



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



Desacidificação por via física de Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)

Simone Monteiro e Silva

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador

Prof.^a Dra. Roberta Ceriani

Co-orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas-SP

Março 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Si38d Silva, Simone Monteiro e
Desacidificação por via física de óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)
/ Simone Monteiro e Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Caroteno. 2. Tocoferóis. 3. Ácido oléico. 4. Perda de óleo
neutro. 5. Simulação computacional. I. Meirelles, Antonio José de
Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Steam deacidification of Buriti oil (*Mauritia Flexuosa*)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Carotenes, Tocopherols, Oleic acid, Neutral oil loss,
Computational simulation

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Renato Grimaldi

Silvana Aparecida Rocco

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia Alimentos

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador – DEA/ FEA/ UNICAMP)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro Titular – DTA/ FEA/ UNICAMP)

Dra. Silvana Aparecida Rocco
(Membro Titular – FCM/ UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
(Suplente – DEA/ FEA/ UNICAMP)

Prof. Dra. Carmen Cecília Tadini
(Suplente – DEQ/ EPUSP/ USP)

Dedico este trabalho a meus pais, José e Alcione, e a meus irmãos Alexandre e Patrícia. A atenção e carinho de vocês foram muito importantes!!!!

*“De longe a gente avista os buritis,
E já se sabe: lá se encontra água”
Guimarães Rosa*

*“Façam completo silêncio, paralitem os negócios,
garanto que uma flor nasceu.”*

Carlos Drummond de Andrade

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela oportunidade e confiança, pela atenção e orientação, e pela tranquilizante certeza de que tudo daria certo.

À Prof. Dra. Roberta Ceriani pela paciência em ensinar tudo o que fosse necessário, das coisas mais simples até as mais complexas, pelo tempo dedicado, pelas grandes contribuições a este trabalho.

Ao Thiago Taham e à Klicia A. Sampaio, pelas horas montando, desmontando e limpando o “equipamento”, pela ótima companhia, risadas e discussões. Ao aluno Rafael Aoki pela ajuda nas análises.

À Dra. Silvana A. Rocco pela valiosa ajuda e sugestões, e por ter se tornado uma grande amiga.

Aos membros da banca pelas sugestões, correções apresentadas, e por aceitarem o convite na etapa final deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e pelo apoio financeiro.

Ao Sr. Gérson Pereira da Silva, por sua prestatividade em procurar o óleo de buriti artesanal nas feiras populares de Guaraí-TO.

Aos Amigos do EXTRAE pelos cafés, *happy hours*, bons momentos de descontração. Em especial, às técnicas Bárbara e Clere. Aos amigos do Pós-DEA, pelas horas de estudo, churrasco e pela amizade.

À Ana Luiza e ao Rodrigo, que me acolheram em Campinas e se tornaram parte de minha família. À amiga Bebel, pela amizade, horas de estudo e por tornar Minas um pouco mais perto.

A meus pais, pelo carinho, por acreditarem em meus sonhos, e por entenderem a minha ausência. A meus irmãos, Patrícia e Alexandre, pelo apoio e por fazerem parte da minha vida. Ao Claudio, pelo amor, compreensão, e pela companhia em todos os momentos.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, muito obrigada!

Sumário

Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras	xvi
Lista de Símbolos e Abreviações.....	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	3
3 Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 Óleos Vegetais	5
3.2 Óleo de Buriti	7
3.2.1 Aspectos gerais.....	7
3.2.2 Composição em ácidos graxos.....	8
3.2.3 Ácidos Graxos Livres (AGL)	10
3.2.4 Compostos Minoritários	10
3.2.4.1 Carotenos	11
3.2.4.1.1 Degradação de Carotenos.....	12
3.2.4.2 Tocoferóis e Tocotrienóis	14
3.2.5 Atestando a qualidade de óleos vegetais refinados	16
3.3 Processamento de Óleos Vegetais.....	17
3.3.1 Desacidificação por via física	19
3.3.1.1 Perda de Óleo Neutro (PON).....	20
3.3.1.2 Reação de Hidrólise	21
3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	22
3.5 Simulação Computacional	23
3.5.1 Estimativa da Provável Composição em Acilgliceróis	26
3.6 Planejamento Fatorial.....	27
4 Material e Métodos.....	29
4.1 Matéria-Prima	29
4.2 Reagentes	29
4.3 Equipamentos.....	29
4.4 Métodos.....	30
4.4.1 Variabilidade da Matéria Prima.....	30
4.4.1.1 Acidez.....	30
4.4.1.2 Tocoferol.....	31
4.4.1.3 Carotenos por Espectrofotometria UV/Visível.....	32
4.4.2 Blend	32

4.4.2.1	Separação em Acilgliceróis.....	33
4.4.2.2	Composição em Ácidos Graxos.....	33
4.4.2.3	Análises Físico-Químicas	33
4.4.2.4	Densidade e Viscosidade	34
4.4.2.5	Estabilidade Oxidativa	34
4.4.2.6	Teor de Carotenóides e Tocoferol	34
4.4.2.7	Acidez.....	34
4.4.3	Experimentos de Desacidificação.....	35
4.4.3.1	Desenvolvimento do Desodorizador	35
4.4.3.2	Planejamento Fatorial.....	37
4.4.3.3	Realização dos Experimentos	38
4.4.3.4	Análises após os experimentos	41
4.4.3.4.1	Acidez.....	41
4.4.3.4.2	Tocoferol e carotenos.....	41
4.4.3.4.3	Teor de água por Karl Fischer	41
4.4.3.4.4	Teor de Água por Estufa.....	41
4.4.4	Simulação.....	41
4.4.4.1	Composição do Óleo vegetal.....	42
4.4.4.2	Entradas de Dados	43
5	Resultados e Discussão	45
5.1	Caracterização da Matéria Prima	45
5.1.1	Variabilidade.....	45
5.1.2	Blend	46
5.2	Experimentos de Desacidificação.....	50
5.2.1	Balanços de massa	54
5.2.2	Acidez.....	56
5.2.2.1	Remoção de Acidez após 30 minutos	56
5.2.2.2	Remoção de Acidez após 60 minutos	61
5.2.3	Perda de Óleo Neutro (PON).....	66
5.2.4	Carotenos.....	67
5.2.4.1	Análise de Carotenóides Totais por Espectrofotometria.....	67
5.2.4.2	Análise de Carotenos por HPLC.....	69
5.2.4.3	Degradação nas amostras de 30 minutos	71
5.2.4.4	Degradação nas amostras de 60 minutos	73
5.2.5	Tocoferóis.....	76
5.2.5.1	Teor de tocoferóis após 30 minutos.....	76
5.2.5.2	Teor de tocoferóis após 60 minutos.....	80
5.2.5.3	Teor de tocoferóis no destilado.....	81
5.2.6	Sobreposição.....	83
5.3	Simulação	85
5.3.1	Acidez.....	85
5.3.1.1	Remoção de Acidez após 30 minutos	85
5.3.1.2	Remoção de Acidez após 60 minutos	89
5.3.2	Perda de Óleo Neutro.....	92

	5.3.3 Tocoferol	95
	5.3.3.1 Amostra de 30 minutos.....	95
	5.3.3.2 Amostra de 60 minutos.....	97
6	Conclusões.....	103
7	Referências.....	107

Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Acidez, carotenos totais e α - e β -tocoferóis para amostras industriais e artesanais de óleo de Buriti	45
Tabela 5.2	Acilgliceróis Totais e Parciais e Perfil de Ácidos Graxos do Óleo de Buriti (<i>blend</i>)	46
Tabela 5.3	Características Físico-Químicas do Óleo de Buriti	47
Tabela 5.4	Valores experimentais de temperatura e pressão	53
Tabela 5.5	Planejamento Fatorial Balanços de Massa	55
Tabela 5.6	Resultados Experimentais obtidos após 30 minutos de <i>stripping</i> ...	57
Tabela 5.7	Análise de Variância (ANOVA) para os dados experimentais acidez e degradação de carotenos	59
Tabela 5.8	Análise de Variância (ANOVA) para os dados experimentais retenção de tocoferóis	59
Tabela 5.9	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 30 minutos de <i>stripping</i>	60
Tabela 5.10	Resultados Experimentais obtidos após 60 minutos de <i>stripping</i> ...	62
Tabela 5.11	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 60 minutos de <i>stripping</i>	65
Tabela 5.12	Valores de absorbância a 455nm para as amostras após o processamento nas condições dos Ensaios 4 e 6.....	67
Tabela 5.13	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para degradação de β -caroteno após 30 minutos de <i>stripping</i>	72
Tabela 5.14	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a degradação de β -caroteno após 60 minutos de <i>stripping</i>	74
Tabela 5.15	Planejamento Fatorial – Tocoferóis totais e frações nas amostras submetidas a 30 minutos de <i>stripping</i>	77
Tabela 5.16	Planejamento Fatorial – Tocoferóis totais e frações nas amostras submetidas a 60 minutos de <i>stripping</i>	77

Tabela 5.17	Teor residual e perda (%) de α - e β -tocoferol nas amostras submetidas a 30 minutos de <i>stripping</i>	79
Tabela 5.18	Teor residual e perda de α - e β -tocoferol nas amostras submetidas a 60 minutos de <i>stripping</i>	81
Tabela 5.19	Dados experimentais VS computacionais para a resposta acidez nas amostras submetidas a 30 minutos de <i>stripping</i>	85
Tabela 5.20	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 30 minutos de <i>stripping</i> obtida através da simulação computacional	86
Tabela 5.21	Análise de Variância (ANOVA) dos Dados Computacionais das respostas acidez e tocoferol.....	87
Tabela 5.22	Dados experimentais VS computacionais para a resposta acidez nas amostras submetidas a 60 minutos de <i>stripping</i>	89
Tabela 5.23	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 60 minutos de <i>stripping</i> obtida através da simulação computacional	90
Tabela 5.24	Perda de Óleo Neutro - Dados experimentais VS computacionais	93
Tabela 5.25	Tocoferol - Dados experimentais VS computacionais após 30 minutos de <i>stripping</i>	96
Tabela 5.26	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta tocoferóis após 30 minutos de <i>stripping</i> obtida através da simulação computacional.....	96
Tabela 5.27	Tocoferol - Dados experimentais VS computacionais após 60 minutos de <i>stripping</i>	98
Tabela 5.28	Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta tocoferóis após 60 minutos de <i>stripping</i> obtidas pela simulação computacional	99

Lista de Figuras

Figura 3.1.	Estrutura Química dos principais Triacilgliceróis Saturados.....	5
Figura 3.2.	A palmeira do buriti.....	7
Figura 3.3.	O fruto e o óleo do buriti.....	8
Figura 3.4.	Ácidos graxos <i>trans</i> e <i>cis</i>	8
Figura 3.5.	β -caroteno	11
Figura 3.6.	Concentração de β -caroteno: (■) 323, (●) 333 e (▲) 343 K(TAKAHASHI et al., 2001).....	14
Figura 3.7.	Estrutura Química dos Tocoferóis (a) e Tocotrienóis (b).....	15
Figura 4.1.	Esquema de um desodorizador em escala laboratorial: (a) bureta, (b) bomba peristáltica, (c) serpentina, (d) armadilha de vapor, (e) túnel de aquecimento, (f) reator, (g) camisa de aquecimento, (h) isolamento térmico, (i) destilado, (j) fluido refrigerante, (k) bomba de vácuo.....	35
Figura 4.2.	Localização dos sensores de temperatura no desodorizador	36
Figura 4.3.	Algoritmo de resolução.....	42
Figura 5.1.	Cromatogramas: padrão qualitativo (A) e mistura(B). Coluna CLC-SIL com pré-coluna; fase móvel em gradiente (hexano-isopropanol); fluxo de 1mL/min; amostra de 20 μ L; detector de arranjo de diodos: 292 nm: As indicações: alfa, beta, gama e delta correspondem a α -, β -, γ - e δ -tocoferóis, respectivamente. As indicações alfa-3, gama-3 e delta-3, correspondem aos α -, γ - e δ -tocotrienóis, respectivamente.	49
Figura 5.2.	Desodorizador de Óleos Vegetais.....	51
Figura 5.3.	Perfil de temperatura do Ensaio 11: (●) sensor 2, (■) óleo, (▲) camisa do reator.....	51
Figura 5.4.	Vista superior do vaso de reação	52
Figura 5.5.	Vacuômetro	54

Figura 5.6.	Superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta acidez após 30 minutos de <i>stripping</i>	61
Figura 5.7.	Separação das fases aquosa e oleosa.....	64
Figura 5.8.	Superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta acidez após 30 minutos de <i>stripping</i>	66
Figura 5.9.	Espectro de absorção da mistura de óleo de buriti	68
Figura 5.10.	Espectro de absorção da mistura de óleo de buriti após 60 minutos de <i>stripping</i> nas condições do Ensaio 4	69
Figura 5.11.	Óleo obtido ao final do Experimento 4.....	69
Figura 5.12.	Cromatograma do óleo obtido após Ensaio 4 (455 nm)	70
Figura 5.13.	Cromatograma do óleo obtido após Ensaio 11 (455 nm)	71
Figura 5.14.	Degradação de β -carotenos nas amostras submetidas a 30 minutos de <i>stripping</i>	73
Figura 5.15.	Degradação de β -carotenos nas amostras submetidas a 60 minutos de <i>stripping</i>	76
Figura 5.16.	Cromatograma típico de tocoferóis obtido por HPLC e DAD (292 nm), para amostra de 30 minutos do ensaio 11. As indicações alfa, beta, gama e delta correspondem, respectivamente, a:, α -, β -, γ - e δ -tocoferol.....	78
Figura 5.17.	Cromatograma da amostra oleosa do Ensaio 10, obtido por DAD (292 nm)	82
Figura 5.18.	Cromatograma da amostra oleosa do Ensaio 10, obtido por DAD (254 nm)	82
Figura 5.19.	Sobreposição das curvas de contorno das respostas acidez (linha cheia) e degradação de carotenos (linha tracejada) para 30 minutos de <i>stripping</i>	84
Figura 5.20.	Sobreposição das curvas de contorno das respostas acidez (linha cheia) e degradação de carotenos (linha tracejada) para 60 minutos de <i>stripping</i>	84

Figura 5.21.	Sobreposição das curvas de contorno dos modelos experimental (linha cheia) e computacional (linha tracejada) da resposta acidez para 30 minutos de <i>stripping</i>	88
Figura 5.22.	Sobreposição das curvas de contorno dos modelos experimental (linha cheia) e computacional (linha tracejada) da resposta acidez para 60 minutos de <i>stripping</i>	91
Figura 5.23.	Perfil de acidez para a simulação do Ensaio 4 (os pontos pretos correspondem aos valores experimentais)	92
Figura 5.24.	Perfil de acidez para a simulação do Ensaio 11 (os pontos pretos correspondem aos valores experimentais)	92
Figura 5.25.	Perfil da perda de óleo neutro para a simulação do Ensaio 4 (o ponto preto corresponde ao valor experimental)	94
Figura 5.26.	Perfil da perda de óleo neutro para a simulação do Ensaio 11 (o ponto preto corresponde ao valor experimental)	95
Figura 5.27.	Concentração de tocoferol nas amostras após 30 minutos de <i>stripping</i>	97
Figura 5.28.	Perfil da concentração de tocoferol para a simulação do Ensaio 4 (o ponto preto corresponde ao valor experimental, com as barras de erro experimental)	100
Figura 5.29.	Perfil da concentração de tocoferol para a simulação do Ensaio 11 (o ponto preto corresponde ao valor experimental, com as barras de erro experimental)	100
Figura 5.30.	Concentração de tocoferol nas amostras após 60 minutos de <i>stripping</i>	101

Lista de Símbolos e Abreviações

ϕ_i	Coeficiente de fugacidade do componente i no estado líquido
ϕ_i^{sat}	Fugacidade do componente i puro
f_i^o	Fugacidade no estado de referência
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i no estado líquido
κ_i	Coeficiente de distribuição do composto i entre as fases líquida e vapor
% _{vapor}	Quantidade de vapor que deve ser injetada de acordo com o estipulado no planejamento fatorial
AG	Ácido Graxo
AGL	Ácido Graxo Livre
C	Concentração de caroteno no tempo t , em (mg/kg)
C_o	Concentração inicial de caroteno, em (mg/kg)
D	Número de moles total do destilado
DAG	Diacilglicerol
D_i	Número de moles do componente i no recipiente do destilado.
DMR	Desvio médio relativo
DR	Desvio Relativo
E	Energia de ativação, em (kJ/mol)
k_i	Constante de reação
k_o	Fator de frequência, em (h ⁻¹)
L	Número de moles do líquido no tanque
$\overline{M}_{ácido}$	Massa molar média dos ácidos graxos
MAG	Monoacilglicerol
$m_{amostra}$	Massa de óleo a ser titulada
$m_{óleo}$	Massa de óleo utilizada nos experimentos de desacidificação
N_{NaOH}	Normalidade do hidróxido de sódio
P	Pressão total
P_i^{vp}	Pressão de vapor do componente i puro

PON	Perda de Óleo Neutro
R	Constante universal dos gases, 8,314 J/mol·K
RES	Resíduo
R_i	Número de moles do componente i produzido (ou consumido) pela reação
ΔR	Variação total no número de moles causada por reação química
T	Temperatura absoluta
t	Tempo de aquecimento, em horas (h)
$t_{stripping}$	Tempo de <i>stripping</i>
TAG	Triacilglicerol
UI	Unidades internacionais
v	Taxa molar de vaporização em moles/tempo
V_{NaOH}	Volume de hidróxido de sódio gasto na titulação
V_i^L	Volume molar do componente i no estado líquido
X_1	Temperatura codificada, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$
X_2	Vazão de vapor codificada, definida para $-1,41 \leq X_2 \leq 1,41$
x_i	Fração molar do componente i no estado líquido
y_i	Fração molar do componente i no estado vapor

RESUMO

O óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*), obtido do fruto de uma palmeira nativa do Brasil, é uma fonte rica em β -caroteno e tocoferóis. Sua alta acidez (geralmente superior a 2,0%, expressos em ácido oléico), em conjunto com seus baixos teores de fósforo (10 mg/kg), torna interessante o seu refino por via física. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é estudar a desacidificação por via física do óleo de buriti, visando manter os compostos nutracêuticos. Na primeira fase deste trabalho foi avaliada a variabilidade do óleo de buriti de diversas procedências, pois o valor nutricional do óleo bruto pode variar com a sazonalidade e também com o processo de extração. Foi verificado que os óleos obtidos artesanalmente possuem maior valor nutracêutico. Entretanto, eles não são produzidos em larga escala, e em quantidades suficientes para a utilização comercial. Por isso foi utilizado um *blend* formado por um óleo de buriti artesanal obtido em uma feira popular e um industrial adquirido da empresa BERACA-SABARÁ. A utilização desse *blend* foi a melhor combinação entre qualidade e quantidade. O *blend* de óleo de buriti foi completamente caracterizado em termos da composição em ácidos graxos, classes de acilgliceróis e características físico-químicas. Estas análises, além de permitir conhecer de fato o sistema em estudo, tornam possível a modelagem e simulação dos experimentos. Os experimentos de desacidificação foram realizados no desodorizador em batelada desenvolvido pelo grupo de pesquisa juntamente com a empresa MARCONI, seguindo planejamento fatorial completo com duas variáveis independentes, sendo elas temperatura e vazão de vapor. Foram retiradas amostras após 30 e 60 minutos de *stripping*, obtendo dois planejamentos. Em cada uma das amostras de óleo foram realizadas análises de acidez. Também foram determinados teor de carotenóides e tocoferóis totais por HPLC, seguindo metodologia desenvolvida durante este trabalho. Foram recolhidas as fases aquosas e oleosas do destilado, e determinadas acidez e teor de água. Estas análises possibilitaram a determinação por diferença da perda de óleo neutro no destilado e a realização de balanços de massa para averiguar a qualidade dos experimentos. Os dados experimentais foram comparados com os obtidos por um programa de simulação computacional desenvolvido no grupo de pesquisa, utilizando o *software* MatLab®, que descreve a desodorização em batelada. A desacidificação por via física se mostrou um processo interessante para reduzir a acidez do óleo de buriti. Para isso, deve-se priorizar a utilização de altas vazões de vapor para o óleo de buriti, pois minimiza a degradação de carotenos e a perda de tocoferóis. A simulação computacional desenvolvida foi eficiente na predição da acidez e tocoferóis no óleo final, e apresenta uma boa perspectiva auxiliar na melhora da qualidade do óleo final, através da definição dos parâmetros do processo de acordo com a matéria-prima e a especificação do produto final.

