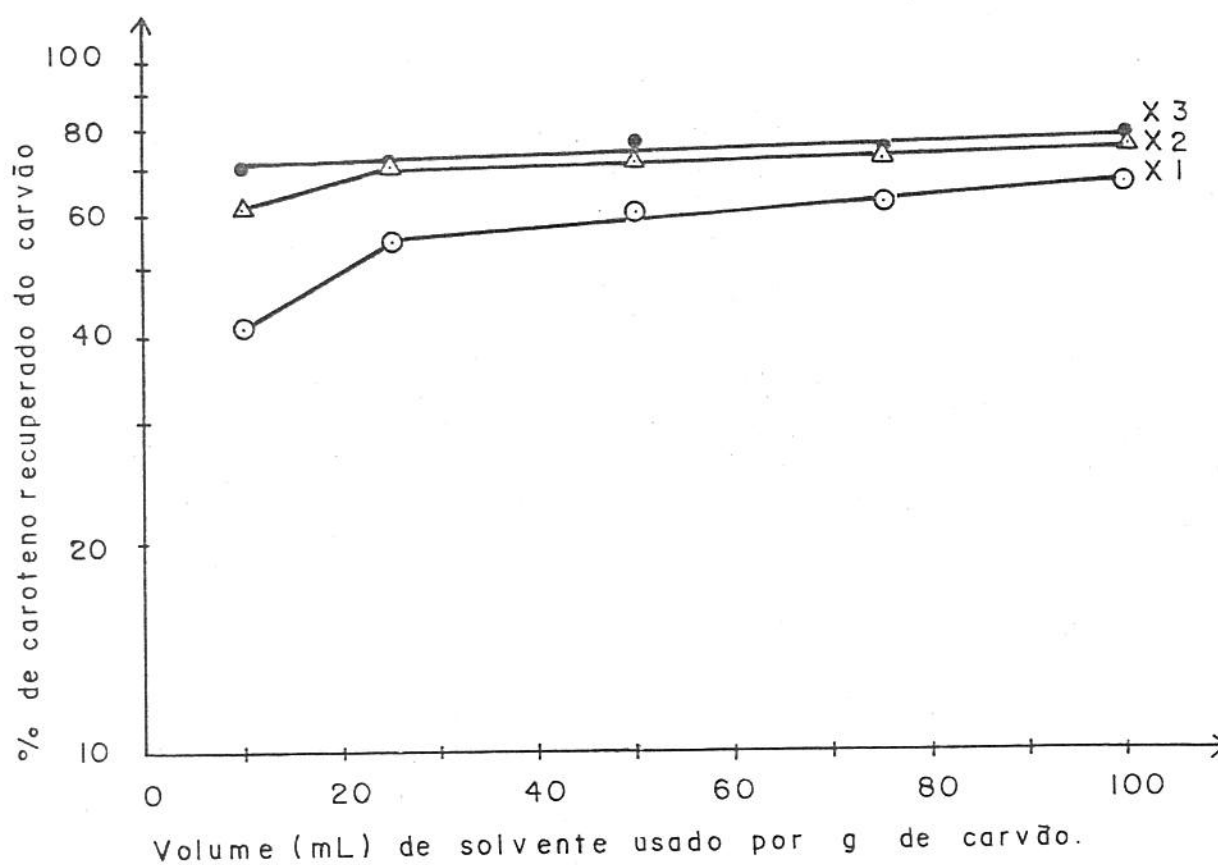


FIGURA 35.- Porcentagem de caroteno recuperado do carvão com várias relações carvão:solvente em extrações sucessivas. X1, X2 e X3 correspondem a uma, duas e três extrações sucessivas, respectivamente.

4.7. Condições ótimas para a extração de pigmentos carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado

O estudo dos parâmetros que influem no processo global de recuperação dos pigmentos carotenóides do óleo de dendê, foi de importância para estabelecer as condições ótimas de operação nas diferentes etapas do processo.

Em resumo foram estabelecidos: uso dos carvões WKG, WKG-RA (alcalino) e CB-315, na proporção de 20 partes por 100 partes de óleo; diluição do óleo em hexana em proporção de 1:2 (v/v) na adsorção; tempo de adsorção de 5 minutos; agitação de 500rpm; desae-
rar o carvão com solvente antes da adsorção dos pigmentos; adição do antioxidante (TBHQ) em solução ao 10% em EtOH, para prevenir a oxidação; lavagem do carvão com hexana em proporção de 1:5 (carvão:solvente, g/mL); desorção dos pigmentos do carvão com tolueno em proporção de 1:25 (g/mL) em duas extrações sucessivas e tempo de desorção de 5 minutos.

No fluxograma apresentado na Figura 36 estabelecemos a sequência mais favoráveis dessas operações no processo industrial.

Nas operações de separação do carvão, o filtro deve possuir dispositivo de lavagem do precipitado, bem como saídas do filtrado e das misturas de lavagem, separadamente. As lavagens nas operações de filtração, nas etapas de extração dos pigmentos do carvão, apresentam vantagens pelo fato destas funcionarem como mais uma etapa de extração em contracorrente.

A separação do carvão por centrifugação em condições de laboratório (Centrífuga Sigma 2D, 115 gravidades x 5 minutos) mostrou que esta operação é também adequada para este propósito. In-