PALAVRAS CHAVES: carotenos, tocoferóis, ácido oléico, perda de óleo neutro, simulação computacional

ABSTRACT

Buriti oil (*Mauritia flexuosa*), obtained from the fruit of a palm tree native to Brazil, is a rich source of β -carotene and tocopherols. Its high acidity (usually above 2.0%), in conjunction with their low levels of phospholipids (below 10 ppm), enables buriti oil to physical refining. This work aimed to investigate the physical refining of buriti oil maintaining nutraceuticals compounds. At the first step, the variability of oil from different proveniences was evaluated, because the nutritional value of crude oil may vary with the seasonality and also with the extraction process. It was found that the artisanal oils have greater nutraceutical value. However, they are not produced in large scale, and in sufficient quantities for commercial use. So we used a blend formed by an artesanal buriti oil obtained at a popular market and an industrial, acquired from BERACA SABARA company. The use of this blend was the best combination of quality and quantity. The blend of buriti oil has been completely characterized in terms of fatty acids composition, classes of acilglycerides, and physical and chemical characteristics. These analyses allows the study of a well know system and to make the modeling and simulation of the experiments. The experiments were conducted in batch deodorizer developed by the research group in cooperation with MARCONI Company, following a full factorial experimental design with two independent variables, which are temperature and steam flow rate. Samples were removed after 30 and 60 minutes of stripping, getting two plans. Acidity was determined in the samples of oil. Carotenoids and tocopherols content was determined by HPLC, following methodology developed during this work. The aqueous and oily phases of distillate were collected, and its acidity and moisture content was determined. These analyses allowed the determination of neutral oil loss in distillate by difference and to make mass balances to assure the quality of the experiments. Experimental data were compared with those obtained by a computer simulation program which describes a batch deodorizer, developed in the research group, using the software MatLab ®. The physical refining was an interesting process to reduce the acidity of the buriti oil. For this, it should prioritize the use of high flow of steam to the buriti oil, because it minimizes carotenes degradation and tocopherols loss. The simulation was efficient in predicting the acidity and tocopherols in the final oil, and gives a good perspective to help the quality of the final oil improving, by defining the process parameters according to raw material and final product specification.

KEYWORDS: carotenoids, tocopherols, oleic acid, neutral oil loss, computational simulation

1 Introdução

Os óleos vegetais são importantes componentes nutricionais da dieta humana, fornecendo energia, ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis. Atribuem características de sabor, aroma e textura aos alimentos e promovem a sensação de saciedade pós-ingestão (KITT, 1996). São predominantemente formados por triésteres de ácidos graxos e glicerol, conhecidos como triacilgliceróis (SHAHIDI, 2005), apresentando ainda, em níveis menores, outros constituintes como ácidos graxos livres, esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, pigmentos, vitaminas, metais pesados, glicolipídios, fragmentos de proteínas, resinas e mucilagens (DE GREYT e KELLEN, 2005). Parte destes componentes minoritários afeta a qualidade do óleo e deve ser removida durante as etapas de refino, que pode ser por via química (adição de soda cáustica) ou por via física (volatilização).

O Buriti (*Mauritia flexuosa*) é uma palmeira que cresce em algumas regiões da América Latina. No Brasil, é nativo das regiões Norte e Centro-Oeste. É uma fonte rica em tocoferóis, um antioxidante natural que se converte em vitamina E (ALBUQUERQUE et al., 2005) e também em pró-vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA, 1996). A elevada acidez do óleo obtido da polpa do fruto (geralmente superior a 2,0 %) e o seu teor reduzido de fosfolipídeos (abaixo de 10 mg/kg) o habilita ao refino físico.

Apesar de ter muitos de seus processos consolidados, a indústria de óleos vegetais não está estática, e tem procurado atender à demanda por processos ambientalmente mais “limpos” e produtos mais saudáveis (SCRIMGEOUR, 2005). De fato, variações na percepção do que é desejável em produtos a base de óleos vegetais e gorduras podem gerar mudanças na tecnologia empregada. Um exemplo recente é a interesterificação que vem substituindo a hidrogenação na formulação de gorduras (SCRIMGEOUR, 2005).

A desodorização/ desacidificação por via física é a etapa do refino físico responsável pela retirada de ácidos graxos livres e compostos de odor (DE

GREYT e KELLENS, 2005). É um processo de purificação por transferência de massa, no qual o óleo é exposto a condições operacionais extremas, como elevadas temperaturas e alto vácuo, além da injeção de agente de arraste em condições que possibilitam a volatilização dos compostos indesejáveis (acidez e odores) e sua transferência à fase vapor (ANDERSON, 2005). No entanto, estas condições também promovem a remoção/degradação de compostos desejáveis, como tocoferóis e carotenos (pró-vitamina A) (WATKINS et al., 1996). Recentes adaptações vêm sendo estudadas para atender as exigências dos padrões de qualidade sensoriais e nutricionais de óleos vegetais refinados (DE GREYT e KELLENS, 2005), removendo a acidez com menor perda desses compostos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de desacidificação do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) por via física, procurando manter ao máximo o seu alto valor nutracêutico.

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram estudar o processo de desacidificação por via física em batelada do óleo de buriti bruto em equipamento de escala laboratorial e simular computacionalmente o processo nas mesmas condições operacionais selecionadas nos experimentos utilizando metodologia desenvolvida por Ceriani e Meirelles (2004a, 2007).

Para isso, os objetivos específicos foram:

- ✓ Avaliar a variabilidade nutracêutica do óleo bruto de Buriti disponível para comercialização.
- ✓ Realizar a caracterização físico-química do óleo de buriti.
- ✓ Avaliar e modelar estatisticamente o efeito da temperatura e da quantidade de agente de arraste na remoção de ácidos graxos livres, degradação de carotenos e retenção de tocoferóis durante 30 e 60 minutos de *stripping*.
- ✓ Simular computacionalmente a remoção de ácidos graxos livres e a retenção de tocoferóis no óleo nas mesmas condições utilizadas durante a realização dos experimentos.
- ✓ Comparar os resultados obtidos experimentalmente e computacionalmente.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Óleos Vegetais

Óleos vegetais são ingredientes essenciais de inúmeros produtos industriais, como margarinas, cremes vegetais, óleos para saladas, maioneses, e também alimentos preparados manualmente (O'BRIEN, 1998). Sua grande aplicabilidade se deve à capacidade de exercer funções específicas em determinados alimentos, atribuindo lubricidade, textura, volume e sabor ao produto final. É também um eficiente meio de transferência de calor para fritura por imersão (STANTON, 1996).

Óleos vegetais comestíveis são compostos principalmente por triacilgliceróis, formados por uma molécula de glicerol com três ácidos graxos esterificados. Geralmente são líquidos à temperatura ambiente, devido à presença de ácidos graxos insaturados (WATKINS et al., 1996).

De fato, as propriedades físico-químicas de óleos e gorduras são função da composição em ácidos graxos e sua posição na molécula do triacilglicerol, ou seja, se estão esterificados ao carbono 1, 2 ou 3 da molécula de glicerol (Figura 3.1). Os ácidos graxos se diferenciam pelo tamanho da cadeia carbônica, pelo número e pela posição das insaturações. Já os triacilgliceróis diferem no tipo dos ácidos graxos e na posição em que foram esterificados. Variações nessas características são responsáveis pelas diferenças físico-químicas apresentadas entre óleos e gorduras comestíveis (O'BRIEN, 1998).

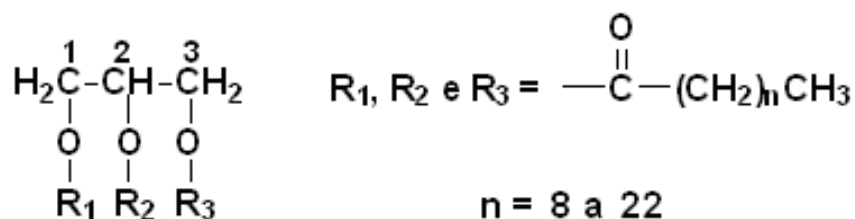


Figura 3.1. Estrutura Química dos principais Triacilgliceróis Saturados

Por isso, os óleos vegetais são classificados segundo a composição em termo dos principais ácidos graxos, como mostra a Tabela 3.1. Os três principais ácidos graxos presentes no reino vegetal são o palmítico, o oléico e o linoléico, acompanhados algumas vezes do ácido esteárico e linolênico (GUNSTONE, 2005).

Atualmente, a procura por óleos mais ricos em ácidos graxos insaturados tem aumentado, em detrimento às gorduras saturadas. Embora seja conveniente classificar os óleos por sua composição em ácidos graxos, é importante lembrar que este não é o único indicador de seu valor nutricional e estabilidade oxidativa, sendo importantes também os componentes minoritários do óleo bruto e os compostos remanescentes após o refino (GUNSTONE, 2005).

Tabela 3.1 Óleos vegetais por classificação em termo dos principais ácidos graxos (GUNSTONE, 2005)

Ácidos	Óleos Vegetais
Láurico	Coco e palma
Palmítico	Palma e algodão
Oléico/Linoléico	Girassol, gergelim, algodão, canola, soja
Alto teor de Oléico	Oliva, girassol, canola, soja
Linolênico	Linhaça, canola, soja

Dentre os compostos nutricionais, destacam-se os ácidos graxos essenciais e as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K (KITTS, 1996). Inevitavelmente, a etapa de extração promove a formação e/ou remove da polpa/semente oleaginosa compostos indesejáveis como ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, metais pesados, glicolípídios, fragmentos de proteínas, resinas e mucilagens. As etapas de refino têm o objetivo de remover estes compostos, com o menor dano possível aos triacilgliceróis e menor perda dos compostos nutricionais (DE GREYT e KELLENS, 2005).

3.2 Óleo de Buriti

3.2.1 Aspectos gerais

O Buriti (*Mauritia flexuosa* ou *Mauritia vinifera* Martius) é uma palmeira nativa do Brasil (Figura 3.2). Normalmente, sua ocorrência está associada a áreas periódica ou permanentemente inundadas ou com drenagem deficiente, às vezes próxima a rios, ao longo de florestas de galerias e savanas (Brasil Central e Venezuela) (FERREIRA, 2007).

No bioma Cerrado é a espécie que caracteriza as veredas, marcante fitofisionomia da região, ocorrendo também em matas de galeria e ciliares, podendo formar densos buritizais. Para além dos domínios do Cerrado, ocorre em toda a Amazônia e Pantanal, e é considerada a palmeira mais abundante no País.



Figura 3.2. A palmeira do buriti

Seu fruto possui uma casca dura, vermelha e escamosa, que recobre a polpa macia e oleosa, cuja coloração varia entre o amarelo escuro e o avermelhado, quando completamente maduro (Figura 3.3). Os frutos são ovóides e pesam em média 50g (MARIATH et al., 1989). Segundo ALTMAN (1964), citado por FERREIRA (2007) é possível extrair 45 kg de óleo similar ao óleo de dendê a partir de 1000 kg de frutos maduros.



Figura 3.3. O fruto e o óleo do buriti

3.2.2 Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia alifática, sendo sua estrutura básica, uma cadeia apolar com um grupo hidrofílico polar no final, que torna distintas as propriedades de cada ácido graxo e seus derivados. Ácidos graxos saturados possuem a cadeia hidrocarbônica linear. Uma dupla ligação do tipo *trans* muda levemente o formato da cadeia, já a ligação do tipo *cis* gera uma curva pronunciada na cadeia (Figura 3.4), modificando suas propriedades físicas (SCRIMGEOUR, 2005).

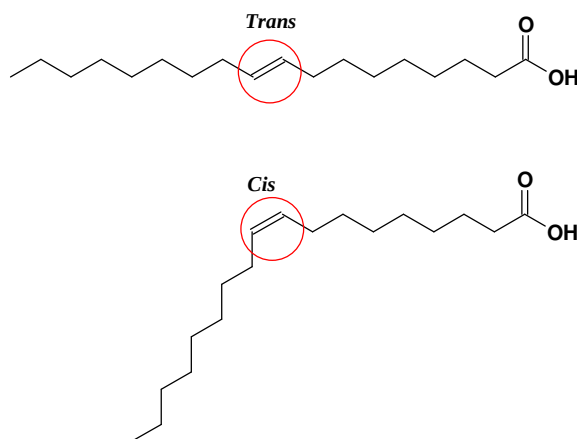


Figura 3.4. Ácidos graxos *trans* e *cis*

Elevadas temperaturas em conjunto com o tempo de permanência do óleo vegetal sob estas temperaturas são os fatores que afetam a reação de

isomerização de ácidos graxos insaturados. Geralmente, a formação de ácidos graxos *trans* é desprezível a temperaturas abaixo de 220 °C. No entanto, torna-se significativa em temperaturas entre 220 °C e 240 °C, e apresenta crescimento exponencial a temperaturas acima de 240 °C (DE GREY T e KELLENS, 2005).

Os ácidos graxos *trans* podem ser mono ou poliinsaturados, e contém uma ou mais ligações duplas nesta configuração. Possuem a forma semelhante ao ácido saturado, portanto tem ponto de fusão mais elevado que o seu isômero *cis* (DE GREYT e KELLENS, 2005). Estudos mostram que dietas com altos teores de ácidos graxos *trans* estão relacionadas com desenvolvimento de câncer, doenças do coração e consequência no desenvolvimento de crianças (KITTS, 1996).

Os ácidos graxos mais freqüentes possuem de 4 a 22 carbonos, sendo os mais comuns aqueles com 16 e 18 carbonos, dentre eles os saturados palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), e os insaturados oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (SCRIMGEOUR, 2005).

O óleo de buriti é classificado como um óleo oléico, mesma classificação dada ao azeite de oliva, ao óleo de canola e ao óleo de amendoim, uma vez que este ácido graxo está presente em quantidades bastante elevadas (cerca de 75 % no óleo de buriti) (ALBUQUERQUE et al., 2005). Para efeito de comparação, a Tabela 3.2 apresenta os teores de ácidos graxos monoinsaturados, poliinsaturados e saturados de alguns óleos vegetais. Pode-se observar que o óleo de buriti apresenta teor de ácidos graxos monoinsaturados ligeiramente superior ao azeite de oliva e ao óleo de castanha do Pará, reconhecidos pelo valor na prevenção do colesterol LDL (*Low Density Lipoprotein*) e de doenças cardiovasculares. Por outro lado, o teor de ácidos graxos saturados é comparável ao azeite de oliva, óleo de soja e castanha do Pará. Seu reduzido teor de ácidos graxos poliinsaturados confere a este óleo uma maior estabilidade oxidativa.

Nos óleos vegetais, a maior parcela dos ácidos graxos se encontra esterificada (triacilgliceróis). A presença de grandes quantidades de ácidos graxos não-esterificados (ácidos graxos livres) é um indicativo de que algum dano permanente ocorreu ao lipídeo (CHRISTIE, 2003).

Tabela 3.2 Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais

	Monoinsaturados (%)	Poliinsaturados (%)	Saturados (%)
Azeite de Oliva ^A	72,3	11,5	16,2
Buriti ^B	76,0	4,6	19,4
Canola ^A	65,3	27,9	6,8
Castanha do Pará ^C	73,6	5,1	21,3
Girassol ^A	18,7	68,7	12,6
Milho ^A	27,6	57,9	14,5
Óleo de Palma ^A	38,9	9,7	51,4
Soja ^A	23,5	61,0	15,5

^A ORTHOEFER, 1996, ^B ALBUQUERQUE et al., 2005, ^C SILVA, 2003.

3.2.3 Ácidos Graxos Livres (AGL)

Os ácidos graxos livres são virtualmente inexistentes no tecido vivo, entretanto podem ser liberados pela ação enzimática após morte do tecido ou colheita, caso esta enzima não seja inativada (ARAÚJO, 2004). Os ácidos graxos de 14-22 carbonos liberados nesse processo são sensorialmente inativos, mas ácidos graxos contendo 4-10 átomos de carbono conferem típico *off-flavor* em alimentos ou atuam como precursores de outras substâncias de *flavor* ativo. Outras duas conseqüências indesejadas da formação de acidez livre são sua rápida oxidação (FRANKEL, 2005) e a diminuição do ponto de fumaça do óleo (ARAÚJO, 2004).

Por serem mais voláteis que os triacilgliceróis e acilgliceróis parciais (mono- e di-acilgliceróis), é possível a remoção dos ácidos graxos livres através de separação física utilizando altas temperaturas e baixa pressão absoluta.

3.2.4 Compostos Minoritários

Além da peculiar composição em ácidos graxos, o óleo de buriti é rico em vitamina E (tocoferóis) e carotenos, principalmente o β -caroteno (precursores de vitamina A), característica de alimentos de intensa coloração alaranjada. Mesmo apresentando características nutracêuticas bastante interessantes, o uso do buriti ainda é muito restrito no Brasil, sendo consumido apenas pela população do Norte e Centro-Oeste do país, na forma de vinho, doces, geléias, cremes, sorvetes e

picolés (FERREIRA, 2007). Popularmente, é também utilizado como cicatrizante e no tratamento de queimaduras. Tem grande aplicação na indústria de cosméticos, mas não é empregado como óleo vegetal comestível. Uma breve discussão a respeito destes compostos minoritários e suas concentrações no óleo de buriti está colocada a seguir.

3.2.4.1 Carotenos

Os carotenos são pigmentos, sintetizados apenas por plantas, precursores da vitamina A. Podem ser amarelos, vermelhos ou roxos. São tetraterpenos, sintetizados a partir de oito unidades de isopreno, estáveis em seu ambiente natural, entretanto lábil se extraído ou aquecido (NAWAR, 1996). Fazem parte dos constituintes minoritários de óleos vegetais, como o óleo de palma (GUNSTONE, 2005) e o óleo de buriti (ALBUQUERQUE et al., 2005; FRANÇA et al., 1999; MARIATH et al., 1989). Algumas alternativas ao processamento tradicional do óleo de palma vêm sendo realizadas com o objetivo de reter esse composto no óleo refinado de palma, ou então recuperá-los numa forma concentrada (GUNSTONE, 2005).

A vitamina A é essencialmente metade da molécula de β -caroteno (Figura 3.5), com uma molécula de água adicionada em sua cadeia lateral. Portanto, β -caroteno é uma potente pró-vitamina, com 100 % de atividade (RODRIGUEZ-AMAYA, 1996). Um estudo demonstra que a ingestão de 50 000 UI de vitamina A por um recém nascido pode reduzir a taxa de mortalidade em 15 % ou mais em países em desenvolvimento (KLEMM et al., 2008).

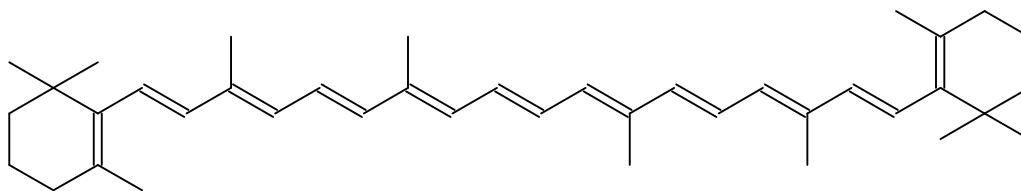


Figura 3.5. β -caroteno

O buriti é uma fonte rica de pró-vitamina A, com valores mais altos que alimentos muito consumidos pelos brasileiros, como goiaba, pitanga, mamão,

maracujá e cenoura (RODRIGUEZ-AMAYA, 1996). O β -caroteno, carotenóide com maior atividade de vitamina A, representa mais de 90 % dos carotenóides do buriti (MARIATH et al., 1989). A Tabela 3.3 apresenta alguns valores de teor de carotenóides encontrados na literatura. Note que, por ser uma matéria-prima de origem vegetal, a sua composição pode variar com a safra, local e condições de crescimento da palmeira. Estudo realizado por Mariath et al. (1989) concluiu que a ingestão de 12 g do doce feito da polpa do buriti durante 20 dias é capaz de reduzir os sintomas de xeroftalmia e hipovitaminose A em crianças do Nordeste brasileiro.

Tabela 3.3 Teor de carotenóides do buriti

Autor	Porção Analisada	Teor (mg/kg)	Unidade
ALBUQUERQUE et al., 2005	Óleo	1707	Carotenóides Totais
ALTMAN, citado por FERREIRA 2007	Polpa	300-3000	Carotenóides Totais
FRANÇA et al., 1999	Óleo	1043	Carotenóides Totais
MARIATH et al., 1989	Óleo	3380	Carotenóides Totais
RODRIGUEZ-AMAYA, 1996	Polpa	64,9	Retinol equivalente

Vale ressaltar que o teor residual de carotenóides no óleo de buriti encontrado por Souza e Silva (2002) após o processo de fritura, foi ainda maior que aqueles apresentados por muitos alimentos *in natura* considerados fontes potenciais de carotenóides, como o mamão comum, a cenoura e o maracujá. Desta forma, o *blend* do óleo de buriti com outros óleos vegetais é uma alternativa interessante para aumentar o seu consumo na dieta brasileira.