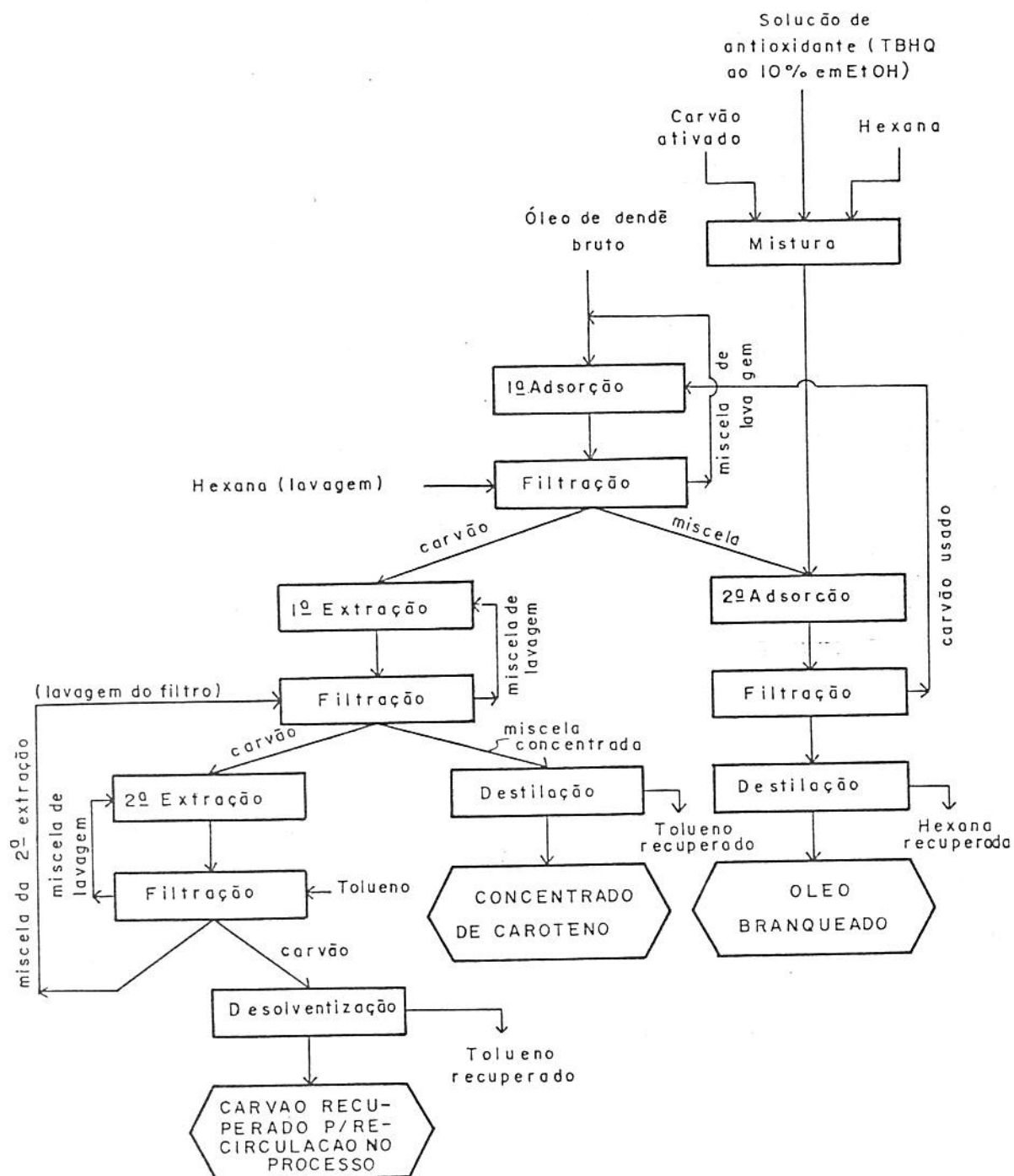


FIGURA 36.- Fluxograma da recuperação de carotenóides do óleo de dendê com carvão ativado. Otimização das condições.

As vantagens do uso de centrífugas seria o menor tempo de separação. Contudo, as seguintes desvantagens devem ser consideradas: os equipamentos são mais caros; geram maior despesa de manutenção (especialmente pelo desgaste que o carvão acarreta por aeração e, como as etapas de lavagem requerem operações separadas, demandam maior número de equipamentos.

A sequência de operações do processo de recuperação dos pigmentos com carvão ativado apresentada no fluxograma da **Figura 36**, por ser contínuo, em nossas condições laboratoriais não foi possível realizar. Porém, alternativamente, foi conduzido uma recuperação dos pigmentos em batelada, conforme descrito no item 3.2.7.. De acordo com essa metodologia foram obtidos 96,3% de óleo branqueado e 3,1% de extrato concentrado em carotenóides.

A porcentagem de caroteno adsorvido pelo carvão foi de 46,4% e a recuperação deste pigmento do carvão foi de 61,5%

4.8. Caracterização do óleo de dendê bruto e seus produtos obtidos por adsorção com carvão ativado e cristalização fracionada

Procedeu-se às análises de acordo com as metodologias citadas no item 3.2.9.

As características do óleo de dendê, do óleo branqueado com carvão e do extrato concentrado de carotenóides, obtido por adsorção com carvão ativado, estão apresentados no Quadro 47.

O extrato concentrado de carotenóides obtido por adsorção em carvão ativado, apresentou elevado teor desses pigmentos (5.900 ppm), o que representa um enriquecimento em relação ao teor ini-

respectivamente. Os tocoferóis ao se concentrarem no extrato de carotenóides contribuem para a estabilidade oxidativa desses pigmentos.

QUADRO 47. Características do óleo de dendê bruto, do óleo branqueado com carvão e do extrato concentrado de carotenóides.

Dado avaliado	Óleo de dendê bruto	Óleo branqueado com carvão ativado	Extrato concentrado de carotenóides
Carotenos totais (ppm)	640	356	5.900
Ácidos graxos livres (%)	6,0	4,7	11,3
Cor Lovibond (1''):			
. vermelho	29,5	16,5	-
. amarelo	40,0	30,0	-
Fósforo (ppm)	32,0	3,0	-
Tocoferóis totais (ppm)	671	665	945

O óleo branqueado com carvão, pelo fato de possuir menor teor de fósforo, menos cor residual e menor acidez, com relação ao óleo de dendê bruto (sem tratamento), apresenta características de óleo pré-tratado (semi-refinado) e pode, portanto, ser submetido ao refino físico sem pré-tratamento: degomagem seca e pré-branqueamento.

No refino desse óleo, em escala industrial as características acima citadas se tornam importantes devido à economia de ácido fosfórico concentrado (1,5-2,0Kg/tonelada de óleo), de terras de branqueamento (10-20Kg/tonelada de óleo), de tempo de processamento e à minimização das perdas de refino na ordem de 0,3-0,6% em relação ao óleo de dendê bruto.

As determinações qualitativas e quantitativas dos carotenóides do óleo de dendê bruto e do extrato obtido por adsorção com carvão ativado estão apresentadas no Quadro 48.

Na análise de carotenóides, nossos resultados não coinci-

dentes da Malásia e África. A primeira fração eluída da cromatografia em coluna, mostrou ser cis- β -caroteno em contraposição à literatura revisada, que indicam ser α -caroteno.

Na Figura 37 é mostrado o espectro de absorção de Cis- β -caroteno. Após reação com Iôdo, o espectro de absorção mudou para comprimentos de onda maiores, coincidindo com o do β -caroteno (trans). Comparando-se os espectros de absorção desta primeira fração com o do α -caroteno, extraído da cenoura (Sigma-Chemical-Company), mostrado na Figura 38, diferenças no espectro de absorção são encontrados. O α -caroteno apresenta picos de absorção máxima de 473, 443 e 421nm e enquanto ao cis- β -caroteno em 465, 439 e 417 nm. Uma das diferenças mais marcantes é o terceiro pico no α -caroteno que é mais definido que do Cis- β -caroteno. Outra razão pela qual identificamos a primeira fração como cis- β -caroteno é por apresentar no seu espectro de absorção a 330nm um pico característico cis. Enquanto os valores de Rf, obtidos na cromatografia em camada delgada em sílica gel (Quadro 49), não foram encontradas diferenças significativas entre o α e o cis- β -caroteno.

A discrepância de nossos resultados em relação a literatura citada, demonstra a necessidade de mais pesquisas na análise de carotenóides em óleos de dendê e frutos de dendezeiros.

Os valores de vitamina A no óleo de dendê bruto e do extrato concentrado de carotenóides obtido por adsorção em carvão ativado estão apresentados no Quadro 50.

O extrato de carotenóides apresentou um valor de vitamina A de 708.500 U.I./100g, correspondendo a um enriquecimento equivalente a 8,9 vezes o valor inicial do óleo de dendê bruto e 47 vezes

JADRO 48. Carotenóides no óleo de dendê bruto e no extrato concentrado desses pigmentos, obtido por adsorção com carvão ativado.

Carotenóides	Porcentagem	
	Óleo de dendê bruto	Extrato concentrado em carotenóides
is- β -caroteno	22,3	33,8
-caroteno	60,3	52,3
- caroteno	6,0	5,5
icopeno	3,8	3,7
antofilas	7,6	4,7

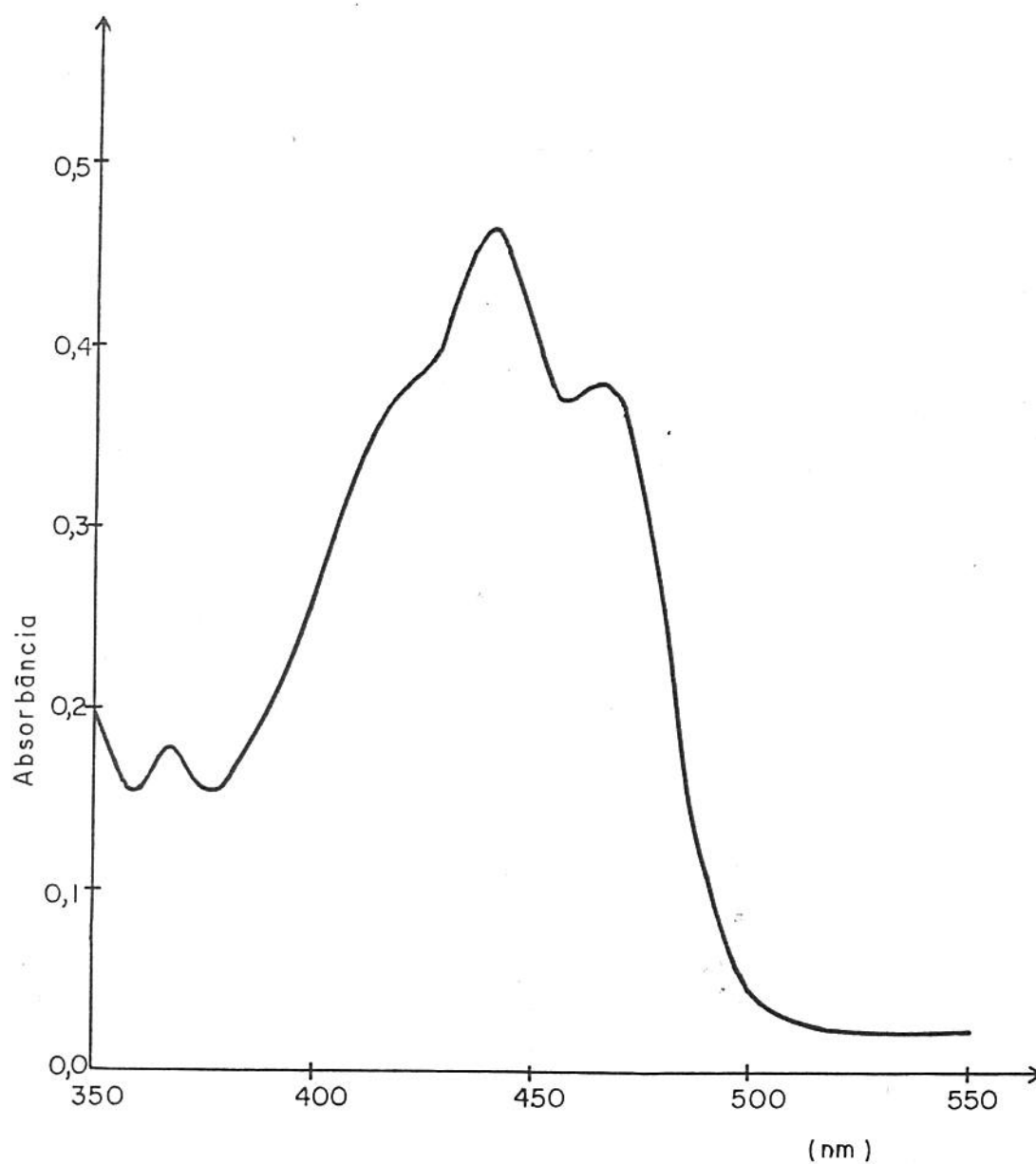


FIGURA 37.- Espectro de absorção do Cis- β -caroteno.

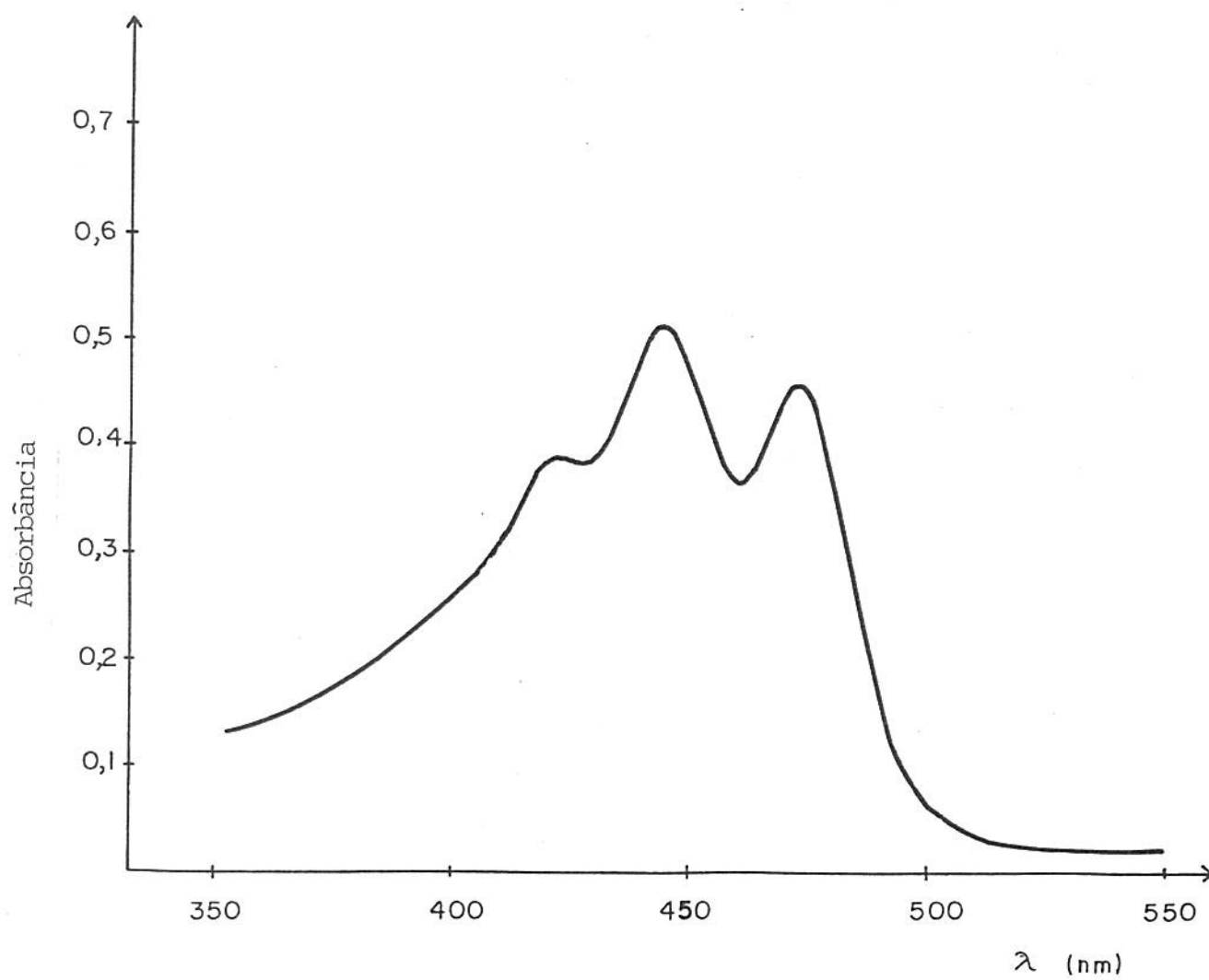


FIGURA 38.- Espectro de absorção do α -caroteno procedente da cenoura (Sigma - Chemical Company).