3.2.4.1.1 Degradação de Carotenos

Os carotenos são muito sensíveis à oxidação e a perda de atividade biológica, pois apresentam baixa estabilidade térmica, sendo dessa forma degradados durante o processo de desodorização pela ação das altas temperaturas (QUIJANO, 1999). Apesar disso, são termoestáveis em sistemas com concentração mínima de oxigênio (KLAUI e BAUERNFEIND, 1981).

Ahmed et al. (2002) analisaram a decomposição térmica de carotenóides no purê de papaia através da coloração e verificaram que é uma reação de primeira ordem e pode ser descrita usando a Equação 3.1:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.t \quad (3.1)$$

onde C_0 (mg/kg) é a concentração inicial de caroteno; C (mg/kg) é a concentração de caroteno no tempo t , k (h^{-1}) é a constante de reação e t (h) é o tempo de aquecimento.

Determinando as constantes da reação é possível obter a energia de ativação usando a equação de Arrhenius (Equação 3.2), que revela a interdependência da constante de velocidade com a temperatura.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (3.2)$$

onde k_0 é o fator de frequência em h^{-1} , E é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol·K), T é a temperatura absoluta (K).

Os parâmetros, tais como, a constante de velocidade da reação e a energia de ativação, fornecem informações valiosas sobre as mudanças ocorridas durante o processamento térmico (AHMED et al., 2002). Com essas constantes, é possível estimar a concentração final de carotenos, a partir da concentração inicial e do tempo e temperatura a que o material foi submetido.

A concentração de carotenos, necessária para o monitoramento do processo de degradação de carotenóides descrito acima, pode ser feita através da utilização de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e por espectrofotometria (PORIM, 1990), na análise de amostras do óleo retiradas durante o processo de aquecimento em relação ao teor de carotenóides existente no tempo (MAYAMOL et al., 2007).

Estudos realizados por Loncin (1962) apresentam a cinética de degradação do β -caroteno para diferentes temperaturas (180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C), sendo a redução destes da ordem de 64 % , 85 %, 95 % e 99 %, respectivamente.

Os lipídeos também são muito suscetíveis à oxidação. Dessa forma, nesses sistemas a oxidação de carotenos ocorre através de um complicado mecanismo de co-oxidação. Muitos autores discutiram o efeito da atividade antioxidante do β -caroteno em soluções lipídicas. Entretanto, Budowski e Bondi (1960), Ramakrishnan e Francis (1979) e Takahashi et al. (2001) estudaram a oxidação do β -caroteno nessas soluções. Todos os autores concluíram que o aumento do teor de lipídeos na solução aumenta a oxidação. Takahashi et al. (2001) também avaliou o efeito da temperatura na oxidação de carotenos e concluiu que a utilização de temperaturas mais elevadas aumenta a taxa de oxidação (Figura 3.6).

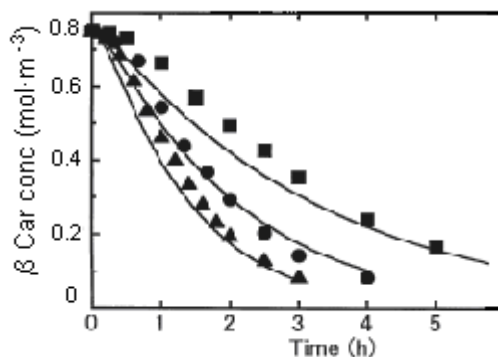


Figura 3.6. Concentração de β -caroteno: (■) 323, (●) 333 e (▲) 343 K (TAKAHASHI et al., 2001)

3.2.4.2 *Tocoferóis e Tocotrienóis*

Os tocoferóis são encontrados na parte insaponificável dos óleos vegetais. Consistem em α -, β -, γ - e δ -tocoferóis, com variada atividade antioxidante (KITTS, 1996). São os antioxidantes naturais de estrutura fenólica mais importante. Sua composição é específica de cada óleo vegetal, e algumas vezes utilizada em sua identificação (DE GREYT e KELLENS, 2005). Além da atividade antioxidante, os tocoferóis também apresentam atividade de vitamina E, especialmente o α -

tocoferol (DE GREYT e KELLENS, 2005). A Figura 3.7 representa a estrutura do tocoferol.

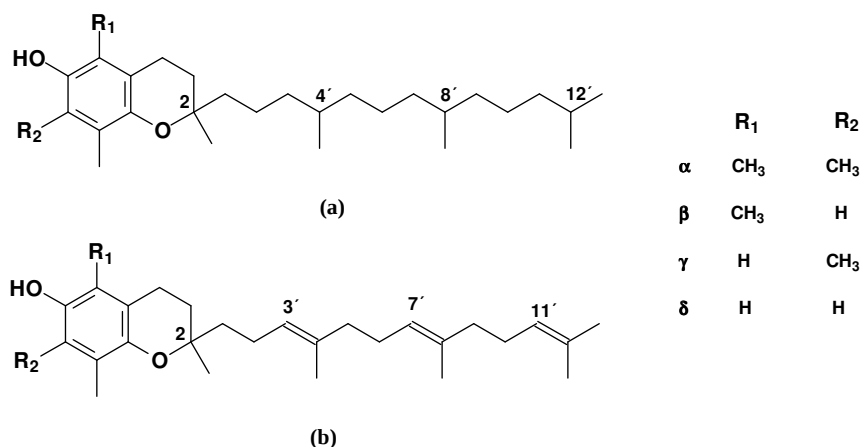


Figura 3.7. Estrutura Química dos Tocoferóis (a) e Tocotrienóis (b).

Já os tocotrienóis possuem potentes propriedades de proteger o sistema nervoso, diminuir as concentrações séricas de colesterol e de prevenção ao câncer. Estas propriedades não são usualmente atribuídas aos tocoferóis (SEN et al., 2005).

Durante as etapas de desacidificação por via física/desodorização, uma parte importante dos tocoferóis é perdida. Estudos mostram que a volatilização e a degradação térmica de tocoferóis durante as etapas de desodorização e/ou desacidificação são responsáveis por cerca de 2/3 do total de perdas destes compostos (GOGOLEWSKI et al., 2000).

As perdas, durante o processo de refino como um todo, podem atingir valores de até 25 % dos tocoferóis totais, de até 70 % dos γ-tocoferóis presentes no óleo de semente de girassol (GOGOLEWSKI et al., 2000), e de até 35 % para o óleo de canola (ALPASLAN et al., 2001). Os principais fatores que afetam a perda de tocoferóis são aqueles que influem diretamente sobre a sua volatilidade, ou seja, a temperatura de desodorização, a intensidade do vácuo e a quantidade de vapor de arraste injetada (DE GREYT e KELLENS, 2005).

O óleo de buriti é uma fonte importante de tocoferóis. Em seus estudos, Albuquerque et al. (2005) encontraram 800 mg/kg de tocoferóis no óleo de buriti

extraído por prensagem. Já França et al. (1999), encontraram 19300 mg/kg de tocoferóis no óleo obtido por extração supercrítica usando CO₂. Não foram encontrados relatos na literatura do teor de tocotrienóis no óleo de buriti.

Os motivos apresentados acima determinaram a escolha do óleo de buriti como objeto de estudo deste projeto, no sentido da definição dos parâmetros de desacidificação que minimiza as perdas de carotenos e tocoferóis.

3.2.5 Atestando a qualidade de óleos vegetais refinados

A qualidade de um óleo vegetal é ditada por uma série de parâmetros físicos e químicos e depende tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo (SHAHIDI, 2005). Somente a partir de um óleo vegetal bruto de boa qualidade é possível a obtenção de um bom óleo refinado.

Os óleos são caracterizados principalmente por sua composição em ácidos graxos, determinados por cromatografia gasosa. Entretanto, o índice de saponificação e o índice de iodo ainda são utilizados para monitorar processos. O índice de saponificação é o indicativo da massa molecular médio e do comprimento da cadeia de ácidos graxos. Vale ressaltar, que o índice de saponificação é pouco prático, ou seja, praticamente todos os óleos líquidos possuem o mesmo índice. O índice de iodo é o indicativo do grau de insaturação (SCRIMGEOUR, 2005).

A autenticidade do óleo pode ser determinada pela matéria insaponificável, constituída pelo conjunto de compostos que não produzem sabão durante a hidrólise, como tocoferóis, esteróis, carotenos e hidrocarbonetos (SCRIMGEOUR, 2005). Medidas físicas, como a densidade e a viscosidade, dependem da composição em ácidos graxos, componentes minoritários e temperatura, e também podem ser utilizados para certificar a autenticidade. Estes dois parâmetros já foram vastamente estudados para óleos vegetais, e equações que os relacionam com a temperatura foram propostas. Halvorsen et al. (1993) propuseram um modelo para estimar a densidade de óleos vegetais baseado na composição em ácidos graxos. Fasina et al. (2006) estudaram a dependência da

viscosidade em relação à temperatura para 12 óleos vegetais, dentre eles o de soja, canola, oliva e milho. Ceriani et al.(2008a) estudaram a densidade e a viscosidade de 5 óleos vegetais, sendo eles o óleo de buriti, castanha do Pará, macadâmia, babaçu e semente de uva.

A cor de óleos é um importante indicativo de qualidade. Os compostos coloridos são freqüentemente removidos durante o branqueamento. Por isso, óleos claros são associados à melhor qualidade. Entretanto, em óleos que são consumidos sem refino, estes pigmentos são desejáveis. No caso de óleos com alto teor de carotenóides, tentativas tem sido feitas para retê-los ou recuperá-los, como ocorre com o óleo de palma. Os carotenos são antioxidantes poderosos contra a autooxidação e a fotoxidação (SHAHIDI, 2005).

A oxidação dos óleos vegetais pode gerar a formação de compostos indesejáveis, como ácidos, aldeídos e cetonas. Pode ocorrer através de diferentes rotas, como autooxidação, fotoxidação e processos hidrolíticos, sendo que todos eles geram sabor indesejável e produtos nocivos a saúde. O índice de peróxido é o método mais comum de medir a oxidação em lipídeos. Óleos com índice de peróxido acima de 10 meq/kg podem estar em estado de oxidação avançado (SHAHIDI, 2005). Entretanto, segundo o Codex Alimentarius (1981), este valor pode ser até 15 meq/kg no caso de óleos obtidos por prensagem a frio ou que não sofreram refino químico. A resistência do óleo a oxidação também pode ser indicada através do OSI (Oil Stability Index), e é um bom indicador da vida de prateleira de produtos contendo o óleo analisado (HASENHUETTL e WAN, 1992). A estabilidade oxidativa de óleos vegetais depende primeiramente da composição em ácidos graxos. A presença de compostos minoritários como carotenos e tocoferóis também afeta sua estabilidade.

3.3 Processamento de Óleos Vegetais

O óleo e/ou gordura vegetal pode ser extraído das sementes oleaginosas ou polpa de frutas através da extração mecânica ou da extração por solvente. Na extração mecânica, o material oleaginoso é submetido a um processo que utiliza

alta temperatura e alta pressão, e o óleo é forçado para fora das células. Este óleo geralmente possui maior qualidade que aqueles extraídos com solventes, uma vez que a extração mecânica não retira alguns compostos como fosfolipídeos, prejudiciais durante as demais fases de processamento. De fato, alguns óleos vegetais extraídos por prensagem, como o azeite de oliva e o óleo de prímula, não requerem processos adicionais, e podem ser diretamente utilizados para consumo. A torta originada da prensagem pode ainda seguir para a extração por solvente (geralmente hexana), em um processo combinado que aumenta o rendimento da extração, ou ser destinada a produção de ração animal (ANDERSON, 2005).

Na extração por solvente, o óleo é lixiviado do material oleaginoso por um solvente, geralmente hexana. Temperaturas elevadas diminuem a viscosidade do óleo e aumentam a difusão, entretanto, a pressão de vapor do solvente as limita a aproximadamente 50 °C, no caso do hexana. O óleo e o solvente são separados por destilação, até o óleo estar completamente livre de solvente. Este pode ser recuperado para uma próxima extração (O'BRIEN, 1998).

Apesar de a hexana ser considerado o solvente mais eficiente atualmente, existe preocupações quanto a sua inflamabilidade e impactos ambientais. Por isso, outros solventes, que possuem performance aceitável e maior segurança, estão sendo estudados, como por exemplo, o etanol (ANDERSON, 2005).

No caso de óleos vegetais ricos em fosfolipídeos (soja, milho e girassol, por exemplo), a próxima etapa é a degomagem, e deve ser realizada previamente ao refino para evitar a fixação de cor escura no produto final. Neste processo, o óleo bruto é degomado através de adição de água ou ácido fosfórico para separar os fosfolipídios hidratáveis e não-hidratáveis através de precipitação (SOUZA, 2004).

O óleo segue então para o refino químico ou físico. No refino químico, a remoção da acidez livre é feita por adição de álcali e separação por centrifugação do sabão (borra) (ANDERSON, 2005). No refino físico, os ácidos graxos livres são removidos por dessorção (ou *stripping*) (O'BRIEN, 1998). A escolha do melhor processo depende de características individuais de cada óleo. Os óleos de palma,

palmiste e coco, que possuem baixos teores de fosfolipídeos, são quase sempre refinados fisicamente. Os provenientes de sementes oleaginosas, como o de canola, girassol e milho, podem ser refinados das duas formas, e a escolha depende de questões econômicas e ambientais, como o manejo do sabão e da água residual gerada pelo refino químico. Para obter um óleo de boa qualidade com o refino físico, o teor de fósforo deve estar abaixo de 5 mg/kg antes do processo (ANDERSON, 2005). Segundo O'Brien (1998), este teor deve estar abaixo de 10 mg/kg.

3.3.1 Desacidificação por via física

A desacidificação por via física/desodorização é a etapa final do processo de refino de óleos comestíveis. Pode ser considerada uma operação de *stripping*, cujo objetivo é reduzir os componentes voláteis indesejáveis. Nela, um gás de arraste é misturado ao óleo, facilitando a transferência de massa da impureza volátil para fase gasosa, que é retirada continuamente, evitando que parte dos voláteis se condense novamente sobre o líquido (BALCHEN et al., 1999).

A quantidade de agente de arraste necessária é um parâmetro importante de custo e é muito influenciada pelas dimensões do desodorizador e pelo sistema de vácuo. Quase todas as aplicações comerciais utilizam vapor de água como agente de arraste, devido a sua habilidade de se condensar em condições moderadas, diminuindo o custo do sistema de vácuo (BALCHEN et al., 1999).

Os parâmetros ótimos desta etapa do refino (temperatura, tempo de retenção, pressão de operação e quantidade de gás de arraste) devem ser definidos de acordo com o óleo inicial, com as especificações do produto final, com as limitações do equipamento e a necessidade de minimizar os custos (DE GREYT e KELLENS, 2005). A Legislação Brasileira especifica o máximo de 0,3 % de acidez expressos em ácido oléico (ANVISA, 2005).

A desacidificação por via física é realizada no mesmo tipo de equipamento utilizado para a desodorização. Por este motivo, será utilizada a denominação comercial “desodorizador” para o equipamento a ser utilizado neste trabalho.

Como os ácidos graxos livres são relativamente menos voláteis, a sua retirada demonstra uma eficiente remoção de outros compostos mais voláteis, como odores (DE GREYT e KELLENS, 2005). Portanto, é possível afirmar que o óleo que foi desacidificado fisicamente também foi desodorizado.

A desodorização/desacidificação por via física pode ocorrer em diferentes formas: contínua, semi-contínua ou em batelada. O processo em batelada é adequado para pequena escala. Tem como maiores vantagens construção simples e de baixo custo. Entretanto, possui alto custo de operação, baixa capacidade e tempo de processo relativamente longo (DE GREYT e KELLENS, 2005). Embora a desacidificação por via física em batelada seja menos utilizada industrialmente, ela inclui os principais fenômenos que ocorrem no processo contínuo, além de ser de realização experimental mais simples. Por este motivo, tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos na literatura (PETRAUSKAITÈ et al., 2000; DECAP et al. 2004; PRIETO GONZÁLEZ et al., 2007a, PRIETO GONZÁLEZ et al., 2007b).

No processo em batelada o óleo bruto é lentamente aquecido sob vácuo até a temperatura de desodorização, quando o gás de arraste começa a ser injetado. Quando as especificações do produto final são atingidas, o óleo é resfriado sob vácuo e destinado ao estoque (ANDERSON, 2005).

Entretanto, a utilização de altas temperaturas também está relacionada com perda de qualidade do óleo. De acordo com SCHWARZ (2000a, 2000b), o teor inicial de ácidos graxos *trans* de 0,1 e 0,3 %, no óleo bruto, pode chegar a 5 % em óleos refinados, formados exclusivamente durante as etapas de desodorização e/ou desacidificação por via física. A utilização de altas temperaturas pode também aumentar a perda de óleo neutro e hidrolisar os triacilgliceróis, e serão discutidas a seguir.

3.3.1.1 Perda de Óleo Neutro (PON)

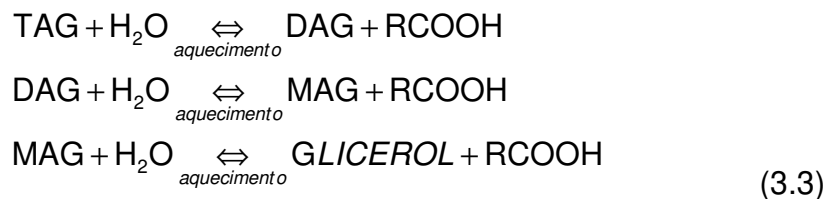
Além de compostos voláteis, como ácidos graxos livres, produtos de oxidação, tocoferóis e esteróis, o destilado proveniente dos desodorizadores

também pode apresentar uma parcela de tri-, di- e mono-acilgliceróis (óleo neutro) (VERLEYEN et al., 2001).

A presença de óleo neutro no destilado ocorre principalmente pelo arraste mecânico de gotas de óleo pelo vapor (DE GREYT e KELLENS, 2005) e, em menor escala, pela volatilização dos acilgliceróis de menor peso molecular. Em geral, a perda de óleo neutro é relevante para processos realizados com altas temperaturas, alto vácuo e grandes quantidades de agente de arraste. Na maioria dos óleos (como o de soja e palma), a perda de óleo neutro é ocasionada principalmente por arraste mecânico. Neste caso, a instalação de chicanas reduz significativamente as perdas. Entretanto, no caso de óleos láuricos, parte da perda se deve à evaporação efetiva de mono- e di-acilgliceróis de cadeia curta. Esta perda é inerente às condições de processo, mas não é afetada pelo desenho do desodorizador (GREYT e KELLENS, 2005).

3.3.1.2 *Reação de Hidrólise*

Hidrólise é a reação de óleos e gorduras com água. A umidade promove a decomposição dos TAG em AGL, mono e di-acilgliceróis, o que resulta no aumento das perdas durante o refino. Esta é essencialmente a reação reversa de síntese da molécula graxa, e precisa de altas temperaturas (maiores que 100 °C) e tempo longo (algumas horas) (Equação 3.3). Parte da hidrólise ocorre devido a armazenamento e manejo impróprio das sementes, como alto teor de umidade, alta temperatura e dano mecânico (LIST et al., 2005).



Portanto, durante o processo de desodorização de óleos vegetais, essa é uma reação importante, pois envolve a utilização de altas temperaturas, e injeção de vapor. Segundo De Greyt e Kellens (2005), a acidez final de óleos desodorizados não é inferior a 0,005 %, devido à hidrólise.

SZABO SARKADI (1959) estudou a hidrólise do óleo de amendoim a 180 °C, 400 mmHg e 4,5 horas, concluindo que até 1,1 % de acidez pode ser gerada. Foi observado também que a taxa de hidrólise é diretamente proporcional à pressão, em pressões entre 0 e 600 mmHg e teor de ácidos graxos constante (1 % de ácido esteárico).

3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC) é a técnica recomendada pela AOCS para identificação e quantificação de tocoferóis e tocotrienóis. Também são encontrados diversos estudos que utilizam a CLAE para identificação das classes de carotenos (KANDLAKUNTA et al., 2007; MARINOVA e RIBAROVA, 2007; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2007; VALLS et al., 2007;). Esta técnica é baseada em uma propriedade chamada polaridade das moléculas. É muito sensível, e a separação adequada dos componentes de uma mistura depende da escolha correta da fase móvel, da coluna cromatográfica (fase estacionária) e do sistema de detecção (McMASTER, 1994).