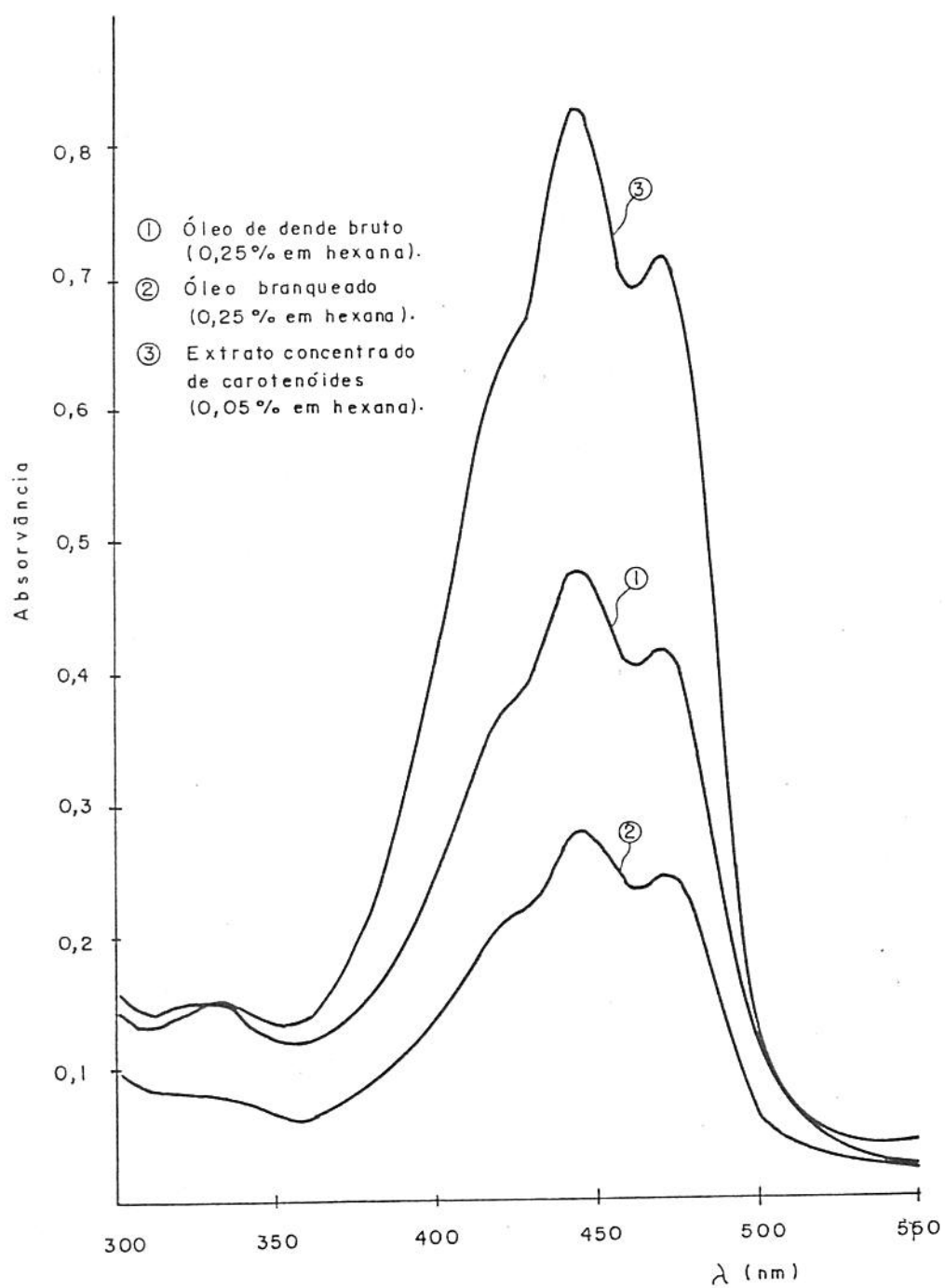


FIGURA 39.- Espectros de absorção do óleo de dendê (1), do óleo branqueado com carvão (2) e do extrato concentrado em carote

QUADRO 49. Valores de Rf obtidos da cromatografia em camada delgada de sílica gel* dos padrões de α e β -caroteno e das frações eluídas da cromatografia em coluna.

Amostra	Rf
Padrão:	
β -caroteno (a)	0,69
α -caroteno (b)	0,71
Fração:	
1. Cis- β -caroteno	0,72
2. β -caroteno	0,71
3. γ -caroteno	0,64
4. Licopeno	0,57
5. Xantofilas	0,00

* Sílica gel 60F 254, 0,2mm (Merck), desenvolvido com 0,5% de metanol em éter de petróleo; (a) β -caroteno sintético (Fluka, AG); (b) α -caroteno de cenoura (Sigma-Chemical Company).

Os espectros de absorção do óleo de dendê bruto, óleo branqueado e extrato concentrado obtido por adsorção em carvão ativado, estão apresentados na Figura 39.

Procedeu-se a cristalização fracionada do óleo de dendê bruto, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.8., obtendo-se 4 frações: 1) PPP; 2) POP; 3) super oleina e 4) concentrado de carotenos e tocoferóis. As características dessas frações se encontram sumarizadas no Quadro 51.

QUADRO 50. Valor de vitamina A no óleo de dendê bruto e do extrato concentrado de carotenóides obtido por adsorção em carvão ativado.

Carotenóides	Atividade provitamínica A	Óleo de dendê bruto		Extrato concentrado em carotenóides	
		$\mu\text{g/g}$	U.I. vit. A por 100g	$\mu\text{g/g}$	U.I. vit. A por 100g
Cis- β -caroteno	50*	142,7	11.893	1.994,2	166.180
β -caroteno	100	385,9	64.320	3.085,7	515.280
δ -caroteno	50	38,4	3.200	324,5	27.040
Licopeno	-	24,4	-	218,3	-
Xantofilas	-	48,6	-	277,3	-
TOTAL	-	640,0	79.413	5.900,0	708.500

* A atividade provitamínica A do Cis- β -caroteno varia entre 30-70% (RODRIGUEZ-AMAYA, 1986), neste cálculo foi tomado o valor médio de 50%.

Na primeira cristalização foi separada a fração PPP, de elevado ponto de fusão (61°C), rica em tripalmitina, com rendimento de 7%. Após hidrólise desta fração pode-se obter ácido palmítico de elevada pureza. Industrialmente, este fato é de grande importância, pois a destilação fracionada seria dispensável. Como se sabe, atualmente a produção de ácido palmítico é obtida por destilação fracionada, processo no qual além do investimento fixo elevado, os custos diretos referentes ao consumo de vapor, água e produção de vácuo, são altos. Outro fato importante que acontece na primeira cristalização é que devido a insolubilidade dos fosfolipídeos na acetona, estes se precipitam junto com os triglicerídeos trisaturados. Do ponto de vista industrial este acontecimento é importante porque dispensaria a poste-

rior degomagem das outras frações (POP e Super oleína).

A segunda cristalização fornece a fração POP, rica em triglicerídeos simétricos do tipo palmítico-oleico-palmítico, com rendimento de 33%. Conforme apreciamos nos Quadros 51 e 52, tanto o ponto de fusão como o teor de gordura sólida a diferentes temperaturas mostram que esta fração apresenta características físicas similares a da manteiga de cacau. Esta fração pode, portanto, ser utilizada na fabricação de equivalentes de manteiga de cacau, com grande aplicação na indústria confeitaria e farmacêutica.

Na terceira cristalização foram obtidas a fração super oleína e a fração concentrada de caroteno e tocoferol, com rendimentos de 48,5 e 12,0%, respectivamente.

A fração super oleína por exibir baixo ponto de névoa e elevado índice de Iodo, apresenta características do óleo de mesa.

Como podemos apreciar nos valores apresentados no Quadro 51, os carotenóides, tocoferóis e ácidos graxos livres se concentram na última fração. O enriquecimento em caroteno, tocoferóis e ácidos graxos livres nesta fração, em relação ao teor inicial do óleo de dendê bruto, é de 4,8, 4,6 e 4,8 vezes, respectivamente. Portanto, o rendimento de recuperação do caroteno e tocoferol do óleo bruto neste processo são de 57,8 e 55,4%, respectivamente.

O extrato concentrado de carotenos-tocoferóis pelas suas características apresentadas poderia ser usado como corante, antioxidante, fonte de vitamina E e de provitamina A.

DRO 51. Características das frações do óleo de dendê obtidas por cristalização fracionada.

	Amostra				
	Óleo de dendê bruto		Fração		
		PPP	POP	Super oleína	Concentrado de carote- nos e. tocoferóis
otenos totais (ppm)	669	tr	249	346	3.222
dos graxos livres (%)	4,2	0,2	1,2	2,9	20,1
ndice de Iôdo (Wijs)	52	7	33	64	-
ito de fusão (°C)	33,0	61,0	37,5	-	-
ito de névoa (°C)	-	-	-	4,0	-
iforo (ppm)	12	90	tr	tr	tr
lovibond (1") :					
vermelho	27,0	-	12,0	15,5	-
amarelo	30,0	-	30,0	20,0	-
coferóis (ppm)	560	-	-	-	2.584

- Traços.

PRO 52. Determinação da percentagem de gordura sólida (RMN) a diferentes temperaturas do óleo de dendê bruto, da fração POP e da manteiga de cacau.

Amostra	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)				
	10	20	30	35	40
o de dendê bruto	50,5	20,1	7,0	3,2	3,0
ção POP	82,1	62,4	35,0	9,3	0
teiga de cacau*	81,4	53,3	25,9	2,7	0

manteiga de cacau foi extraída no laboratório com solvente (hexana) de sementes procedentes da Bahia - CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira). Esta manteiga segundo método AOCs Cc 2-38 apresentou um ponto de fusão e $37,0^{\circ}\text{C}$.

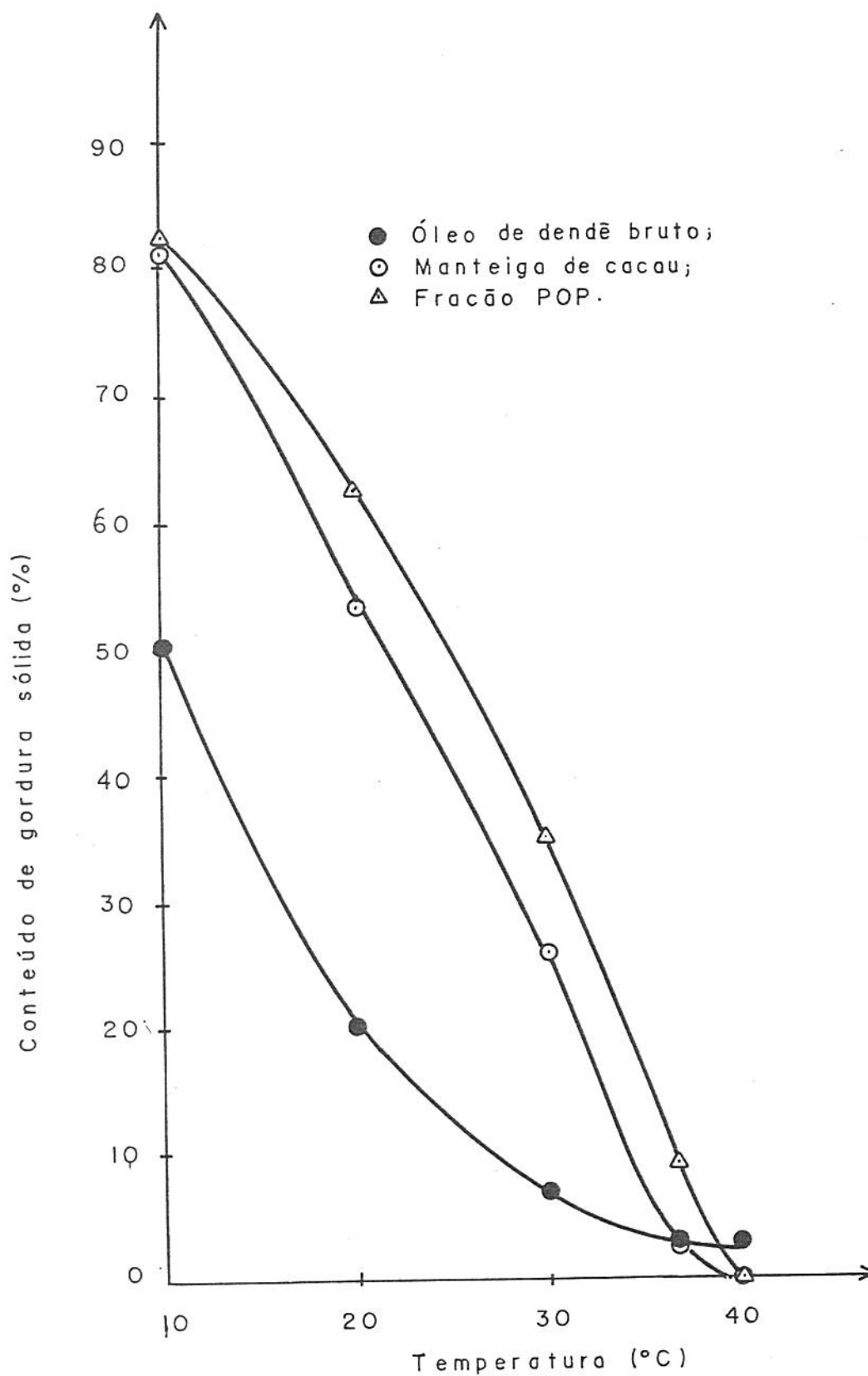


FIGURA 40.- Conteúdo de gordura sólida (RMN) do óleo de dendê bruto, da fração POP e da manteiga de cacau.

5. CONCLUSÕES

1. Na adsorção em miscela, a solubilidade de β -caroteno nos diferentes solventes usados, refletem na capacidade adsortiva do carvão ativado.
2. A relação óleo:solvente na adsorção em miscela, teve influência na capacidade adsortiva do carvão.
3. O pH do carvão refletiu na posterior recuperação dos pigmentos adsortivos. A desorção dos carotenóides foi mais eficiente em carvões de pH alcalino do que em de pH ácido.
4. A adsorção conduzida adicionando-se carvão em doses sucessivas, apresentou maiores rendimentos do que quando o adsorvente foi adicionado de uma só vez no início do processo.
5. O carvão reusado (contendo caroteno remanescente adsorvido) quando colocado num meio de maior concentração de soluto (caroteno), apresentou capacidade adsortiva residual.
6. A acidez do óleo de dendê bruto afetou a capacidade adsortiva do carvão quando a remoção de carotenóides.
7. O tratamento do óleo de dendê com carvão ativado ocasionou também uma considerável redução no conteúdo de fósforo no óleo branqueado. Portanto, o óleo de dendê tratado com carvão ativado, nas condições do experimento (item 3.2.7.), pode ser subme-