A fase móvel é o solvente bombeado através da coluna cromatográfica para eluir a amostra. Quando a composição da fase móvel é constante, a eluição é chamada de isocrática. No caso de uma fase móvel binária, pode ser utilizada a eluição gradiente para aumentar a resolução dos picos. Neste caso, a composição da fase móvel muda durante a corrida cromatográfica, modificando a separação obtida na coluna (McMASTER, 1994). Este tipo de eluição consiste na utilização de um solvente “fraco” no início da corrida e aumento proporcional de um solvente “forte” ao longo da separação. Esta eluição pode aumentar a resolução e separação dos compostos com pouca afinidade pela coluna, enquanto pode diminuir o tempo de retenção dos compostos com muita afinidade (ROBARDS et al., 1994).

Após a separação da mistura, é importante um sistema de detecção que seja capaz de transformar os componentes, e apenas eles, em um sinal eletrônico proporcional à sua quantidade (ARAÚJO, 2004). Por isso, o detector utilizado nas

análises cromatográficas deve ser sensível e específico aos componentes analisados.

Dentre os detectores mais freqüentemente utilizados para tocoferóis está o detector de fluorescência, previsto pelo método oficial por ser um dos mais seletivos utilizados em cromatografia líquida. Esta seletividade se deve tanto ao fato de poucas moléculas possuírem fluorescência eficiente o bastante para tornar possível a detecção por fluorescência, como também ao alto grau de ajustabilidade para cada tipo de molécula, em função de espectros específicos de excitação e emissão, dessa forma melhorando tanto a identificação quanto a quantificação dos compostos analisados (YEUNG, 1986). Os tocoferóis são substâncias naturalmente fluorescentes. Portanto, este tipo de detector é altamente específico para análise desses compostos.

Outro mais versátil é o detector de arranjo de diodos (DAD) que consegue detectar substâncias com absorção em uma grande faixa de comprimento de onda, de 190 nm a 800 nm. Isso é muito útil quando o comprimento de absorção máxima dos compostos analisados é muito diferente, o que não acontece no caso dos tocoferóis, compostos com estrutura química muito parecida, e que possuem a absorção máxima no mesmo comprimento de onda (HUBER e GEORGE, 1993).

Neste trabalho foi realizado um estudo com o objetivo de substituir o detector de fluorescência pelo de arranjo de diodos, conseguindo dessa forma a realização concomitante das análises de tocoferóis e tocotrienóis com carotenos totais. Para a utilização do DAD para essa análise foi necessário utilizar a eluição gradiente.

3.5 Simulação Computacional

A simulação computacional se tornou uma ferramenta importante para o estudo e otimização de processos complexos, que envolvem um grande número de variáveis, sendo largamente utilizada no desenvolvimento de equipamentos e processos industriais. Neste grupo de pesquisa a simulação computacional das etapas de desacidificação por via física e desodorização de óleos vegetais tem

sido amplamente estudada, tanto em equipamentos em batelada (CERIANI e MEIRELLES, 2004a, 2007) quanto em equipamentos contínuos (CERIANI e MEIRELLES, 2004b, 2006). Também foram estudados a formação de *trans* (CERIANI e MEIRELLES, 2007) e o seu teor após a desodorização (CERIANI et al., 2008b).

Neste trabalho, a simulação computacional foi empregada afim de validar a mesma pelos resultados experimentais, em termos de acidez do óleo final, perda de óleo neutro no destilado, teor de nutracêuticos e teor de ácidos graxos *trans* no óleo processado.

Para modelar o processo de desacidificação por via física em um equipamento em batelada, Ceriani e Meirelles (2004a) utilizaram as equações de pressão de vapor e a abordagem termodinâmica proposta por Ceriani e Meirelles (2004c) para a predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos compostos graxos envolvidos. Akterian (2008) utilizou as equações de pressão de vapor propostas por Ceriani e Meirelles (2004a) para avaliar a temperatura do óleo de girassol com alto teor de ácido oléico durante uma desodorização em batelada.

No estudo realizado por Ceriani e Meirelles (2004a) foram considerados três alternativas para a simulação em batelada e comparados com os dados experimentais de Petrauskaitè et al. (2000) para óleo de coco. A primeira, mais simples, chamada de Modelo 1, não considera a injeção de vapor. No Modelo 2, é assumida injeção de vapor, mas como um gás inerte. Neste caso, o vapor é considerado completamente imiscível na fase oleosa. No Modelo 3, é considerado que pequenas quantidades de água originárias do vapor injetado se dissolvem no óleo, aumentando a volatilidade dos ácidos graxos e diminuindo o ponto de ebulição da mistura. De fato, o Modelo 3 se mostrou mais próximo dos dados experimentais de Petrauskaitè et al. (2000) e está detalhado nas equações a seguir.

O modelo do ELV está descrito nas equações 3.4 e 3.5.

$$\kappa_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot f_i^0}{P \cdot \phi_i} \quad (3.4)$$

$$f_i^o = P_i^{vp} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{vp})}{R \cdot T}\right) \quad (3.5)$$

onde κ_i é o coeficiente de distribuição do composto i entre as fases líquida e vapor, f_i^o é a fugacidade no estado de referência; x_i e y_i representam a fração molar do componente i no estado líquido e vapor, respectivamente; P é a pressão total; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta do sistema; P_i^{vp} e ϕ_i^{sat} , são respectivamente, a pressão de vapor e a fugacidade do componente i puro; γ_i é o coeficiente de atividade; ϕ_i é o coeficiente de fugacidade; V_i^L é o volume molar do componente i no estado líquido. O termo exponencial da Equação 3.5 é o fator de Poynting.

A desacidificação em batelada é similar a destilação diferencial multicomponente, onde o tanque é alimentado e então aquecido. O vapor superaquecido é condensado e recolhido em um recipiente. A composição do óleo dentro do reator e a do destilado variam com o tempo. Portanto, este é um processo dinâmico, que não pode ser modelado em estado estacionário. A destilação diferencial pode ser vista como uma seqüência de numerosas e sucessivas vaporizações (CERIANI e MEIRELLES, 2004a).

Os balanços de massa total e por componentes para o tanque são dados pelas Equações 3.6 e 3.7.

$$\frac{dL}{dt} = -v + \Delta R \quad (3.6)$$

$$\frac{d(L \cdot x_i)}{dt} = -v \cdot y_i + R_i \quad (3.7)$$

onde L é o número de moles do líquido no tanque; v é a taxa molar de vaporização em moles/tempo; x_i e y_i são as frações molares do composto i na fase líquida e vapor, respectivamente; ΔR é a variação total no número de moles causada por reação química, e R_i é o número de moles do componente i produzido (ou consumido) pela reação.

ΔR e R_i podem ser calculados pelas relações abaixo (Equações 3.8 e 3.9):

$$(\Delta R)_t = \left(\sum_i R_i \right)_t \quad (3.8)$$

$$(R_i)_t = (k_i)_t \cdot (x_i \cdot L)_t \quad (3.9)$$

onde k_i é a constante de reação.

Os balanços de massa total e por componentes para o destilado são dados pelas Equações 3.10 e 3.11

$$\frac{dD}{dt} = v \quad (3.10)$$

$$\frac{dD_i}{dt} = v \cdot y_i \quad (3.11)$$

onde D é o número de moles total do destilado; e D_i o número de moles do componente i no recipiente do destilado.

3.5.1 Estimativa da Provável Composição em Acilgliceróis

A provável composição em ácidos graxos pode ser estimada pelo método estatístico desenvolvido por Antoniosi Filho et al. (1995), que vem sendo utilizado com sucesso em diversos trabalhos de nosso grupo de pesquisa. Para isso é necessária a composição mássica em AG dos óleos vegetais, que deve ser determinada por Cromatografia Gasosa e o teor de trisaturados, que está disponível na literatura para alguns óleos.

Este método se baseia na teoria da distribuição “casual” e “1,3 e 1,2-casual”, em que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula de glicerol.

A composição dos MAG e DAG pode ser obtida estequiometricamente, uma vez que cada TAG pode ser quebrado em um 1,3- e 1,2- DAG e cada DAG, por sua vez, pode ser dividido em MAG. A concentração de cada classe de

acilgliceróis pode ser obtida na literatura para alguns óleos, e também determinada por Cromatografia de Exclusão Molecular (AOCS, 1998).

3.6 Planejamento Fatorial

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamental na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve a técnica de tentativa e erro, e tornando possível a otimização de mais de uma resposta ao mesmo tempo (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A escolha da melhor estratégia do planejamento experimental depende principalmente do número de variáveis independentes ou fatores que se deseja estudar e do conhecimento inicial do processo. No caso de 2 ou 3 variáveis independentes recomenda-se o delineamento composto central rotacional (DCCR), sendo possível o cálculo dos efeitos e análise de superfície de resposta. Neste tipo de planejamento, é realizada repetição no ponto central, viabilizando o cálculo de resíduos e do erro padrão (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

4 Material e Métodos

4.1 Matéria-Prima

- ✓ Óleo de buriti bruto (Beraca-Sabará)
- ✓ Óleo de Buriti artesanal (Guaraí-TO)

4.2 Reagentes

- ✓ Hidróxido de Sódio (Merck)
- ✓ Solução Karl Fischer (Merck)
- ✓ β -caroteno (Fluka)
- ✓ α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Calbiochem)
- ✓ Hexano para espectrofotometria (Merck)
- ✓ Isopropanol e Hexano - Padrão HPLC (Merck)

4.3 Equipamentos

- ✓ Balança analítica eletrônica (ADAM, modelo AAA 200)
- ✓ Estufa a vácuo (NAPCO, modelo 5831)
- ✓ Titulador Karl Fisher (Metrohm)
- ✓ Desodorizador em batelada em escala laboratorial (MARCONI)
- ✓ Termômetro padrão com precisão 0,1 °C (INCOTERM)
- ✓ Espectrofotômetro (Lambda 40, Perkin-Elmer UV/Visível)
- ✓ Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) (LC20AT, Shimadzu)
- ✓ Detector de Arranjo de Diodos (SPD-M20A, Shimadzu)
- ✓ Titulador automático 808 Titrande (Metrohm)
- ✓ Cromatógrafo Gasoso (6850 series, Agilent)
- ✓ Oxidative Stability Instrument (Omnium)
- ✓ Cromatógrafo Líquido (250, Perkin Elmer)

4.4 Métodos

4.4.1 Variabilidade da Matéria Prima

A composição, e conseqüentemente, o valor nutricional do óleo de Buriti bruto pode variar com a sazonalidade e também com o processo de extração. Além disso, o manejo inadequado dos frutos na pós-colheita pode levar ao aumento da acidez (hidrólise dos triacilgliceróis), que reduz a estabilidade oxidativa, diminui o ponto de fumaça, e leva à oxidação das vitaminas.

Durante a aquisição da matéria-prima para os experimentos de desacidificação, essa variabilidade foi evidenciada. Algumas amostras de óleo tinham teores de carotenóides muito menores que os citados na literatura (ALBUQUERQUE et al., 2005; FRANÇA et al., 1999; MARIATH et al., 1989). Dessa forma, essa etapa do projeto se tornou imprescindível para realização dos experimentos com matéria prima de boa qualidade.

Então, foram solicitadas a três empresas nacionais amostras do óleo de buriti bruto disponível para comercialização. Também foram obtidas duas amostras em uma feira popular da cidade de Guaraí-TO. Em cada uma das amostras foram realizadas as análises em triplicatas, de acordo com as metodologias a seguir:

4.4.1.1 Acidez

A determinação da acidez foi realizada por titulação com hidróxido de sódio seguindo o método a frio 2201 da IUPAC (1979), e utilizando titulador automático 808 Titrando, METROHM. Foram utilizadas aproximadamente 1,0 g de óleo para a realização de análise. A porcentagem de acidez foi determinada de acordo com a Equação 4.1:

$$\%acidez = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot \overline{M}_{ácido}}{m_{amostra} \cdot 10} \quad (4.1)$$

onde V_{NaOH} é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação, N_{NaOH} é a normalidade do hidróxido de sódio, $\overline{M}_{ácido}$ é a massa molar média dos ácidos

graxos (neste caso é utilizada a massa do ácido oléico, 282,5 g/mol) e $m_{amostra}$ é a massa de óleo a ser titulada.

4.4.1.2 Tocoferol

As análises de tocoferol foram realizadas através de um método adaptado do oficial Ce 8-89 da AOCS (1998). O método oficial prevê a utilização de detector de fluorescência e fase móvel isocrática de hexano e isopropanol. Entretanto, o Laboratório tinha disponível um detector de Arranjo de Diodos. Portanto, para utilização deste detector, menos sensível aos tocoferóis, foi necessário aumentar a resolução dos picos, conseguida através da eluição gradiente.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu (LC-20AT) equipado com bomba quaternária, injetor manual, degaseificador e detector de Arranjo de Diodos (SPD-M20A), com faixa de leitura de 200 a 800 nm. Os compostos foram separados a 30°C, utilizando coluna de fase normal CLC-SIL (Shimadzu, 250 x 4,6 mm; partículas de 5 μ m) e pré-coluna (G-SIL(4), SHIMADZU, partículas de 5 μ m, 4 mm de diâmetro interno). Foi utilizado fluxo de 1,0 mL·min⁻¹ de fase móvel, de acordo com o gradiente descrito na Tabela 4.1. As amostras foram diluídas em hexano e, alíquotas de 20 μ L analisadas em corridas de 30 minutos. As amostras foram intercaladas com soluções com concentrações conhecidas (4,5, 45 e 90 μ L/mL) para assegurar a qualidade dos dados obtidos. Para essas análises preliminares, as curvas de calibração foram construídas utilizando apenas os padrões de α - e β -tocoferol, em concentrações variando de 2,50 a 500,00 μ g/mL. Posteriormente, foram feitas as curvas das demais frações (incluindo γ - e δ -).

Tabela 4.1 Gradiente de Eluição da Fase Móvel

Tempo (minutos)	Hexano (% v/v)	Isopropanol (% v/v)
0-7	99,5	0,5
7-12	99,0	1,0
12-20	99,0	1,0
20-23	99,5	0,5
23-30	99,5	0,5

4.4.1.3 Carotenos por Espectrofotometria UV/Visível

O teor de carotenóides totais foi determinado por Espectrofotometria UV/Visível, de acordo com o método descrito por PORIM (1990). As amostras de óleo de buriti foram dissolvidas em hexano e analisadas a 455 nm por Espectrofotômetro Lambda 40, Perkin Elmer. A curva de calibração foi construída utilizando como padrão o β -caroteno (FLUKA) em concentrações variando de 0,5 a 50,0 mg/kg.

4.4.2 Blend

Após estas primeiras análises, foi possível selecionar a amostra industrial com parâmetros de qualidade mais próximos dos obtidos pelas amostras artesanais, isto é, baixa acidez e alto teor de carotenos e tocoferóis. A amostra que apresentou os melhores índices foi escolhida como fornecedora de óleo industrial para o *blend* descrito a seguir.

Foi feito um *blend* a partir de 15 kg do óleo de Buriti industrial e 6 kg de óleo extraído artesanalmente, obtendo 21 kg de óleo de boa qualidade (baixa acidez e alto teor de carotenos e tocoferóis). Considerando que o óleo artesanal não pode ser produzido em larga escala, este artifício pode representar a melhor combinação entre qualidade e grande quantidade. Este *blend* foi completamente caracterizado utilizando as análises descritas a seguir para ser utilizado nos experimentos de desacidificação. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Estas análises são importantes não só por permitir conhecer de fato o sistema em estudo, mas também para ser possível modelar e simular computacionalmente os experimentos. Como entrada de dados da mistura multicomponente para o programa de simulação, é necessário informar a composição em triacilgliceróis, a composição da acidez e as concentrações de outros compostos minoritários, além das condições operacionais.

4.4.2.1 Separação em Acilgliceróis

Triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e acidez livre foram separadas por Cromatografia de Exclusão Molecular, de acordo com o método oficial Cd 11c-93 (AOCS, 1998). As amostras foram dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) e eluídas em 1 mL·min⁻¹ de THF em um Cromatógrafo (Perkin Elmer 250) equipado com detector de índice de refração e 2 colunas de exclusão molecular (Jordi Gel DVB 300 x 7.8 mm, 500 Å e 100 Å). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA/UNICAMP.

4.4.2.2 Composição em Ácidos Graxos

A mistura de óleo de Buriti foi analisada por Cromatografia Gasosa, de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS. Foi utilizado hélio com gás de arraste com fluxo de 1 mL·min⁻¹, temperatura de injeção de 250 °C e temperatura do detector de 280 °C. A temperatura da coluna foi 110 °C nos primeiros 5 minutos. Após isso, houve um aumento até 215 °C (5 °C/min), e permanecendo por 24 minutos a 215 °C.

Foram injetadas 1 µL de amostras esterificada de acordo com o método oficial Ce 2-66 da AOCS (1998). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA/UNICAMP.

4.4.2.3 Análises Físico-Químicas

As seguintes análises físico-químicas foram realizadas no *blend*: índice de refração a 40 °C, índice de saponificação, índice de iodo, matéria insaponificável, índice de peróxido e teor de fósforo seguindo os métodos oficiais Cc 7-25, Cd 3a-94, Cd 1c-85, Ca 6a-40, Cd 8-53 e Ca 12-55, respectivamente (AOCS, 1998).

A cor do óleo foi determinada por Lovibond em célula de 1 polegada de acordo com o método Cc 13e-92 (AOCS, 1998).

Todas as análises foram realizadas em triplicata pelo Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA/UNICAMP.

4.4.2.4 Densidade e Viscosidade

A densidade e a viscosidade do óleo de Buriti já foram reportadas na literatura, e a dependências com a temperatura dessas duas propriedades pode ser obtida pelo modelo proposto por Ceriani et al. (2008a).

4.4.2.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa foi medida por OSI, de acordo com o método oficial Cd 12b-92 (AOCS, 1998), a 110 °C e fluxo de 9,0 L a r/h. A análise foi realizada pelo Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA/UNICAMP.

4.4.2.6 Teor de Carotenóides e Tocoferol

O teor de α -, β -, γ - e δ -tocoferol e α -, γ - e δ -tocotrienol foram determinados de acordo com metodologia descrita anteriormente (ver item 4.4.1.2). Foi utilizado um padrão qualitativo obtido de acordo com o método oficial Ce 8-89 da AOCS (1998) para definição dos tempos de retenção de cada tocoferol e tocotrienol. Os tocotrienóis foram quantificados baseados na área de seus homólogos.

A análise do teor de carotenóides totais no *blend* foi realizada por HPLC, utilizando a mesma metodologia para os tocoferóis, usando como padrão β -caroteno (FLUKA). O padrão foi analisado em corrida isocrática de 6 minutos, utilizando como fase móvel hexano e isopropanol na proporção de 99,5:0,5. A curva de calibração foi construída utilizando como padrão β -caroteno (FLUKA) em concentrações variando de 0,5 a 500,0 $\mu\text{g/mL}$. O teor de carotenóides totais também foi determinado por Espectrofotometria UV/Visível para efeitos de comparação, de acordo com o método indicado anteriormente (ver item 4.4.1.3)

4.4.2.7 Acidez

A acidez do *blend* foi determinada de acordo com metodologia descrita no item 4.4.1.1.

4.4.3 Experimentos de Desacidificação

4.4.3.1 Desenvolvimento do Desodorizador

O desodorizador em escala laboratorial, utilizado neste projeto foi desenvolvido pela empresa MARCONI. Foi projetado, basicamente, seguindo o detalhamento do equipamento utilizado por Decap et al. (2004) e inclui bomba de vácuo profundo, geração de vapor de arraste, regulação da temperatura de trabalho, vacuômetro e sensores de temperatura dispostos em vários pontos do equipamento, amostrador no vaso de reação, condensador e recipiente para coleta de destilado (Figura 4.1). Atualmente, o equipamento não possui um sistema de injeção de nitrogênio, entretanto, este deve ser um dos aprimoramentos que serão realizados brevemente.