8. Os valores de K e n (Equação de Freundlich) encontrados no estudo da relação óleo-solvente, indicam que a influência da concentração do soluto na eficiência da adsorção é muito pronunciada. Desse modo, o fracionamento do óleo de dendê, como etapa prévia à extração dos carotenóides por adsorção, é muito favorável, visto que ao separar a fração mais saturada (estearina) os pigmentos concentrar-se-ão na fração líquida (oleína). Esta fração por apresentar menor viscosidade que o óleo integral, também favorece o processo de adsorção.
9. A viabilidade prática do método de recuperação dos pigmentos carotenóides por adsorção com carvão ativado, em que pese a racionalidade dos procedimentos seguidos, parece ficar comprometida, quer pela quantidade de adsorvente empregada, quer pelo volume e duplicidade de solvente requerido, bem como pelo número de operações envolvidas. Contudo, a produção de concentrados de carotenóides por cristalização fracionada do óleo de dendê, fornecendo, concomitantemente, frações de elevado valor comercial (fração PPP, fração POP e super oleína) parece ser um método tecnicamente viável na produção industrial.
10. As frações PPP, POP e super oleína, obtidas na cristalização fracionada, resultaram semi-refinadas no processo, apresentando menor acidez, mais baixo teor de fósforo (fração POP e super oleína) e melhor coloração. Isso é de grande interesse para o beneficiamento posterior dessas frações e contribui para a viabilização técnico-econômico da metodologia proposta.
11. O extrato concentrado de carotenóides obtido por cristalização fracionada apresenta menor teor de carotenóides, maior acidez e maior teor de tocoferóis que do extrato obtido por adsorção

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AALRUST, E. (1978). Physikalische Raffination von Palmöl. Fette. Seifen. Anstrichmittel. 80(9):342-344.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY (1981). Official and Tentative Methods of the AOCS. 3º Ed., U.S.A., vl. 1-2.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY 1986. Fats and Oils News: Oil Supplies Depress Prices. J. Am. Oil Chem. Soc. 63(8):944-968.
- ARGOUD, S. (1958) Les Caroténoides des Fruits de Palme. Oleagineux 13:(2):249-257.
- ATHANASSIADIS, A. (1978). Refining and Segregation of Palm Oil. In: ANNALS OF AOCS ANNUAL MEETING AT ST. LOUIS, Saint Louis, May.
- BARNETT, H.M. (1934). Method of Preparing Carotene Pigment Material. U.S. Patent. 1978. 981.
- BAUERNFEIND, J.C. & BUNNEL, H.R. (1958). Water Dispersible Carotenoid Compositions and Process of Making the Same. U. S. Patent 2.861.891.
- BAUERNFEIND, J.C.; SMITH, E.G.; BUNNEL, R.H. (1958). Coloring Fat-Base Foods with β -carotene. Food Techn. 12(10):527-535.
- BAUERNFEIND, J.C. & BUNNEL, R.H. (1962). Beta-Apo-8'-Carotenal, A

- (1971). Use of Carotenoids. In: ISLER, O., Ed. Carotenoids, Buel, Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart, p.743-764.
- BAUERNFEIND, J.C. (1972). Carotenoid Vitamin A Precursors and Analogs in Foods and Feeds. J. Agr. Food Chem. 20(3):456-473.
- BAUERNFEIND, J.C. (1975). Carotenoids as Food Colors. Food Tech. 29(5):48-49.
- BERGER, K.G. (1983). Production of Palm Oil from Fruit. J. Am. Oil Chem. Soc. 60(2):158A-162A.
- BERGER, K.G. (1983). Palm Oil. In: CHAN, H.T. Ed., Handbook of Tropical Foods, New York, Marcel Dekker, p.437-468.
- BERNARDINI, E. (1976). Le Fractionnement par Solvant des Huiles, Graisses et Acides Gras. In: ANNALES DU SIMPOSIUM INTERNATIONAL: LA FILTRATION DANS LE RAFFINAGE ET LE FRACTIONNEMENT DES CROPS GRAS., Bruxelles, C.E.R.I.A., Avril, 28-29.
- BLAIZOT, P. (1956). Methods of Obtaining Carotene from Palm Oil. U.S. Patent 2.741.644.
- BRAAE, D. (1976). Detergent Fractionation of Fatty Oils. In: ANNALES DU SIMPOSIUM INTERNATIONAL: LA FILTRATION DANS LE RAFFINAGE ET LE FRACTIONNEMENT DES CROPS GRAS., Bruxelles, C.E.R.I.A., Avril, 28-29.
- BUNNELL, R.H.; DRISCOLL, W.; BAUERNFEIND, J.C. (1958). Coloring Water-Base Food with β -carotene. Food Techn. 12(10):536-541.
- BUNNELL, R.H. & BORENSTEIN, B. (1967). Canthaxantin, A. Potential New Food Color. Food Techn. 21(3):13A-16A.

- BUXTON, L.O. (1943a). Refining and Concentrating the Unsaponifiable Fraction of Fats and Oils. U.S. Patent 2.318.748.
- BUXTON, L.O. (1943b). Provitamin A Extraction Process. U.S. Patent 2.318.747.
- CLEGG, A.J. (1973). Composition and Related Nutritional and Organoleptic Aspects of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 50(8):321-323.
- CONTRERAS-GUZMAN, E. & STRONG III, F.C. (1982). Determination of Tocopherols (Vitamin E) by Reduction of Cupric Ion. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65(5):1215-1221.
- CORT, W.M. (1974). Antioxidant Activity of Tocopherols, Ascorbyl Palmitate, and Ascorbic Acid and their Mode of Action. J. Am. Oil Chem. Soc. 51(7):321-325.
- CROSS, R.J. (1936). Method of Recovering Carotene from Soaps. U. S. Patent 2.032.006.
- DAVIES, B.H. (1976). Carotenoids. In: GOODWIN, T.W. ed., Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. London, Academic Press, v. 2. p.38-165.
- DAVIS, J.B.; ROBINSON, J.M.; SHIVA, N.K.; BARRANCO, A. (1979). Studies on a Alleged Toxic Hazard of Heat-Bleached Palm Oil. J. Food Techn. 14(3):253-264.
- DEFFENSE, E. & TIRTIAUX, A. (1982). Tirtiaux Fractionation. Industrial Application and Analytical Data. In: ANNALS OF AOCS. WORLD CONFERENCE ON OIL SEED AND EDIBLE OIL PROCESSING. The

- DISTILLATION PRODUCTS INC. (1944). Improvements in Preparation of Carotene Concentrates from Natural Source Materials. British Patent 565.095.
- ECKEY, E.W. (1949). Process for Preparing Carotenoid Concentrates from Palm Oil. U.S. Patent 2.460.796.
- EICHWALD, E. (1925) Process for Purifying Oils and the Like. U.S. Patent 1.550.523.
- FAULKNER, H.; BONFAND, A.; NAUDET, M. (1978). Compositions Comparées d'Huiles de Palme Provenant de Différentes espèces de Palmiers du Genre *Elaeis*. Rev. Franç. des Corps Gras 25(3):125-133.
- FONADE, E. (1979). L'Extraction Industrielle de l'Huile de Palme. Rev. Franc. de Corps Gras 26(2):59-62.
- FREEMAN, S.E. (1940). Process of Extracting and Refining Glycerides and Products Resulting Therefrom. U.S. Patent 2.200.390.
- GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. & MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. (1983). Pigmentos Carotenoides. Grasas y Aceites 34(5):339-343.
- GASCON, J.P. & WUIDART, W. (1975). Amélioration de la Production et de la Qualité de l'Huile d'*Elaeis guineensis* Jacq. Oleagineux 30(1):1-4.
- GAVIN, A.M. (1977). Steam (Physical) Refining Deodorizer for Malaysian Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 54(4):312A-315A.
- GOH, S.H.; KHOR, H.T.; GEE, P.T. (1982). Phospholipids of Palm Oil (*Elaeis guineensis*). J. Am. Oil Chem. Soc. 59(7):296-299.
- GOH, S.H.; TONG, S.L.; GEE, P.T. (1984a). Total phospholipids in