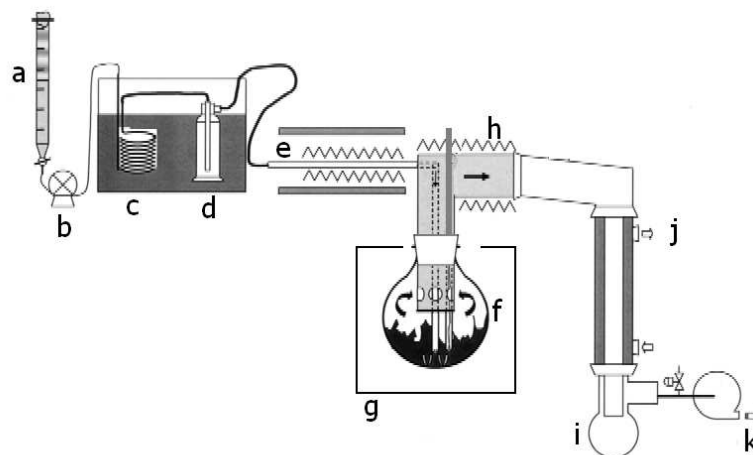


Figura 4.1. Esquema de um desodorizador em escala laboratorial: (a) bureta, (b) bomba peristáltica, (c) serpentina, (d) armadilha de vapor, (e) túnel de aquecimento, (f) reator, (g) camisa de aquecimento, (h) isolamento térmico, (i) destilado, (j) fluido refrigerante, (k) bomba de vácuo.

O vaso de reação foi construído em vidro e tem capacidade para bateladas de 3 litros. Na sua porção superior foi colocada uma tampa de aço inox com fechamento rápido, na qual foram encaixados dois termopares, um vacuômetro e também a peça de conexão com o condensador. O aquecimento do vaso de reação é feito por meio de uma camisa de alumínio. No painel de comando do

equipamento, é possível controlar a temperatura da camisa de alumínio e monitorar valores dos termopares e do vacuômetro. Um amostrador permite a retirada de líquido do vaso de reação durante o experimento.

Os termopares estão localizados em dois pontos do vaso de reação: no fundo e na saída (Figura 4.2). Esta disposição tem como objetivo monitorar a variação da temperatura do óleo e do gás de arraste.

O sistema de alimentação de vapor é formado por uma bureta conectada a uma bomba peristáltica. Logo acima da bomba, um painel de comando permite modificar a vazão da bomba em mL/min com uma precisão de quatro casas decimais. A combinação da bureta e do monitoramento da vazão da bomba permite quantificar de maneira mais precisa a quantidade de vapor de água adicionado ao sistema. A água é aquecida em um banho de óleo mineral constantemente agitado e aquecido (90 °C) por resistências elétricas. Imerso neste banho, estão uma espiral de vidro e uma armadilha de vapor para evitar o arraste de líquido para o vaso de reação.

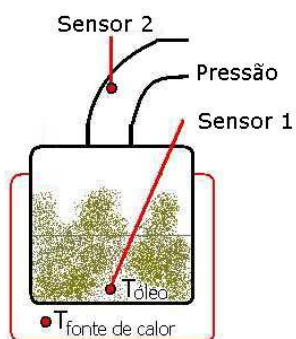


Figura 4.2. Localização dos sensores de temperatura no desodorizador

Da armadilha, o vapor de água segue para um forno tipo túnel onde é aquecido até a temperatura desejada na operação do vaso de reação. Os voláteis são coletados na porção superior do vaso de reação e encaminhados para o condensador. Estes são condensados e coletados em um balão. O condensador possui conexões para entrada e saída de água fria.

Para garantir a eficiência da bomba de vácuo, em todas as conexões é empregado silicone e são utilizados anéis de vedação de *viton*. Cálculos de

balanço de massa permitem avaliar a boa qualidade do experimento realizado e calcular a perda de óleo neutro no destilado.

4.4.3.2 Planejamento Fatorial

O *blend* descrito anteriormente foi utilizado nos experimentos de desacidificação. A fim de avaliar o efeito das variáveis independentes (temperatura – X_1 e porcentagem de agente de arraste – X_2) nas respostas de interesse (acidez final do óleo, perda de óleo neutro e de tocoferóis), os experimentos foram delineados seguindo planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais + 4 pontos axiais (RODRIGUES e IEMMA, 2005), conforme mostrado na Tabela 4.2.

A vazão de vapor é obtida pela seguinte Equação:

$$\text{Vazão de vapor} = \frac{m_{\text{óleo}} \cdot \%_{\text{vapor}}}{t_{\text{stripping}} \cdot 100} \quad (4.2)$$

onde $m_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo utilizada nos experimentos de desacidificação (700 g), $\%_{\text{vapor}}$ é a quantidade de vapor que deve ser injetada de acordo com o estipulado no planejamento fatorial, $t_{\text{stripping}}$ é o tempo de *stripping*. É considerado que toda água bombeada passa para fase vapor e é injetada no óleo. Portanto, o resultado obtido pela Equação 4.2 será a vazão de água bombeada através da serpentina.

Tabela 4.2 Planejamento Fatorial dos Experimentos – Variáveis Codificadas e Reais

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	X_1	X_2	T (°C)	% Vapor (mL/min)
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)
4	1	1	244	7,33 (0,8552)
5	-1,414	0	150	4,50 (0,5250)
6	1,414	0	260	4,50(0,5250)
7	0	-1,414	205	0,50 (0,0583)
8	0	1,414	205	8,50 (0,9917)
9	0	0	205	4,50 (0,5250)
10	0	0	205	4,50 (0,5250)
11	0	0	205	4,50 (0,5250)

4.4.3.3 Realização dos Experimentos

Os experimentos de desacidificação por via física em batelada foram realizados segundo metodologia desenvolvida no próprio grupo de pesquisa, através dos ensaios prévios do projeto de Iniciação Científica que estudaram o refino físico do óleo de girassol. A realização destes experimentos prévios foi de vital importância para o conhecimento do manejo do equipamento, bem como para a análise dos pontos que necessitavam de aperfeiçoamento.

Cada ensaio envolveu a execução de um procedimento padrão, conforme relacionado a seguir:

Pesagem das amostras:

- a. Tarar a balança analítica.
- b. Pesar o vaso de reação e anotar a massa.
- c. Tarar a balança novamente.
- d. Agitar o óleo na bombona.
- e. Pesar a quantidade desejada.

Montagem do equipamento:

- a. Certificar que todas as peças estão limpas.
- b. Colocar o reator com o óleo no interior do desodorizador.
- c. Espalhar graxa de silicone na flange superior do vaso e no anel de vedação.
- d. Colocar a tampa do vaso de reação e ajustar o fecho rápido.
- e. Passar graxa de silicone nas extremidades da peça de inox.
- f. Colocar a peça de inox sobre a tampa e apertar os parafusos em pares diametralmente opostos (forma de cruz).
- g. Colocar o condensador e fixá-lo com as abraçadeiras.
- h. Espalhar graxa de silicone na extremidade superior e no anel de vedação.
- i. Apertar os parafusos para vedação da região de contato entre a peça de inox e o condensador (também em forma de cruz).

- j. Conectar as mangueiras do banho de água ao condensador.
- k. Colocar os sensores e os medidores de pressão.
- l. Encaixar a válvula de 3 vias que liga a tubulação de vapor à peça de inox.
- m. Conectar as mangueiras de silicone, respectivamente, às armadilhas de vapor na entrada da bomba de vácuo, à saída do condensador e ao amostrador.
- n. Ligar a bomba para teste da pressão. Foi estabelecido um limite de aceitação de 2 mmHg para o início do experimento.
- o. Ajustar as temperaturas dos banhos de óleo e água, túnel e camisa conforme delineamento experimental.
- p. Iniciar a coleta de dados do experimento (são anotados, a cada 5 minutos, a temperatura do óleo, a temperatura da saída do vaso de reação, a temperatura da camisa de aquecimento, pressão absoluta obtida pelo vacuômetro de mercúrio e pressão obtida através do sensor de pressão do próprio equipamento).
- q. Começar a injeção de vapor quando a temperatura do óleo estiver próxima da temperatura de desacidificação (aproximadamente 5 °C inferior a temperatura estipulada pelo planejamento), para garantir que a temperatura do óleo não ultrapasse a especificada.
- r. Após 30 minutos de injeção de vapor, ligar a bomba com o amostrador, utilizando a válvula de três vias para retirada de amostra.
- s. Quebrar o vácuo da serpentina, deixando-a em contato com o ambiente. Em seguida, quebrar o vácuo do vaso de reação. Não é necessário quebrar o vácuo completamente, devendo a pressão no interior do vaso ficar próxima a 50 mmHg.
- t. Abrir a válvula do amostrador, recolher a amostra de 30 minutos rapidamente.
- u. Após recolhimento da amostra, conectar a bomba com o vaso de reação novamente, assim como a serpentina com o interior do vaso.

- v. Continuar a coleta de dados experimentais (ver item p)
- w. Após 60 minutos de injeção de vapor, recolher a amostra como descrito anteriormente (itens r a v).

Recuperação das amostras:

- a. Retirar o balão contendo o destilado.
- b. Transferir o seu conteúdo para um funil de separação.
- c. Lavar as paredes do balão com álcool etílico para quantificação de amostras perdidas.
- d. Agitar o funil e deixar descansar por 12 horas.
- e. Tarar uma balança analítica com uma proveta (25 ou 50 mL).
- f. Transferir o conteúdo da fase aquosa (mais densa) para a proveta.
- g. Levar à balança e anotar a massa e o volume.
- h. Proceder da mesma maneira com a fase oleosa.
- i. Armazenar as amostras em frascos de penicilina hermeticamente fechados sob refrigeração.

Em todos os experimentos foram necessários entre 45 e 60 minutos para montagem do experimento. Foi gasto aproximadamente 100 minutos para o óleo atingir a temperatura de *stripping*, que foi fixado em 60 minutos. Ao final do experimento, o equipamento fica parado por 2 horas, até o resfriamento das peças. Os procedimentos de limpeza duraram aproximadamente 3 horas. Durante a retirada de amostras da amostra de 30 minutos, o sistema é perturbado por apenas 2 minutos, e é restabelecido as condições normais de operação. O coletor de vapor, o condensador e o balão são lavados com álcool para recuperar a massa de destilado que fica aderida as suas paredes. O álcool é então evaporado, e a massa é incluída no balanço de massa.

4.4.3.4 *Análises após os experimentos*

As amostras do destilado (aquoso e oleoso) e do óleo processado, após serem devidamente coletadas e separadas, foram submetidas às seguintes análises.

4.4.3.4.1 Acidez

As amostras de 30 e 60 minutos, assim como amostra de destilado aquoso e oleoso foram submetidas a análises de acidez, como descrito no item 4.4.1.1.

4.4.3.4.2 Tocoferol e carotenos

As amostras de 30 e 60 minutos, assim como amostra de destilado oleoso foram submetidas a análises de carotenóides totais e tocoferol, como descrito no item 4.4.2.6.

4.4.3.4.3 Teor de água por Karl Fischer

O teor de água nas amostras de 30 e 60 minutos e no destilado oleoso, foi determinado por titulação com reagente de Karl Fischer, utilizando Titulador Karl Fisher (Metrohm), seguindo Ca 2e 55 da AOCS (1998).

4.4.3.4.4 Teor de Água por Estufa

O teor de água da fase aquosa foi determinado através do método de estufa Ca 2c-5 da AOCS (1998). Em todos os ensaios que geraram quantidade suficiente de amostra aquosa, realizou-se esta análise em triplicata.

4.4.4 Simulação

As equações de equilíbrio líquido-vapor e de balanços de massa desenvolvidas por Ceriani e Meirelles (2004a) para descrever o processo de destilação diferencial e a equação da pressão de vapor do tocoferol (2004b) foram compiladas utilizando o MatLab® de acordo com o algoritmo apresentado (Figura 4.3). O usuário do programa deve alterar apenas dois arquivos, correspondentes à

composição do óleo vegetal (OLEOTÍPICO) e à determinação dos parâmetros do processo (ENTRADA_DE_DADOS).

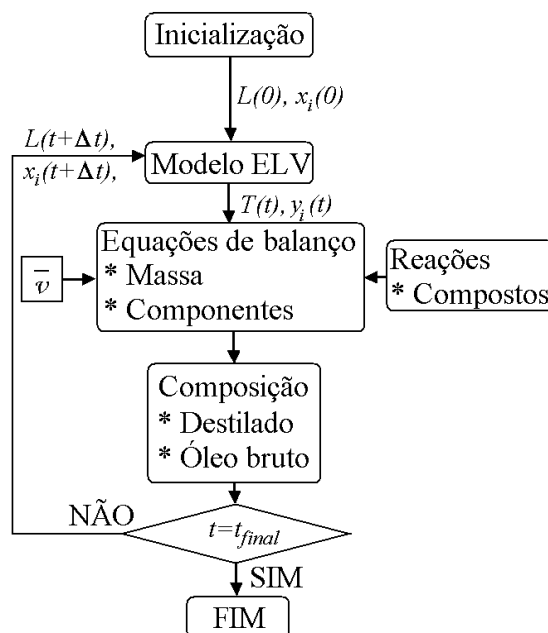


Figura 4.3. Algoritmo de resolução

4.4.4.1 Composição do Óleo vegetal

Após a determinação das classes de acilgliceróis por Cromatografia de Exclusão Molecular e da composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa (ver itens 4.4.2.1 e 4.4.2.2, respectivamente), foi possível a determinação da provável composição em TAG.

As frações mássicas de cada ácido graxo foram utilizadas como entrada para o programa desenvolvido por Antoniosi Filho (1995). Foram então obtidas as frações molares de cada TAG e desconsiderados todos aqueles, cujas frações molares fossem menores que 0,5%. A partir de cada TAG, foram obtidos os DAGs e os MAGs, respeitando a estequiometria, de acordo com o exemplo a seguir:

Considerando um TAG formado por 2 moléculas de ácido palmítico (P) e 1 de ácido oléico (O), com fração molar igual a 5,8. Seria possível a formação de um DAG, formado por 2 moléculas de palmítico, e 2 DAGs, formado por 1 molécula de palmítico e 1 de oléico. Dessa forma, a fração molar do PP é igual a 1,93 (5,8÷3) e

do PO igual a 3,87 ($2 \cdot (5,8 \div 3)$). Os MAGs podem ser obtidos utilizando a mesma relação.

Em seguida, a composição do óleo foi determinada através da normalização desses valores com as porcentagens obtidas experimentalmente de cada uma dessas classes. Também foram consideradas as concentrações dos principais compostos minoritários: tocoferóis, tocotrienóis e carotenos.

4.4.4.2 Entradas de Dados

Neste arquivo estão informações referentes a cada experimento, como a massa de óleo utilizada, temperatura e porcentagem de agente de arraste utilizada. O programa possibilita a entrada dos dados de temperatura e pressão a cada minuto do processo. Entretanto, só foram coletados dados a cada 5 minutos. Portanto, a pressão foi assumida constante em todo o intervalo de 5 minutos. Já no caso da temperatura, foi feita uma curva, de forma que a temperatura subisse linearmente até o próximo ponto. Por exemplo, se no tempo 1 a temperatura estava 100 °C e no tempo 6, estava em 110 °C, então foram utilizados 100, 102, 104, 106, 108 e 110 °C para os tempos de 1 a 6.

São utilizadas como entrada todas as temperaturas do óleo e da fonte de calor, e das pressões obtidas a cada 5 minutos durante todo o experimento.

Também é necessário informar a massa de destilado graxo obtido em cada experimento. Esta é a soma da acidez e da perda de óleo neutro encontrada em cada uma das fases (fase aquosa e oleosa do destilado e resíduo proveniente da limpeza das peças). A incerteza desta variável foi obtida pelo desvio relativo de cada componente obtida pelos balanços de massa.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização da Matéria Prima

5.1.1 Variabilidade

Analisando as propriedades (acidez, teor de carotenóides e tocoferóis) das cinco amostras de óleo de buriti, pode-se observar uma grande variabilidade entre elas, sendo que nas artesanais melhores resultados claramente foram obtidos (Tabela 5.1). Acidez, carotenóides totais e tocoferóis totais das amostras industriais variaram de 2,0 % a 6,2 %, de 252 mg/kg a 664 mg/kg e de 580 mg/kg a 1012 mg/kg, respectivamente. A amostra industrial E2 apresentou acidez significativamente menor que as demais amostras industriais, e valores intermediários de carotenóides e tocoferóis. Baseado nessas informações, a amostra E2 foi selecionada para compor o *blend*, juntamente com as amostras artesanais.

Tabela 5.1 Acidez, carotenos totais e α - e β -tocóferóis para amostras industriais e artesanais de óleo de Buriti

	E1 ^a	E2 ^a	E3 ^a	A1 ^b	A2 ^b
Acidez (% ácido oléico)	6,2 $\pm$ 0,01	2,0 $\pm$ 0,06	4,1 $\pm$ 0,03	1,8 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 0,02
Carotenóides Totais (mg/kg)	252 $\pm$ 9	564 $\pm$ 16	664 $\pm$ 19	1890 $\pm$ 112	1661 $\pm$ 65
α -tocóferol (mg/kg)	367 $\pm$ 22	523 $\pm$ 9	329 $\pm$ 7	1343 $\pm$ 6	1099 $\pm$ 9
β -tocóferol (mg/kg)	213 $\pm$ 4	269 $\pm$ 4	683 $\pm$ 23	647 $\pm$ 2	918 $\pm$ 10

^a Amostra industrial; ^b Amostra artesanal.

As duas amostras artesanais A1 e A2 mostraram, respectivamente, 1890 mg/kg e 1661 mg/kg de carotenóides totais e 1990 mg/kg e 2017 mg/kg de tocoferóis (α e β). Como se pode notar, a concentração de carotenóides é maior que as de algumas frutas reconhecidas como fontes de vitamina A, como goiaba, pitanga, mamão e maracujá (RODRIGUES-AMAYA, 1996). Além disso, a concentração de tocoferóis está na mesma faixa de óleos com alto teor de vitamina E, como o de gérmen de trigo (GOMEZ e LA OSSA, 2000).

5.1.2 Blend

As classes de acilgliceróis e o perfil de ácidos graxos do *blend* de óleo de buriti (ver item 4.4.2) estão mostrados na Tabela 5.2. O óleo de Buriti é composto essencialmente por TAG (91,9 %), mas concentrações relevantes de acilgliceróis parciais também foram detectadas. O teor de DAG foi 4,1 %. Durante essa análise, muitas vezes não é possível obter picos individuais para o MAG e os AGL, e foi obtido apenas um pico de 4,0 % de fração mássica correspondente às duas frações. Dessa forma, os AGL foram determinados por titulação (3,1 %) e os MAG por diferença (0,9 %). O teor de ácido graxo livre pode ser considerado alto, entretanto é similar aos encontrados em outros óleos de polpa, como o óleo bruto de palma (BASIRON, 2005).

Tabela 5.2 Acilgliceróis Totais e Parciais e Perfil de Ácidos Graxos do Óleo de Buriti (*blend*)

Acilgliceróis		(% massa)
TAG		91,9
DAG		4,1
MAG		0,9
AGL		3,1
Ácidos Graxos	Nome Trivial (abreviação)	(% massa)
C12:0	Láurico (L)	0,03
C14:0	Mirístico (M)	0,08
C16:0	Palmítico (P)	16,78
C16:1	Palmitoléico (Po)	0,32
C17:0	Margárico (Mg)	0,08
C17:1	Margaroléico (Mo)	0,07
C18:0	Estearico (S)	1,77
C18:1	Oléico (O)	74,06
C18:2	Linoléico (Li)	4,94
C18:3	Linolênico (Ln)	1,04
C20:0	Araquídico (A)	0,12
C20:1	Gadolíco (Ga)	0,53
C22:0	Behênico (Be)	0,09
C24:0	Lignocérico (Lg)	0,09

Como mostrado na Tabela 5.2 os ácidos oléico e palmítico são os mais importantes no óleo de Buriti. Em relação a composição em ácidos graxos, o óleo de buriti pode ser considerado similar ao azeite de oliva (O'BRIEN, 1998). Os resultados mostrados estão de acordo com as composições citadas na literatura (ALBUQUERQUE et al., 2005; CERIANI et al., 2008b).

Os resultados das análises físico-químicas estão apresentados na Tabela 5.3. A cor, em termos de unidades de vermelho (R) e amarelo (Y) (60R + 9 Y) é devido à presença de β -caroteno. Quando comparado com o óleo de palma, uma fonte rica em carotenos, o *blend* testado neste trabalho apresenta valores menores para as unidades de amarelo e maiores para as de vermelho. Os valores reportados por Tan et al. (2004) para 3 amostras de óleo de palma foram respectivamente 3,2R + 19,5Y e 2,6R + 16,7Y. O índice de iodo (75 g de I/100 g de óleo), o índice de refração (1,4610 a 40°C) e o índice de saponificação (193 mg de KOH/g de óleo) estão na mesma faixa do azeite de oliva (O'BRIEN, 1998).

Tabela 5.3 Características Físico-Químicas do Óleo de Buriti

Cor (Vermelho)	60±0
Cor (Amarelo)	9±2
Acidez (% em ácido oléico)	3,1±0,01 ^a
Índice de Iodo (g de I/100 g de óleo)	75±1
Índice de Saponificação (mg de KOH/g de óleo)	193±20
Índice de Refração (40 °C)	1,4610±0,0
Matéria Insaponificável (%)	0,5±0,0
Fósforo (mg.kg ⁻¹)	1,0
Índice de Peróxido (meq/kg)	14,2±0,1
Estabilidade Oxidativa a 110°C (h)	18,3±0,11
Densidade (mg/mL) 25°C	0,909 ^b
Viscosidade (mPa.s) 25°C	62,461 ^b
Tocoferóis (mg/kg)	
α -Tocoferol	614±5
β -Tocoferol	687±8
γ -Tocoferol	50±2
γ -Tocotrienol	12±1
δ -Tocoferol	136±0
δ -Tocotrienol	18±1
Total Tocoferol	1517±13
Carotenos (mg/kg)	
Espectrofotometria	1003±20
HPLC	900±10

^a Valor obtido por titulação, ^b obtido utilizando modelo proposto por Ceriani et al., 2008a

O baixo teor de fósforo do óleo de buriti (1 mg/kg) o torna viável para o refino físico. Como relatado por Anderson (2005), o teor de fósforo deve ser menor que 5 mg/kg, antes do refino físico.

O *blend* testado é muito estável à oxidação (18,3 horas a 110°C OSI), e pode ser considerado um óleo de alta estabilidade, como o azeite de oliva (HASENHUETTL e WAN, 1992). Este resultado confirma que uma alta estabilidade oxidativa pode ser explicada parcialmente por altos teores de ácido oléico, mais estável que outros insaturados como linoléico e linolênico. Componentes minoritários, como tocoferóis e pigmentos, podem explicar o remanescente.

Apesar da alta estabilidade oxidativa, o índice de peróxido do *blend* foi 14,2 meq/kg. Neste estágio, o sabor da rancidez pode ser perceptível. Óleos novos geralmente apresentam valores abaixo de 10 meq/kg (SHAHIDI, 2005). Entretanto, os peróxidos são os primeiros produtos e menos estáveis da oxidação e são facilmente decompostos e estão presentes em óleos em estágio inicial de oxidação (VERLEYEN et al., 2005), e segundo o Codex Alimentarius, em óleos que não sofreram refino são aceitáveis valores até 15 meq/kg.

A matéria insaponificável (0,5 %) foi menor que as encontradas em óleos de soja (0,6 a 1,6 %) e milho (1,3 a 2,3 %), e na mesma faixa do óleo de açafrão (0,3 a 0,6 %) e palma (0,15 a 0,99 %) (O'BRIEN, 1998).

A mistura de óleo de buriti apresentou todas as frações de tocoferóis: α -, β -, γ - e δ -. As mais importantes foram as frações α - e β -. O β -tocoferol obteve a maior concentração (687 mg/kg), seguido do α -tocoferol (614 mg/kg), δ -tocoferol (136 mg/kg) e γ -tocoferol (50 mg/kg). Também foram apresentadas altas concentrações de γ - e δ -tocotrienol (12 e 18 mg/kg, respectivamente). A área do α -tocotrienol estava abaixo do limite de quantificação (2,5 μ g/mL), e, portanto não pode ser considerada (Figura 5.1, B).

A Figura 5.1 mostra cromatogramas do padrão qualitativo (A) e do *blend* de óleo de buriti (B), e foram obtidos de acordo com as condições descritas no método (ver item 4.4.2.6). A seletividade e especificidade para α -, β -, γ - e δ -tocoferóis e α -, γ - e δ -tocotrienóis é indicada pelo formato dos picos, fino e simétrico, assim como pela ausência de picos interferentes provenientes de outros

compostos do óleo. Observe na Figura 5.1 que o α -tocoferol e o α -tocotrienol saem juntos no início da corrida, com tempos de retenção de 7,5 e 8,2 minutos, respectivamente. Logo em seguida, estão o β -tocoferol, γ -tocoferol e γ -tocotrienol, com tempos de retenção de 13,5, 14,8 e 16,5 minutos, respectivamente. Ao final da corrida estão o δ -tocoferol e δ -tocotrienol, com 22,6 e 23,8 minutos, respectivamente. É importante ressaltar que pequenas variações no tempo de retenção podem ocorrer entre corridas diferentes e são inerentes do processo. Por isso, se torna imprescindível a análise de um padrão qualitativo no início de um dia de análises.

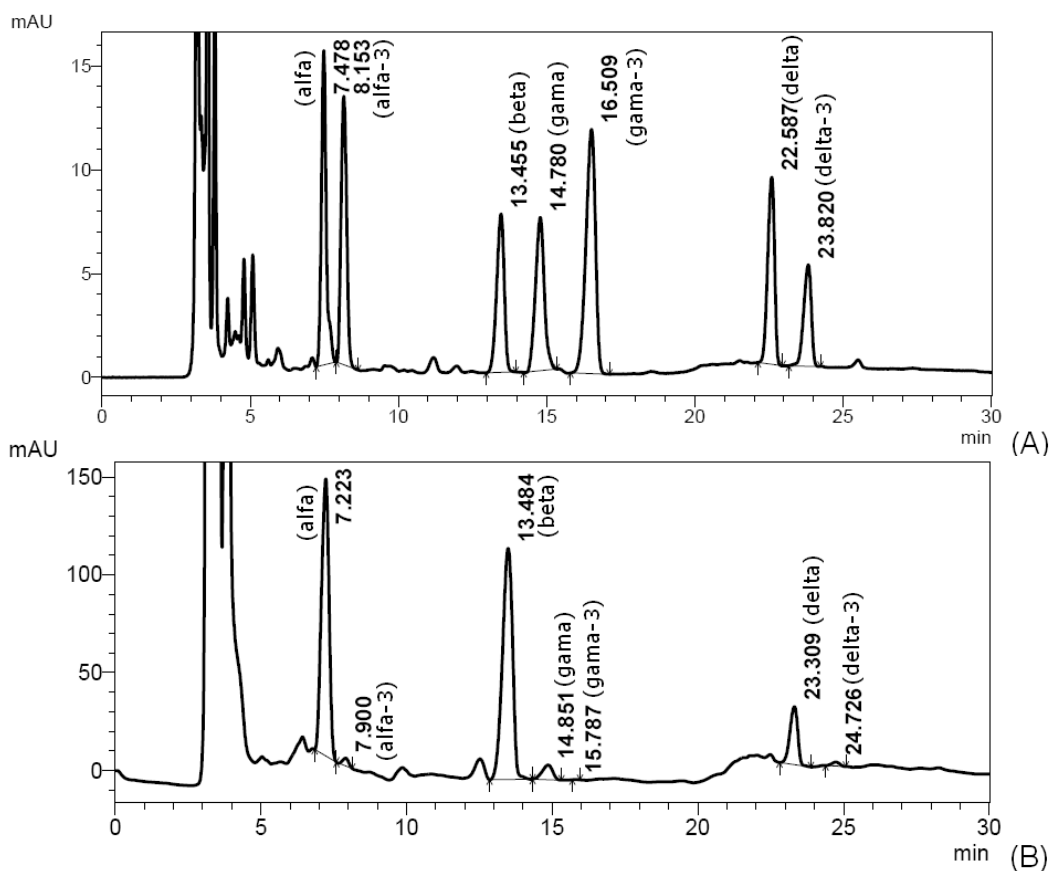


Figura 5.1. Cromatogramas: padrão qualitativo (A) e mistura (B). Coluna CLC-SIL com pré-coluna; fase móvel em gradiente (hexano-isopropanol); fluxo de 1 mL/min; amostra de 20 μ L; detector de arranjo de diodos: 292 nm: As indicações: alfa, beta, gama e delta correspondem a α -, β -, γ - e δ -tocoferóis, respectivamente. As indicações alfa-3, gama-3 e delta-3, correspondem aos α -, γ - e δ -tocotrienóis, respectivamente.

Embora os tempos de retenção não sejam tão curtos, há vantagem deste método com relação à alta resolução dos picos bem como a possibilidade de realizar concomitantemente análises de carotenos, uma vez que o seu tempo de retenção (3,1 minutos) foi menor que os tempos dos tocoferóis e tocotrienóis. Não foram encontradas na literatura metodologias que quantifiquem conjuntamente tocoferóis e carotenos em amostras oleosas.

A análise de carotenos por espectrofotometria apresentou resultado 10 % maior que os obtidos por HPLC. Isto já era esperado, uma vez que a análise espectrofotométrica é uma medida dos carotenóides totais da amostra, enquanto a realizada por HPLC quantifica apenas os β -carotenos. Esse resultado confirma o estudo realizado por Rodriguez-Amaya (1996), confirmando que o β -caroteno é aproximadamente 90 % dos carotenos totais do óleo de buriti. Note que, a análise de espectrofotometria é muito mais fácil e barata e apresenta resultados confiáveis. A hipótese levantada por Wong et al. (1988), que a presença de tocoferóis não interfere na análise de carotenos, quando utilizada Espectrofotometria UV/Visível, foi confirmada neste trabalho.

5.2 Experimentos de Desacidificação

O desodorizador desenvolvido juntamente com a MARCONI (Figura 5.2) se mostrou muito frágil e ocorreram diversas quebras. Ainda durante a realização dos experimentos de Iniciação Científica, a peça de coleta de vapores, que era de vidro, quebrou e foi substituída por uma equivalente em aço inox. Também ocorreram quebras no condensador e no vaso de reação, estas durante os experimentos deste trabalho. O condensador quebrou durante os procedimentos de limpeza, mostrando que é essencial muito cuidado durante essa etapa. O vaso de reação quebrou durante a realização de um experimento, devido a diferenças muito grandes de temperatura. Neste caso, é necessária a manutenção da peça periodicamente por um vidreiro, retirando as tensões do vidro.

Durante os experimentos de desodorização as temperaturas do óleo (sensor 1), na entrada da peça de inox (sensor 2) e a pressão do vaso de reação

foram monitoradas a cada 5 minutos. A Figura 5.3 apresenta o perfil de temperatura obtido para o Ensaio 11.



Figura 5.2. Desodorizador de Óleos Vegetais

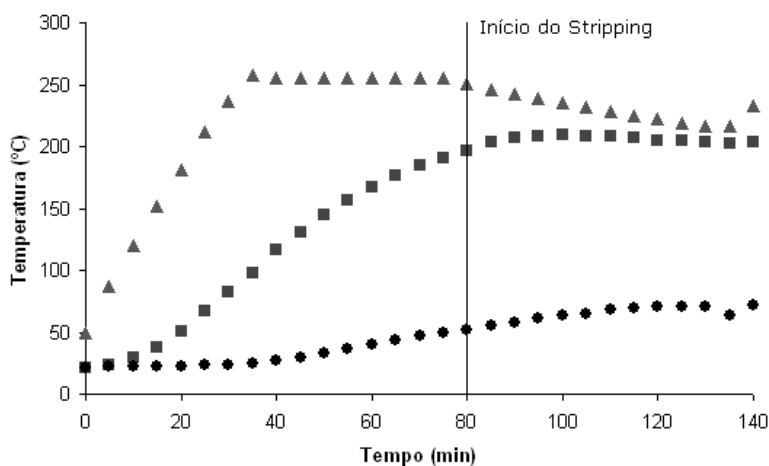


Figura 5.3. Perfil de temperatura do Ensaio 11: (●) sensor 2, (■) óleo, (▲) camisa do reator

Pode se observar que a após o início do *stripping*, a temperatura do óleo se manteve praticamente constante. Essa observação confirma a hipótese levantada por Ceriani e Meirelles (2004a). Neste trabalho, foram estudados 3 modelos de simulação, e o terceiro modelo, que considera o óleo saturado com água, foi o mais adequado. De fato, como demonstrado pelos autores, o vapor injetado

garante a saturação do óleo com água, aumentando a volatilidade dos compostos graxos, diminuindo e mantendo constante a temperatura de ebulição da mistura.

Note também que a temperatura do Sensor 2 varia suavemente durante o processo. Após o início do *stripping* (que inicia assim que o óleo atinge a temperatura de desodorização a ser estudada), este aumento é mais pronunciado, devido à passagem de vapor pelo sensor. Entretanto, seria melhor que esta região estivesse na mesma temperatura do óleo, como mostrado por Decap et al. (2004). Quando o vapor sai do óleo e encontra uma superfície mais fria, essa diferença de temperatura pode ser suficiente para sua condensação, e gerar refluxo de matéria graxa volatilizada. Portanto, se propõe como aprimoramento do equipamento para trabalhos futuros, a inclusão de um aparato para fornecer calor para a região superior do equipamento, diminuindo as perdas de calor para o ambiente (Figura 5.4). Dessa forma, a região do sensor 2 estaria na mesma temperatura do óleo, aumentando a eficiência da destilação.



Figura 5.4. Vista superior do vaso de reação

Após os 60 minutos de *stripping*, o controle dos parâmetros é encerrado. Aproximadamente 100 g de óleo são retirados pelo amostrador, resfriado e armazenado para as análises posteriores. Com essa retirada de amostra, o resfriamento rápido do óleo é garantido, interrompendo as reações de degradação que ocorrem em altas temperaturas, como hidrólise e oxidação. O restante do óleo é resfriado à pressão ambiente e descartado.

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores experimentais médios para a temperatura do óleo, temperatura do sensor 2 e da pressão absoluta dentro do vaso de reação para todos os ensaios do planejamento fatorial.

Tabela 5.4 Valores experimentais de temperatura e pressão

Ensaio	Variáveis Reais		Stripping		
	T (°C)	% vapor (mL/min)	Óleo ^a	Sensor 2 ^a	Pressão ^b
1	166	1,66 (0,1936)	173±3	76±12	4±1
2	244	1,66 (0,1936)	240±3	107±9	3±3
3	166	7,33 (0,8552)	166±3	62±7	8±1
4	244	7,33 (0,8552)	242±2	94±5	6±2
5	150	4,5 (0,5250)	150±1	62±4	3±1
6	260	4,5 (0,5250)	264±5	118±9	5±2
7	205	0,5 (0,0583)	205±8	64±6	2±2
8	205	8,5 (0,9917)	203±2	75±8	5±1
9	205	4,5 (0,5250)	206±3	71±3	12±3 ^c
10	205	4,5 (0,5250)	208±5	80±13	5±2
11	205	4,5 (0,5250)	206±2	66±6	4±1

^a Resultados expressos em: (°C), ^b pressão absoluta obtida por vacuômetro de mercúrio, em mmHG, ^c Pressão indireta: pressão ambiente obtida pelo CEPAGRI – pressão obtida pelo sensor de pressão

O sistema de monitoramento da pressão foi aperfeiçoado durante o trabalho. No projeto do equipamento estava previsto um sensor eletrônico de pressão indireta. Entretanto, durante a execução dos experimentos, este sistema mostrou ser uma grande causa de erro. Neste caso, o sensor é calibrado de acordo com a pressão negativa realizada pela bomba, isto é, quanto de vácuo a bomba está fazendo. Esta medida considera, portanto, a pressão ambiente no local. Este sistema de medida é adequado para a indústria, pois fornece uma boa aproximação da pressão dentro de reatores.

Contudo, sabe-se que a pressão ambiente varia em diferentes dias e mesmo em diferentes horários de um mesmo dia. Para fins de pesquisa, em situações que pressões abaixo de 10 mmHg são utilizadas para predição e simulação, essa diferença é muito grande. Note que a variação de apenas 1 mmHg pode fornecer um erro de 10 %. Por isso, foi instalado um medidor de pressão direta, que utiliza mercúrio como fluido manométrico (Figura 5.5). Neste trabalho, foram obtidos valores de pressão absoluta, expressos em mmHg, exceto

no Ensaio 9 que foi realizado antes da instalação desse sistema. Neste caso a pressão foi obtida indiretamente: a diferença entre a pressão ambiente fornecida pelo CEPAGRI (Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura – UNICAMP) e a pressão negativa informada pelo sensor eletrônico de pressão.



Figura 5.5. Vacuômetro

Note que a pressão do Ensaio 9 foi muito superior que as obtidas nos Ensaios 10 e 11, que utilizaram as mesmas condições. Esta diferença se deve provavelmente à incerteza da medida.

Observe também, que a temperatura média do Ensaio 1 é bem diferente da estabelecida pelo planejamento. Isto ocorre, pois em situações em que há pouca volatilização dos compostos graxos, o controle da temperatura é mais difícil.

5.2.1 Balanços de massa

A qualidade dos experimentos de desacidificação foi avaliada através da realização de balanços de massa global e para os componentes graxos (desconsiderando apenas a água), água, acidez e óleo (Tabela 5.5). Com o conhecimento das massas e das concentrações de cada componente em cada fase (amostras de óleo ao final do processo, após 30 e 60 minutos de *stripping*, e

das fases aquosas e oleosas dos destilados foi possível a realização dos balanços de massa.

Tabela 5.5 Planejamento Fatorial Balanços de Massa

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados				
	X ₁	X ₂	T (°C)	% Vapor (mL/min)	Global ^a	Graxo ^a	Água ^a	Acidez ^a	Óleo ^a
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	1,94	0,86	70,81	0,23	1,00
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	2,49	1,62	49,76	1,91	1,73
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	1,83	0,61	18,25	-1,47	0,74
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	3,15	2,19	16,86	-9,76	2,67
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	1,42	1,98	74,95	-5,68	-1,77
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	0,83	0,70	3,84	-5,67	0,94
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	1,33	1,21	18,77	1,20	1,34
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	3,67	1,80	26,86	4,06	1,78
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	3,00	1,91	25,62	6,65	1,83
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	1,31	0,35	21,34	7,89	0,16
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	5,17	3,68	38,53	5,94	3,67

^a Resultados expressos em desvios relativos

$$DR = 100 \cdot \frac{(\text{carga inicial} - \text{carga final})}{\text{carga inicial}}$$

Os balanços de massa globais podem ser considerados satisfatórios, sendo que o maior desvio entre a massa total de entrada e a massa total de saída, foi de 5,17 %, para o Ensaio 11. Essa diferença pode ser explicada pela soma das pequenas perdas de cada componente, que será detalhada adiante.

O balanço de massa para o componente óleo também pode ser considerado satisfatório, com o maior desvio de 3,67 %. A perda desse componente pode ser explicada pelas pequenas partes de óleo que ficam aderidas às paredes do equipamento, como no vaso de reação e no injetor de vapor e também em função das incertezas associadas às medidas das massas e das concentrações. Para o componente acidez, observa-se que os desvios para todos os ensaios ficaram abaixo de 10 %. Neste caso, como esperado, o desvio é ligeiramente maior que os obtidos para o balanço global e para óleo, uma vez que estes tendem a ser mais importantes para compostos que aparecem em menores concentrações, já que neste caso as incertezas representam um maior valor em termos de desvios relativos.

Já o balanço de água apresentou desvios muito altos, chegando até aproximadamente 75 %. Essa grande perda de água é facilmente explicada pela sua volatilidade, muito mais alta que a dos demais componentes. Dessa forma, nas temperaturas e pressões utilizadas nos experimentos, praticamente toda a água presente no sistema está sob a forma de vapor. Portanto, uma parcela da água não é condensada, mesmo após a passagem pelo condensador com líquido refrigerante a 2 °C, e é arrastada para a bomba de vácuo. Além disso, outra parte da água que seria injetada no sistema fica sob a forma de vapor na serpentina, e vai para o ambiente durante a primeira fase de quebra de vácuo do sistema, quando esta é colocada novamente em contato com o ambiente. Uma terceira parte de água é perdida durante a segunda parte da quebra de vácuo, quando o vaso de reação entra em contato com o ambiente. Note que todos os balanços de água são positivos, com carga inicial sendo maior que a carga final recuperada de água. De acordo com Sandler (1999), a pressão de vapor da água a 2 °C (a temperatura do fluido refrigerante usado no condensador) é 5,29 mmHg, muito alta considerando o vácuo utilizado. Então, boa parte da água é perdida através de sistema de vácuo.

O balanço de massa considerando apenas os compostos graxos obteve desvios menores que os obtidos no balanço global, evidenciando que a água foi o único composto que apresentou dificuldades de controle. Portanto, os resultados obtidos pelos balanços de massa asseguram a qualidade dos resultados obtidos. Os altos desvios apresentados pelo balanço de água não prejudicam a qualidade dos experimentos, uma vez que esta, como discutido anteriormente, é facilmente perdida para o ambiente.