- GOH, S.H.; TONG, S.L.; GEE, P.R. (1984b). Inorganic Phosphate in Crude Palm Oil: Quantitative Analysis and Correlations with Oil Quality Parameters. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(10):1601-1604.
- GOH, S.H.; CHOO, Y.M.; ONG, S.H. (1985). Minor Constituents of Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(2):237-240.
- GOLLNICK, K. & KUHN, H.J. (1979). Ene-Reactions with Singlet Oxygen. In: Singlet oxygen, New York, Academic Press, p. 382.
- GORDON, H.T. (1972). Coloring Foods with Carotenoids. Food Techn. 26(5):64-66.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A.; ESTEVES, W. (1985). Determination of Phosphorus in Brazilian Soya Bean Oils by the Saponification Method. Fette. Seifen. Anstrichmittel 87(11):458-460.
- HARTMANN, M.L. & BARNETT, H.M. (1949). Carotene Composition and Process of Preparing Solutions of Carotene. U.S. Patent 2.477.928.
- HASSLER, J.W. (1974). Purification with Activated Carbon, New York, 3. ed., Chemical Publishing. p.346-348.
- HINNEKENS, M.; GOORIS, A.; CARLIER, M. -C.; VANDEGANS, J. JACOMAIN, D. (1976). D  gradation Thermique du β -carot  ne dans l'Huile de Palme. Rev. Franc. des Corps Gras 23(11):609-616.
- HOFFMANN-LA ROCHE & CO (1968). Roche Carotenoids-Natural Food Colours. Publication 731-47597, Basle, p.1-16.
- HUDSON, B.J.F. & MAHGOUD, S.E.O. (1981). Synergism between Phospholipids and Naturally - Occurring Antioxidants in Leaf Lipids. J. Sci. Food Agric. 32(2):208-210.

- JACOBSBERG, B. (1975). Characteristics of Malasyan Palm Oil. Oleagineux 30(6-7):271-276, 319-324.
- JACOBSBERG, B.; DELDIME, P.; GAPOR, A. (1978). Tocopherols and Tocotrienols in Palm Oil. Oleagineux 33(5):239-247.
- JACOBSBERG, B. (1984a). Anotações do Curso de Propriedades e Tecnologia de Óleo de Dendê, Campinas, SP, GTZ/FEA - UNICAMP, 19 nov. - 5 dez.
- JACOBSBERG, B. (1984b). Comunicação Pessoal.
- JUILLET, M.T. (1975). Vergleich der Vitamin und Antioxidants Wirkung der Verschiedenen Tocopherole bei den Wichtigsten Pflanzenölen. Fette. Seifen. Anstrichmittel. 73(3):101-105.
- JURRIENS, G. & KROESEN, A.C.J. (1965). Determination of Glyceride Composition of Several Solid and Liquid Fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 42(1):9-14.
- KAUFMANN, H.P. (1940). Procédé de Séparation des Matières d'Accompagnement Contenus dans des Corps Gras. Brevet Française 853.066.
- KHEIRI, M.S.A. (1985). Present and Prospective Development in the Palm Oil Industry. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(2):210-219.
- KHEOK, S.C. & LIM, E.E. (1982). Mechanism of Palm Oil Bleaching by Montmorillonite Clay Activated at Various Acid Concentrations. J. Am. Oil Chem. Soc. 59(3):129-131.
- KLAUI, H. & MORR, H. (1959). Carotenoid Preparations. U.S. Patent 2.874.058.
- KLAUI, H. (1965). Water Dispersible Carotenoid Preparations and Process Thereof. U.S. Patent 3.206.316.

- KLAUI, H. & RAUNHARDT, O. (1976). Colouring of Foods with Carotenoids. Alimenta 15:37-45.
- KLAUI, H. (1976). Tocopherol, Carotene and Ascorbyl Palmitate. In: ANNALS OF SYMPOSIUM ON OIL SOLUBLE FOOD ADDITIVES, Norwich, March 24-25.
- KNAFO, G. (1954). Nouveau Procédé d'Extraction des Carotènes de l'Huile de Palme. Brevet Française 1.074.068.
- KOCHHAR, S.P. (1983). Influence of Processing on Sterols of Edible Vegetable Oils. Prog. Lipid Res. 22(3):161-188.
- KNOR, H.T.; GOH, S.H.; TAN, W.I. (1980). Glycolipids of Malaysian Palm Oil. Oil Palm News 24, 12-13.
- KUHN, R. (1933). Verfahren zur Zerlegung von Carotin. Deutsches Patentschrift 567.683.
- LARNER, H.B. (1947). Concentration of Vitamin A Carotenoids. U.S. Patent 2.432.021.
- LARNER, H.B. (1949). Perfectionnements à la Concentration de la Teneur en Éléments Caroténoïdes d'une Huile Grasse. Brevet Française 954.389.
- LEVER BROTHERS & UNILEVER LIMITED (1953). A Process for Recovering Carotene from Carotene-Containing Oil and Derivatives Thereof. British Patent 691.924, Deutsches Patentschrift 74.349(1954).
- LE CAROTÈNE FRANÇAIS S/A (1954). Extraction de l'Insaponifiable des Huiles Végétales et Notamment des Caroténoïdes de l'Huile de Palme. Brevet Française 1.060.264.

- LIN, K.L.; NG, T.B.; TAN, P.Y.; TAN, S.F. (1976). A Laboratory Study of the Recovery of Carotenoids from the Spent Adsorbents Used in Decolorizing Palm Oil. J. Singapore Natl. Acad. Sci. 5(1): 54-59.
- LIST, G.R.; EVANS, C.P.; BLACK, L.T.; MOUNTS, T.L. (1978). Removal of Phosphorus and Iron by Commercial Degumming of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 55(2):275-276.
- LONCIN, M.; JACOBSBERG, B.; EVRARD, G. (1970). Palm Oil, A Major Tropical Product. Bulletin of National Institute for Agronomic Research in the Congo, October.
- LONCIN, M. (1975a). Refining of Palm Oil. J. Am. Oil. Chem. Soc. 52(3):144A-146A.
- LONCIN, M. (1975b). Séparation des Pigments Caroténoïdes de l'Huile de Palme. Oleagineux 30(2):77-80.
- LONCIN, M. (1987). Comunicação Pessoal.
- LÖW, I. & ARGOUD, S. (1950). Chromatographie du Carotène de l'Huile de Palme. Oleagineux 5(11):626-633.
- LURGI UMWELT UND CHEMOTECHNIK GmbH (1981). Physical Refining of Palm Oil. Lurgy Express Information T. 1201/11.81.
- MacLELLAN, M. (1983). Palm Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 60(2):368-373.
- MARTINENGHI, G.B. (1974). Traitments de l'Huile de Palme IV. Essais de Fractionnement par deux Solvants. Oleagineux 29(6):315-318.