5.2.2 Acidez

5.2.2.1 Remoção de Acidez após 30 minutos

Na Tabela 5.6 estão apresentados os resultados experimentais obtidos nas amostras retiradas após 30 minutos de *stripping*. Em cada uma delas foram feitas

análises de acidez e teor de água. O Ensaio 6, que utilizou maior temperatura (260 °C, correspondente ao ponto $+\alpha$) foi o mais eficiente na remoção da acidez, chegando a um valor de 0,9 de acidez, expresso em ácido oléico. No outro extremo, está o Ensaio 5, que não conseguiu remover nenhuma acidez. Observa-se neste caso, que a temperatura e a porcentagem de vapor utilizada não foram suficientes para tornar voláteis os ácidos presentes no óleo. Além disso, as altas temperaturas a que o óleo foi submetido, juntamente com a presença de água, acarretaram pequena hidrólise, e a formação de acidez livre no óleo, que inicialmente continha $3,1 \% \pm 0,01$ de acidez expressa em ácido oléico, e após o processo chegou a $3,3 \%$, um aumento de $0,2 \%$. Note que aumento é muitas vezes superior aos desvios das análises, e, portanto, é significativo. Todos os resultados experimentais correspondem aos esperados, uma vez que a utilização de temperaturas mais elevadas aumenta a volatilidade dos ácidos graxos, tornando mais fácil a sua remoção. Portanto, quanto maior a temperatura de desacidificação, menor será a acidez final do óleo.

Tabela 5.6 Resultados Experimentais obtidos após 30 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados	
Ensaio	X1	X2	T (°C)	% vapor (mL/min)	Acidez (%)	Água (%)
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	$3,0 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	$2,6 \pm 0,04$	$0,020 \pm 0,001$
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	$3,1 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	$1,0 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,000$
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	$3,3 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	$0,9 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	$3,0 \pm 0,03$	$0,010 \pm 0,002$
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	$2,7 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,003$
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	--- ^a	--- ^a
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	$2,7 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,001$
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	$2,8 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,002$

^a Amostra indisponível

Não foi retirada amostra de 30 minutos durante o Ensaio 9, pois este foi o primeiro experimento do planejamento a ser executado e foi utilizado para definir os níveis de temperatura e vapor estudados. A análise estatística, entretanto, não

foi prejudicada por este ser um ponto central e mais 2 ensaios terem sido realizados nas mesmas condições.

Com os resultados das análises de acidez realizadas nas amostras retiradas após 30 minutos de injeção de vapor, foi possível a análise estatística no *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA).

Os coeficientes de regressão foram obtidos a 94 % de intervalo de confiança, ou seja, aqueles que apresentam p-valores menor que 6 % ($p < 0,06$). Assim, foram significativos o termo linear e quadrático da temperatura, o linear do vapor e a interação entre as duas variáveis.

Os termos não significativos foram incorporados ao resíduo para o cálculo da ANOVA apresentada na Tabela 5.7. O F calculado para regressão (23,26) é muitas vezes superior ao F tabelado (4,53), e, portanto é significativo. O R^2 de 0,94 pode ser considerado bom. Pode-se concluir que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

O desvio médio relativo entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo foi de 8,9 %, e foi possível a obtenção de um modelo com as variáveis codificadas (equação 5.1). As duas variáveis, assim como a interação entre elas, apresentaram efeito negativo, ou seja, ao aumentar a temperatura e/ou a vazão de vapor, a acidez do óleo diminui. A Tabela 5.9 apresenta os valores obtidos pelo modelo para cada ensaio do planejamento fatorial.

$$\%acidez (30 \text{ min}) = 2,75 - 0,75 \cdot X_1 - 0,33 \cdot X_2 - 0,24 \cdot X_1^2 - 0,41 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.1)$$

onde X_1 corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$, e X_2 corresponde à variável codificada da vazão de vapor, definida para $-1,41 \leq X_2 \leq 1,41$.

Tabela 5.7 Análise de Variância (ANOVA) para os dados experimentais acidez e degradação de carotenos

Fonte de Variação	Acidez 30 minutos				Acidez 60 minutos				Degradação de caroteno 30 minutos				Degradação de caroteno 60 minutos			
	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d
Regressão	6,34	4	1,58	23,26	10,68	4	2,67	116,52	736961,15	2	368480,6	285,27	594823,91	2	297411,95	181,61
Resíduo	0,41	6	0,068		0,14	6	0,023		9041,69	7	1291,67		13101,08	8	1637,63	
Total	6,75	10			10,82	10			746002,83	9			607924,98	10		
Variação																
R ²	0,94				0,99				0,99				0,98			
DMR (%)	8,9				9,6				6,9				5,9			
F tabelado	4,53				4,53				4,26				4,46			

^a Soma dos Quadrados; ^b Graus de Liberdade; ^c Quadrado Médio; ^d F calculado

59 Tabela 5.8 Análise de Variância (ANOVA) para os dados experimentais retenção de tocoferóis

Fonte de Variação	Tocoferol 30 minutos				Tocoferol 60 minutos			
	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d
Regressão	59379,34	2	29689,67	7,65	58421,46	1	58421,46	9,31
Resíduo	27159,70	7	3879,96		56460,13	9	6273,35	
Total	86539,04	9			114881,59	10		
Variação								
R ²	0,75				0,51			
DMR (%)	---	e			---	e		
F tabelado	4,53				4,26			

^a Soma dos Quadrados; ^b Graus de Liberdade; ^c Quadrado Médio; ^d F calculado; ^e Não foi obtido modelo

Tabela 5.9 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 30 minutos de *stripping*

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados		
	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp. ^a	Pred. ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	3,0±0,01	3,19	4,8
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	2,6±0,04	2,51	3,8
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	3,1±0,01	3,35	8,2
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1,0±0,01	1,02	0,5
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	3,3±0,01	3,34	0,7
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	0,9±0,01	1,22	43,9
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	3,0±0,03	3,23	7,1
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	2,7±0,02	2,29	16,4
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	--- ^c	--- ^c	--- ^c
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,7±0,02	2,76	1,0
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,8±0,01	2,76	2,2
Média							8,9

^a Valores expressos em % de ácido oléico; ^b $DR = 100 \cdot ((exp - pred) / exp)$; ^c não foi retirada amostra de 30 minutos no Ensaio 9

Note que o desvio relativo é mais alto no Ensaio 6 (43,9 %), no qual se obteve o menor valor experimental. Dessa forma, o desvio fica mais importante. Entretanto, se for considerado o resíduo, isto é, o valor experimental menos o obtido pelo modelo, essa diferença não é tão grande (-0,4).

A Figura 5.6 apresenta as curvas de contorno e a superfície de resposta para a equação 5.1. A curva apresenta caráter não linear para a variável independente temperatura. Pode-se notar que a acidez tende a ser mais baixa com a utilização de maiores temperaturas e maiores vazões de vapor.

A utilização de apenas 30 minutos de *stripping* não foi eficiente para remoção da acidez em nenhuma das condições testadas. Portanto, é necessário aumentar o tempo de processo para atingir a acidez final de 0,3 %, expressos em ácido oléico (0,6 mg KOH/ 100 g), determinada pela Legislação Brasileira vigente (ANVISA, 2005).

Para o planejamento de 30 minutos, apenas uma amostra de óleo foi retirada de dentro do vaso de reação, e o processo continuou até completar 60 minutos. Neste planejamento não foi possível a determinação da perda de óleo

neutro e a massa do destilado aquoso e oleoso. Para isso, seria necessário parar o processo e desmontar o equipamento para recolher as amostras.

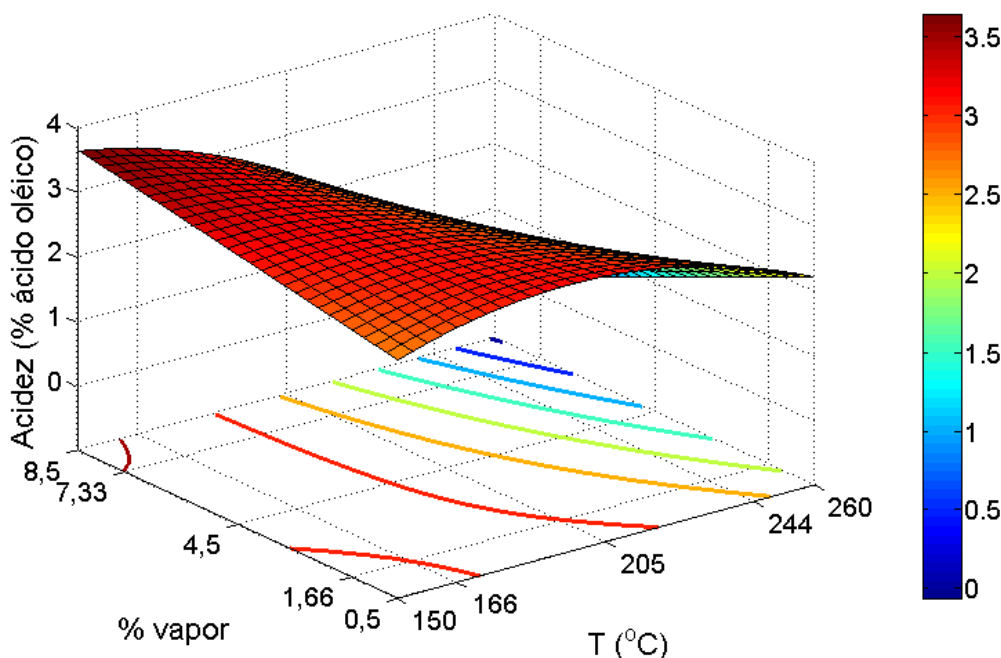


Figura 5.6. Superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta acidez após 30 minutos de *stripping*

5.2.2.2 Remoção de Acidez após 60 minutos

Na Tabela 5.10 estão apresentados os resultados experimentais obtidos nas amostras retiradas após 60 minutos de *stripping*. Em cada uma delas foram feitas análises de acidez e teor de água. Também foi coletado o destilado, e pesadas cada uma de suas fases, a aquosa e a oleosa.

Assim como foi observado nos experimentos de 30 minutos, o Ensaio 6, que utilizou maior temperatura (260 °C, correspondente ao ponto + α) foi o mais eficiente na remoção da acidez, chegando a um valor de 0,3 % de acidez, expresso em ácido oléico. O Ensaio 4 (240 °C, correspondente ao ponto +1) também reduziu a acidez a níveis satisfatórios, obtendo os mesmos 0,3 % de acidez. Este valor está de acordo com o estipulado pela Legislação Brasileira, (0,3

%, segundo a ANVISA, 2005). Nenhum outro ponto experimental testado foi capaz de reduzir a acidez a níveis considerados satisfatórios.

Novamente, o Ensaio 5 (150 °C, correspondente ao ponto $-\alpha$), não conseguiu remover nenhuma acidez e confirma o resultado obtido no item anterior, que a temperatura e a porcentagem de vapor utilizada não foram suficientes para tornar voláteis os ácidos presentes no óleo, entretanto altas o suficiente para promover a hidrólise. Após 60 minutos de *stripping*, o óleo atingiu a acidez final de 3,4 %. Este valor é ainda maior que o encontrado após 30 minutos, e se verifica um aumento de 0,3 % em relação ao óleo inicial. Quando comparado com a amostra retirada após 30 minutos, o aumento foi de 0,1 %. Este valor é muitas vezes superior ao desvio relativo das análises, e confirma que ocorre reação de hidrólise em todo o experimento. Em estudo realizado por Petrauskaitė et al. (2000) utilizando o óleo de coco, a hidrólise durante o processo de desacidificação não foi significativa, variando entre 0,015 e 0,020 %. Note que nos resultados obtidos com óleo de buriti foram mais que 10 vezes maior que os relatados para o óleo de coco.

Tabela 5.10 Resultados Experimentais obtidos após 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Resultados				
Ensaio	X ₁	X ₂	Acidez ^a	Água ^b	Aquoso ^c	Oleoso ^c	PON ^d
1	-1	-1	3,0 ± 0,01	0,010 ± 0,000	3,10	0,34	0,00
2	1	-1	1,4 ± 0,02	0,010 ± 0,001	6,81	9,82	1,84
3	-1	1	2,9 ± 0,02	0,010 ± 0,001	42,44	0,88	0,68
4	1	1	0,3 ± 0,02	0,010 ± 0,000	39,83	20,42	1,33
5	-1,414	0	3,4 ± 0,01	0,010 ± 0,001	8,04	0,00	0,31
6	1,414	0	0,3 ± 0,01	0,010 ± 0,001	30,25	22,92	5,28
7	0	-1,414	2,9 ± 0,01	0,010 ± 0,001	3,60	0,86	0,00
8	0	1,414	2,0 ± 0,01	0,010 ± 0,001	41,33	5,70	1,06
9	0	0	2,2 ± 0,03	0,010 ± 0,000	24,26	2,58	0,30
10	0	0	2,2 ± 0,02	0,010 ± 0,001	26,22	4,41	1,34
11	0	0	2,4 ± 0,01	0,010 ± 0,001	19,28	3,45	1,02

Resultados expressos: ^a em % de ácido oléico, ^b % de massa e ^c gramas; ^d Perda de óleo neutro

Uma vez que a reação de hidrólise é facilitada pela utilização de temperaturas elevadas, e que, o Ensaio 5 foi o ponto de temperatura mais baixa

do planejamento, podemos inferir que ela ocorreu em todos os ensaios. Entretanto, nos outros ensaios a hidrólise é menos evidente, pois parte desses ácidos graxos foi retirada e recolhida no destilado. Apesar da reação de hidrólise, os balanços de massa de acidez não foram muito afetados, porque apesar de a acidez formada ser significativa, quando comparada em valores relativos, este valor se torna muito baixo. Por outro lado, vale destacar que além do experimento de menor temperatura (Ensaio 5), no qual a própria acidez do óleo aumentou, os experimentos com maior desvio negativo no balanço de massa do ácido (Tabela 5.5) foram os de maior temperatura ($+\alpha$, Ensaio 6) ou de temperatura e vazão de vapor altas ($+1,+1$, Ensaio 4). Um desvio negativo maior, com carga final de acidez maior que a inicial pode indicar uma maior importância da hidrólise, o que parece compatível com as temperaturas e vazões de vapor usadas nestes experimentos.

O teor de água em todas as amostras retiradas após 60 minutos foi 0,010 %. Note que, mesmo os Ensaios 2 e 9, que tinha respectivamente 0,020 % e 0,030 % após 30 minutos, atingiram esse valor. É interessante ressaltar que o vapor era injetado no óleo durante todo o processo, e que, dessa forma, as amostras de 60 minutos tiveram mais contato com água. Ainda assim, o teor de água não aumentou.

Após os 60 minutos de *stripping*, o equipamento foi desligado e desmontado. Dessa forma, foi possível a recuperação do destilado. Como observado na Figura 5.7, o destilado pode ser separado em oleoso e aquoso. Quando essa separação é bem realizada, o destilado aquoso é formado quase que integralmente por água, e a fase oleosa por matéria graxa. Entretanto, nem sempre isto é possível, pois alguns tipos de ácidos graxos são sólidos a temperatura ambiente, prejudicando a separação. Observe pela Figura 5.7 que o destilado oleoso obtido do óleo de buriti é pastoso. A parte aquosa do destilado é proveniente da condensação do vapor de arraste, portanto, quanto mais vapor de arraste é injetado, maior será esta fase, como observado na Tabela 5.10. Já a fase oleosa é proveniente da volatilização de matéria graxa, e, a utilização de

temperaturas mais altas, e maior agente de arraste, aumentam a massa de destilado oleoso obtida.

Com os resultados das análises de acidez realizadas nas amostras retiradas após 60 minutos de injeção de vapor, foi possível a análise estatística no *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA).



Figura 5.7. Separação das fases aquosa e oleosa

Os coeficientes de regressão foram obtidos a 95 % de intervalo de confiança. Assim, foram significativos o termo linear e quadrático da temperatura, o linear do vapor e a interação entre as duas variáveis. Note que estes foram os mesmos termos significativos para o planejamento de 30 minutos.

Os termos não significativos foram incorporados ao resíduo para o cálculo da ANOVA apresentada na Tabela 5.7. O F calculado para regressão (116,52) é muitas vezes superior ao F tabelado (4,53), e, portanto é significativo. O R^2 de 0,99 pode ser considerado muito bom. Pode-se concluir que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

O desvio médio relativo entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo foi de 9,6 %, e foi possível a obtenção de um modelo com as variáveis codificadas (equação 5.2). As duas variáveis, assim como a interação entre elas, apresentaram efeito negativo, ou seja, ao aumentar a temperatura e/ou a vazão de

vapor, a acidez do óleo diminui. A Tabela 5.11 apresenta os valores obtidos pelo modelo para cada ensaio do planejamento fatorial.

$$\% \text{ acidez (60 minutos)} = 2,29 - 1,07 \cdot X_1 - 0,32 \cdot X_2 - 0,28 \cdot X_1^2 - 0,26 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (5.2)$$

onde X_1 corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$, e X_2 corresponde à variável codificada da vazão de vapor, definida para $-1,41 \leq X_2 \leq 1,41$.

Tabela 5.11 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X_1	X_2	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp. ^a	Pred. ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	3,0	3,1	1,6
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1,4	1,4	0,8
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	2,9	3,0	3,2
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	0,3	0,4	17,3
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	3,4	3,2	6,0
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	0,3	0,1	50,7
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	2,9	2,7	7,9
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	2,0	1,9	3,0
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,2	2,3	4,4
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,2	2,3	5,7
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,4	2,3	4,8
Média							9,6

^a Valores expressos em % de ácido oléico; ^b $DR = 100 \cdot ((exp - pred) / exp)$

Novamente, o desvio relativo mais alto ocorreu no Ensaio 6 (50,7 %). Neste planejamento, com a maior redução da acidez, o desvio relativo do Ensaio 4 (17,3 %) se tornou mais importante. Nos dois casos, quando é analisado em valores absolutos, o desvio pode ser considerado satisfatório (0,2 e 0,1 %, respectivamente).

A Figura 5.8 apresenta as curvas de contorno e a superfície de resposta para a equação 5.2. A curva apresenta caráter não linear para a variável independente temperatura. Pode-se notar que a acidez tende a ser mais baixa

com a utilização de maiores temperaturas e maiores vazões de vapor. Note que a região com acidez acima de 3,0 % é menor quando são utilizados 60 minutos de *stripping* que quando comparada a região apresentada pelo modelo de 30 minutos, ficando evidente a importância do tempo para a completa desacidificação.

Os dois ensaios que utilizaram temperaturas mais elevadas foram eficientes na remoção da acidez, atingindo os valores estipulados pela Legislação Brasileira (0,3 % expressos em ácido oléico, ANVISA, 2005).

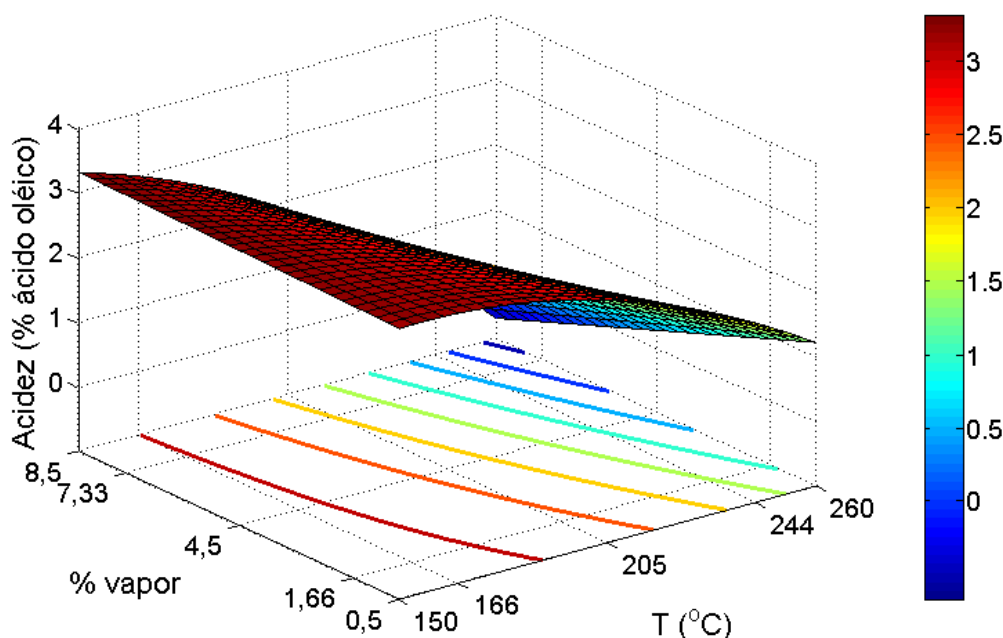


Figura 5.8. Superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta acidez após 30 minutos de *stripping*

5.2.3 Perda de Óleo Neutro (PON)

A Tabela 5.10 apresenta os valores obtidos experimentalmente para PON (%m/m). O Ensaio 6 (+ α) apresentou a maior perda de óleo neutro (5,28 %), seguidos dos Ensaios 2 e 4, que utilizaram 244 °C, com 1,84 e 1,33 %, respectivamente. Este resultado já era esperado, uma vez que está diretamente relacionado ao uso de altas temperaturas (DE GREYT e KELLENS, 2005). Outros

2 fatores que aumentam a perda de óleo neutro é a utilização de grandes quantidades de agente de arraste e baixas pressões (DE GREYT e KELLENS, 2005). Portanto, quando utilizadas as mesmas pressões, o emprego de maiores quantidades de agente de arraste acarretaria em maiores perdas de óleo neutro. Entretanto, no equipamento utilizado, não é possível fixar o valor da pressão, que oscila de acordo com as condições do experimento. Como observado na Tabela 5.4 (item 5.2), o Ensaio 2 foi realizado utilizando pressão absoluta média de 3 mmHg dentro do vaso de reação, enquanto durante o Ensaio 4 de 6 mmHg. Esta diferença de pressão explica as maiores perdas ocorrida no Ensaio 2.