- MELLIER, M.T. & SERVANT, M. (1954). Extraction du Carotène de l' Huile de Palme. Oleagineux 9(12):873-876.
- MEUNIER, J. & BOUTIN, D. (1975). L' Elaeis melanococca et l'Hybride de Elaeis melanococca x Elaeis guineensis. Premières Données. Oleagineux 30(1):5-8.
- MIELKE, S. (1985). Present and Future Position of Palm and Palm Kernel Oils in World Supply and Trade. J. Am. Oil. Chem. Soc. 62(2):193-197.
- MORDRET, F. & LAURENT, A.M. (1978). Application de la Chromatographie en Phase Gaseuse sur Colonne Capillaire de Verre à l'Analyse des Tocophérols. Rev. Franç. des Corps Gras 25(5)245-250.
- MORGAN, D.A.; SHAW, D.B.; SIDEBOTTOM, M.J.; SOON, T.C.; TAILOR, R. S. (1985). The Function of Bleaching Earths in the Processing of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(2):292-299.
- MÜLLER, P. & TAMM, R. (1963). Process of Making a Carotenoid Preparation. U.S. Patent 3.110.598.
- MÜLLER-MULOT, W. (1976). Carotinanalysen in Rohem Palmöl. Fette. Seifen. Anstrichmittel 78(1):18-22, Rev. Franç. des Corps Gras 22(3):131-136.
- OLIE, J.J. & TJENG (1974). The Extraction of Palm Oil, Kuala Lumpur; Incorporated Society of Planters.
- ONG, S.H.A. & PENG, B.L. (1980). An Improved Method for the Extraction of Carotenes from Palm Oil. British Patent 1.562.794.

- PAQUOT, C. (1951). Extraction des Corps Gras par Solvants Sélectifs. Oleagineux 6(8/9):459-472.
- PASSINO, H.J. (1947). The Solexol Process. In: SYMPOSIUM OF DRYING OILS, Minneapolis, Minn., USA, March 27-29.
- PEEBLES, D.D. (1939). Process for Extracting Carotenoids. U.S. Patent 2.170.872.
- PERRET, M.A. & PARK, R. (1958). Food Color and Method of Preparing the Same. U.S. Patent 2.830.908.
- PITT, G.A.J. (1971). Vitamin A. In: ISLER, O. Ed., Carotenoids, Basel, Birkhauser. p.717-738.
- PHILIP, T. & BERRY, J.W. (1975). Nature of Lutein Acylation in Marigold (Tagetes recta) Flowers. J. Food. Sci. 40(6):1089-1090.
- PLONIS, G.F. (1985). On the New Application of Filter Presses in the Oleochemical Field. In: INTERNATIONAL CHEMICO-TECNICAL CONVENTION. Frankfurt/Main, June 9-15.
- PRODUTOS ROCHE QUÍMICOS E FARMACÊUTICOS S/A (1985). Carência de Vitamina A, uma Importante causa de Óbito em Crianças Pequenas pode ser Eliminada. Receita, Informativo sobre Nutrição Humana Nº 44.
- PRITCHARD, J.L.R. (1975). Refining of Palm Oil. Chem. & Ind. (21): 899-902.
- QUACKENBUSH, F.W. & MILLER, S.L. (1972). Composition and Analysis of the Carotenoids in Marigold Petals. J. of The A.O.A.C. 55(3):617-621.
- RAOUL, Y. & MEUNIER, P. (1950). La Distillation Moléculaire. Oleagineux 5(1):9-16.

- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. (1984). Carotenóides. In: ANNAIS DO CURSO SOBRE PIGMENTOS NATURAIS. Campinas, SBCTA/FEA-UNICAMP., p.31-56.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. (1985). Os Carotenóides como Precursores de Vitamina A. Boletim da SBCTA, Campinas, 19(4):227-242.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. (1986). Comunicação pessoal.
- ROST, H.E. (1976). Influence of Thermal Treatments of Palm Oil on the Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chem. & Ind.(14): 612-613.
- RUBIN, P.A.; WELANKIWAR, S.; KRINSKY, N.I. (1984). Carotenoid Inhibition of Tumor Promoter-Induced Free Radical Production by Polymorphonuclear Leukocytes. In: ANNALS OF INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAROTENOIDS, 7^o Munchen, Aug. 27-31.
- SCHOCH, J.T.; LA GRANGE; SPENCER, C.C. (1959). Starch Matrix Material Containing Imbedded Material and Process for Preparing Same. U.S. Patent 2.876.160.
- SERVANT, M. & ARGOUD, M. (1955). Extraction du Carotène de l'Huile de Palme. Procède I.R.H.O. Oleagineux 10(1):15-20.
- SHUKLA, V.K.S. (1983). Studies on the Crystallization Behaviour of the Cocoa Butter Equivalents by Pulse Nuclear Magnetic Resonance - Part I. Fette.Seifen. Anstrichmittel 85(12):467-471.
- SIEW, W.L. & ONG, S.H.A. (1985). Phosphorus Compounds in Refined Palm Oil. In: ANNALS OF AOCS ANNUAL MEETING, 76, Philadelphia, May. 5-9.
- SULLIVAN, F.E. (1976). Steam Refining. J. Am. Oil Chem. Soc. 53(6): 358-360.

- SWERN, D. (1979). Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 4^o ed., New York, Wiley-Interscience Publication. p.292-314.
- SWOBODA, P.A.T. (1985). Chemistry of Refining. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(2):287-292.
- TABOR, J.M.; ISLIP, E.; SEIBERT, H.F.; FROHRING, P.R. (1949). Method of Conditioning a Hard Soap for Solvent Extraction. U.S. Patent 2.461.300.
- TRENT, W.R. (1947). Vitamin Recovery. U.S. Patent 2.432.181.
- TRUJILLO-QUIJANO, J.A. & ESTEVES, W. (1986). Refinação Física do Óleo de Dendê. Alimentos & Tecnologia 2(10):22-24.
- TRUJILLO-QUIJANO, J.A.; ESTEVES, W.; WIRTH, H.G. (1986). Considerações Econômicas sobre o Fracionamento do Óleo de Dendê. In: ANNAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, Curitiba, Nov. 18-21.
- TRUJILLO-QUIJANO, J.A. & ESTEVES, W. (1987). Fracionamento de Óleos e Gorduras: Sistema com Detergente (Parte I). Alimentos & Tecnologia 2(13):53-56, 1987.
- URINADE, O. & RICHARDS, W.F. (1936). Method of Recovering Pigments. U.S. Patent 2.031.991
- VAN ORDEN, L.J. (1946). Vitamin Concentration. U.S. Patent 2.394.968.
- VERMEULEN, M. (1939). Procédé d'Extraction de Vitamines ou Provita-mines Liposolubles. Brevet Française 847.816.

- WALD, N.J. (1984). Retinol and Beta-Carotene in Relation to Human Cancer. In: ANNALS OF INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAROTENOIDS, 7^o Munchen, Aug. 27-31.
- WEICHRAUCH, J.L. & GARDNER, J.M. (1978). Sterol Content of Foods of Plant Origin. J. Am. Diet. Assoc. 73(1):39-47.
- WEIR, G.D.S. (1975). The Stability of Palm Oil Towards Oxidation. Ph. D. Thesis, Reading University. Reading, p. 51.
- WESTFALIA SEPARATOR (1984) Anmerkungen zu Kontinuierlichen Westfalia-Fraktionierungsanlagen. 3201 Eick/Pa 12.01.84.
- WITTKA, A. (1943). Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie. Berlin, Verlag Chemie, p. 513.
- YOSHIOKA, H.; OHTA, Y.; WATANABE, H. (1976). Extracting Carotenoid from Spent White Clay from Palm Oil Refining. Japan Kokai 76 65,133 (Cl. C09B61/00).
- YOUNG, F. V. K. (1981). The Refining of Palm Oil. Porim Technology No 1.