Nos outros ensaios, de uma forma geral são observados valores absolutos muito baixos. Portanto, nas condições estudadas, a PON pode ser considerada satisfatória.

5.2.4 Carotenos

5.2.4.1 Análise de Carotenóides Totais por Espectrofotometria

A análise de quantificação por espectrofotometria UV/Visível pelo método de PORIM (1990) foi realizada para os Ensaios 4 e 6, e estão apresentados na Tabela 5.12. Como observado, após o processamento do óleo de buriti, a quantificação do teor de carotenóides totais por este método não foi possível, pois nessas amostras, o valor de absorbância apresentou valores negativos. Este resultado é inconsistente uma vez que, no início das análises o equipamento é “zerado” com o solvente utilizado, nesse caso hexano. Portanto, uma solução com total ausência de carotenos deveria apresentar valor igual à zero.

Tabela 5.12 Valores de absorbância a 455nm para as amostras após o processamento nas condições dos Ensaios 4 e 6

	Ensaio 4		Ensaio 6	
	30 minutos	60 minutos	30 minutos	60 minutos
Absorbância	-0,376±0,020	-0,426±0,023	-0,336±0,072	-0,356±0,012

Este resultado ocorre devido à mudança da composição do óleo. Antes do processamento, a coloração do óleo de Buriti é devido à presença de carotenóides, principalmente o β -caroteno. Isto é confirmado pelo espectro da mistura de óleos utilizada para os experimentos, mostrado na Figura 5.9, com absorção máxima na faixa de 450 nm. Este resultado é similar ao encontrado para o β -caroteno, que possui absorção máxima em 450 nm, e “ombro” na faixa de 470 nm (BRITTON et al., 2004).

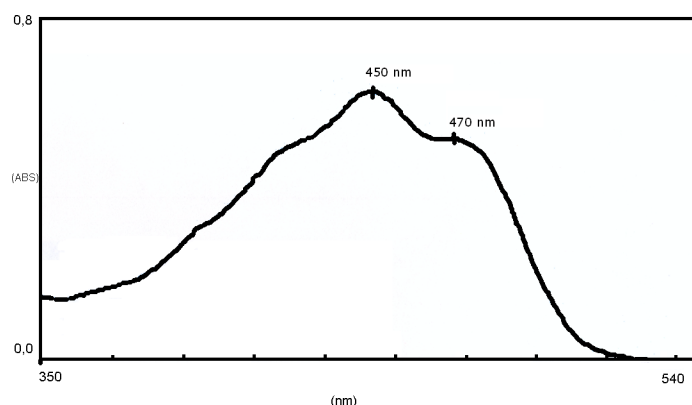


Figura 5.9. Espectro de absorção da mistura de óleo de buriti

Quando é analisado o espectro das amostras que permaneceram em altas temperaturas, nota-se que este perde o seu perfil característico (Figura 5.10). Portanto, o principal composto da amostra deixa de ser o β -caroteno, devido à sua oxidação. A Figura 5.11 apresenta uma foto que mostra a coloração do óleo ao final do experimento.

Este resultado não permite nenhuma conclusão sobre a concentração remanescente de carotenos. Neste caso, é necessária a utilização de uma técnica mais específica, que possa quantificar apenas os carotenóides desejados. Neste trabalho, foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para separar e quantificar os carotenóides, a qual será discutida mais detalhadamente a seguir.

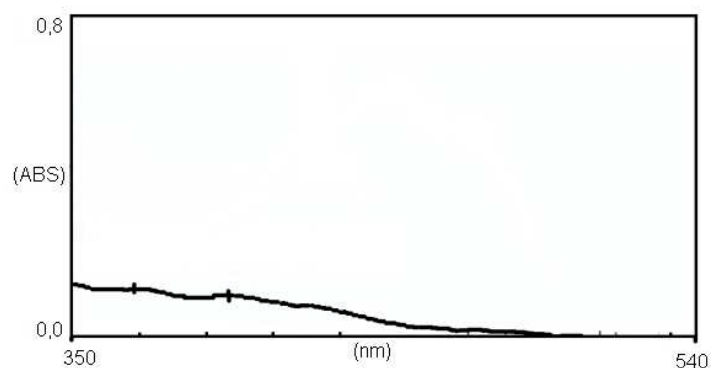


Figura 5.10. Espectro de absorção da mistura de óleo de buriti após 60 minutos de *stripping* nas condições do Ensaio 4



Figura 5.11. Óleo obtido ao final do Experimento 4

5.2.4.2 Análise de Carotenos por HPLC

Com a impossibilidade de realizar as análises de carotenóides totais por espectrofotometria UV/Visível, foi necessário recorrer a uma técnica mais específica de quantificação. Esta análise foi realizada juntamente com as análises de tocoferóis por HPLC, sem a necessidade de preparar ou injetar duas amostras. Esta análise concomitante foi possível devido à utilização do Detector de Arranjo de Diodos, que permite a identificação em vários comprimentos de onda.

A Figura 5.12 apresenta os cromatogramas a 455 nm do óleo obtidos no Ensaio 4, que apresentou uma das maiores degradações de carotenos. Observa-se um pouco de impureza junto ao pico do β -caroteno, provavelmente os seus produtos de degradação. Entretanto, os picos apresentam boa resolução, permitindo a quantificação. A Figura 5.13 apresenta um cromatograma a 455 nm obtido da amostra do Ensaio 11 (205 °C), sem impurezas junto ao pico do β -caroteno. Portanto, as impurezas só ocorrem em amostras submetidas a temperaturas acima de 244 °C, e provavelmente estão associadas à produtos de degradação do β -caroteno.

Note que mesmo após o processamento ainda resta β -caroteno, só que em concentrações bem menores que no óleo inicial, mas ainda possíveis de identificar por HPLC. Portanto, as análises de carotenos foram determinadas por esta técnica em todos os ensaios. As concentrações obtidas serão apresentadas a seguir (item 5.2.4.3).

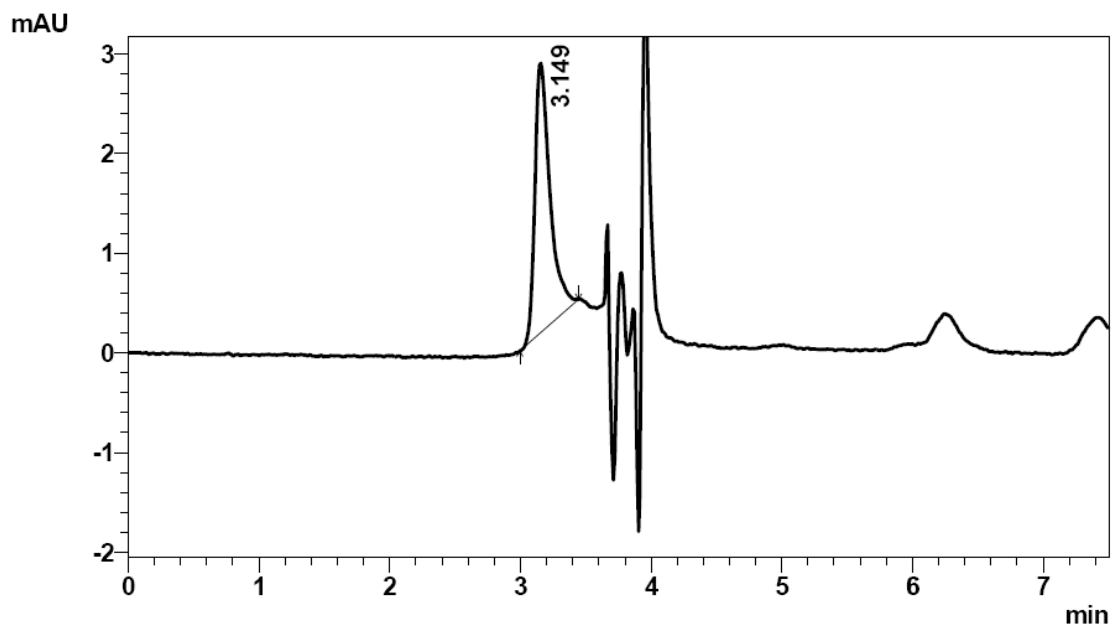


Figura 5.12. Cromatograma do óleo obtido após Ensaio 4 (455 nm)

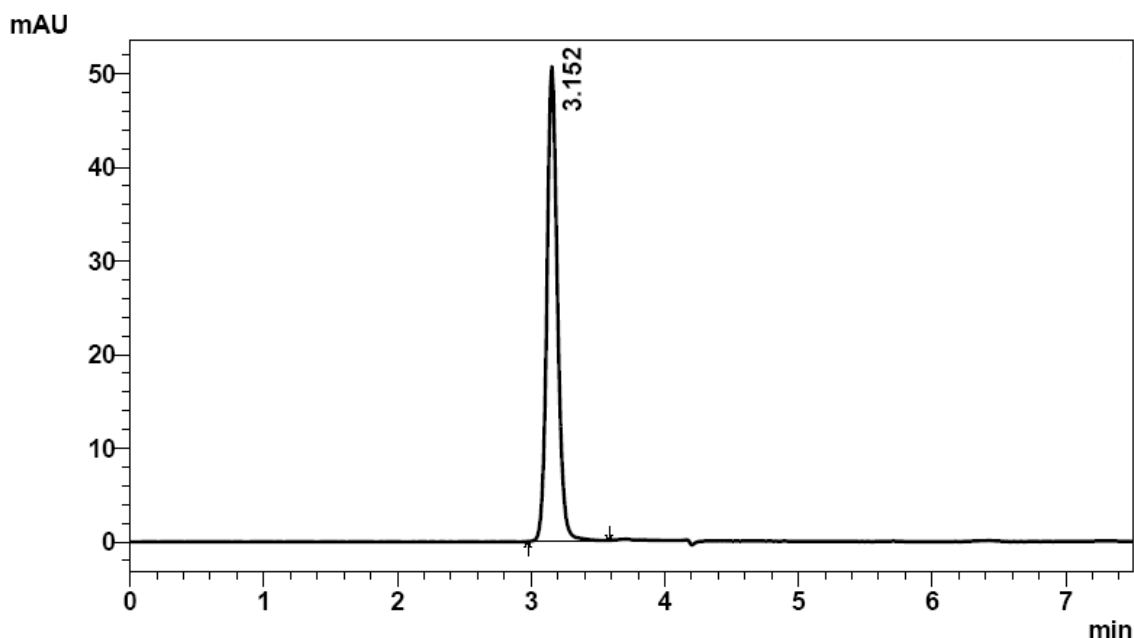


Figura 5.13. Cromatograma do óleo obtido após Ensaio 11 (455 nm)

5.2.4.3 Degradação nas amostras de 30 minutos

Na Tabela 5.13 estão apresentados os resultados para a degradação de carotenos após 30 minutos de *stripping*. A degradação foi obtida pela diferença entre o teor de carotenos no óleo inicial (900 mg/kg, obtido por HPLC) e o restante no óleo após o processamento. O teor residual de caroteno no óleo está apresentado no Apêndice I.

As condições do Ensaio 6 resultaram na maior degradação de carotenos. Este resultado era esperado, pois a degradação de carotenos está diretamente relacionada com a utilização de temperaturas elevadas (TAKAHASHI et al., 2001). Os Ensaios 2 e 4, que foram realizadas a 244 °C, também apresentaram alta taxa de degradação, respectivamente 896 e 894 mg/kg. Estes valores podem ser considerados muito próximos, mostrando que a quantidade de agente de arraste não interfere na reação de oxidação dos carotenos. O mesmo ocorre com os Ensaios 1 e 3, realizados a 166 °C.

Com os resultados das análises de carotenos realizadas nas amostras retiradas após 30 minutos de injeção de vapor, foi possível a análise estatística no

software Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA) (Tabela 5.7).

Tabela 5.13 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para degradação de β -caroteno após 30 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp. ^{a,b}	Pred. ^{a,b}	DR ^c
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	351±20,6	373	6,1
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	896±0,2	919	2,6
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	326±19,5	373	14,3
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	894±0,0	919	2,9
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	138±80,9	102	26,2
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	897±0,2	874	2,5
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	839±1,1	804	4,1
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	776±1,1	804	3,6
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	824±1,1	8040	2,4
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	836±1,8	8040	3,8
Média							6,9

^a Diferença entre o teor de carotenos do óleo inicial e o restante no óleo após processamento; ^b Resultados expressos em mg/kg (ppm), ^c $DR = 100 \cdot ((exp - pred) / exp)$

Os coeficientes de regressão foram obtidos a 95% de intervalo de confiança. Apenas os termos referentes à temperatura foram significativos. O desvio médio relativo entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo foi de 6,86 %, e foi possível a obtenção de um modelo com as variáveis codificadas (equação 5.3). A temperatura apresentou efeito positivo sobre a variável, ou seja, ao aumentar a temperatura, aumentou a degradação de carotenos. A Tabela 5.13 apresenta os valores obtidos pelo modelo para cada ensaio do planejamento fatorial.

$$\text{degradação de caroteno (30 minutos) (mg/kg)} = 804 + 273 \cdot X_1 - 158 \cdot X_1^2 \quad (5.3)$$

onde X₁ corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$.

A Figura 5.14 apresenta o gráfico obtido a partir da equação 5.3. A curva apresenta caráter não linear para a variável independente temperatura. Temperaturas mais elevadas ocasionaram maior degradação de carotenos. Note que pelo modelo obtido a degradação no ponto +1 supera a obtida no ponto $+\alpha$, contradizendo os resultados experimentais. Note também que nos Ensaios 2 e 4, a degradação predita pelo modelo é superior ao teor inicial de carotenos, o que resultaria em um resultado negativo em seu teor final. Este erro se deve a utilização de um modelo quadrático para a temperatura, o qual apresenta o ponto de máximo em 244 °C. Experimentalmente, se observa que a partir desta temperatura a degradação de carotenóides permaneceu aproximadamente constante. Entretanto, essa pequena diferença não invalida o modelo, pois resulta em erros muito pequenos. Observa-se que a injeção de vapor não influenciou na degradação de carotenos.

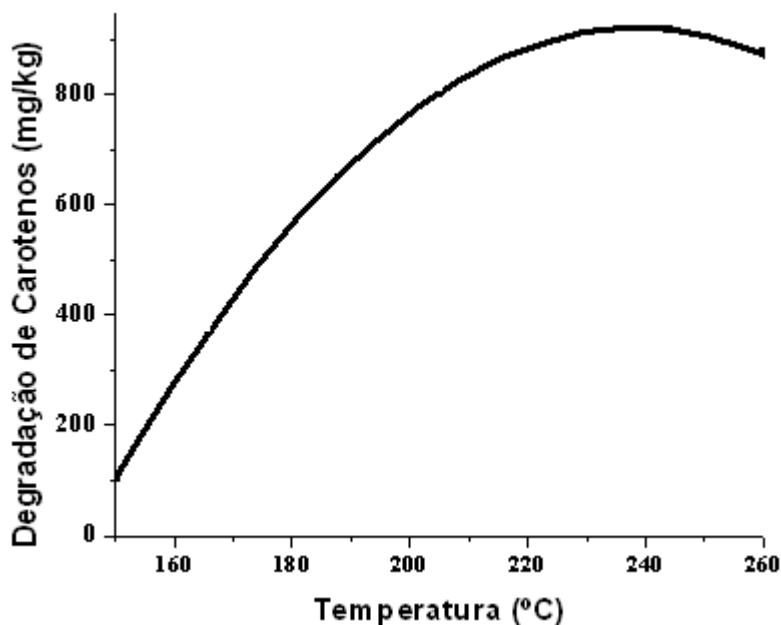


Figura 5.14. Degradação de β -carotenos nas amostras submetidas a 30 minutos de *stripping*

5.2.4.4 Degradação nas amostras de 60 minutos

Na Tabela 5.14 estão apresentados os resultados para a degradação de carotenos após 60 minutos de *stripping*. A degradação foi obtida pela diferença

entre o teor de carotenos no óleo inicial (900 mg/kg, obtido por HPLC) e o restante no óleo após o processamento.

As condições do Ensaio 6 resultaram na maior degradação de carotenos (889 mg/kg), sendo quase completamente degradados. Note que este foi o único ensaio em que a acidez desejada foi atingida (ver Tabela 5.10). Portanto, para a remoção satisfatória da acidez, ocorre praticamente a completa degradação dos carotenos. Os Ensaios 2 e 4 obtiveram valores iguais: 897 mg/kg, evidenciando que apenas a temperatura influencia na degradação. O mesmo ocorre para os Ensaios 1 e 3.

Tabela 5.14 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a degradação de β -caroteno após 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	Ensaio	Exp. ^{a,b}	Pred. ^{a,b}	DR ^c
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	402±24,0	465	15,5
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	897±0,1	932	3,8
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	428±5,9	465	8,6
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	897±0,2	932	3,9
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	260±12,8	208	20,2
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	899±0,1	868	3,5
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	886±0,3	858	3,1
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	862±0,7	858	0,4
9	0	0,000	206	8,5 (0,9917)	868±1,9	858	1,1
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	881±0,3	858	2,5
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	879±0,4	858	2,3
Média							5,9

^a Diferença entre o teor de carotenos do óleo inicial e o restante no óleo após processamento; ^b Resultados expressos em mg/kg (ppm),

^c $DR = 100 \cdot ((exp - pred) / exp)$

Com os resultados das análises de carotenos realizadas nas amostras retiradas após 60 minutos de injeção de vapor, foi possível a análise estatística no *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA) (Tabela 5.7).

Os coeficientes de regressão foram obtidos a 95 % de intervalo de confiança. Apenas os termos referentes à temperatura foram significativos. O desvio médio relativo entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo foi

de 5,9 %, e foi possível a obtenção de um modelo com as variáveis codificadas (equação 5.4). A temperatura apresentou efeito positivo sobre a variável, ou seja, ao aumentar a temperatura, aumentou a degradação de carotenos. A Tabela 5.14 apresenta os valores obtidos pelo modelo para cada ensaio do planejamento fatorial.

$$\text{degradação de caroteno (60minutos) (mg/kg)} = 858 + 233 \cdot X_1 - 160 \cdot X_1^2 \quad (5.4)$$

onde X_1 corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$.

A Figura 5.15 apresenta o gráfico obtido a partir equação 5.4. A curva apresenta caráter não linear para a variável independente temperatura. Temperaturas mais elevadas ocasionaram maior degradação de carotenos.

O mesmo comportamento obtido nas amostras de 30 minutos é verificado. Pelo modelo, a degradação obtida no ponto +1 é maior que a obtida no $+\alpha$. Observa-se também que a degradação predita para os Ensaios 2 e 4 é superior ao teor inicial de carotenos. Este efeito é mais evidente nas amostras de 60 minutos que nas de 30. A diferença obtida entre o predito para o ponto +1 e o $+\alpha$ é de 64 mg/kg, enquanto experimentalmente esses valores são aproximadamente constantes. A quantidade de vapor de arraste não influenciou na degradação de carotenos.

Também foi realizada a análise estatística considerando como resposta teor residual de carotenóides nas amostras de 30 e 60 minutos. Os resultados obtidos foram similares, e confirmam os obtidos para o modelo de degradação. Os mesmos termos foram significativos: o linear e quadrático referentes à temperatura. Neste caso, a temperatura tem efeito negativo sobre a variável, isto é, o aumento da temperatura diminui o teor residual de carotenos. Estes resultados estão apresentados no Apêndice I.

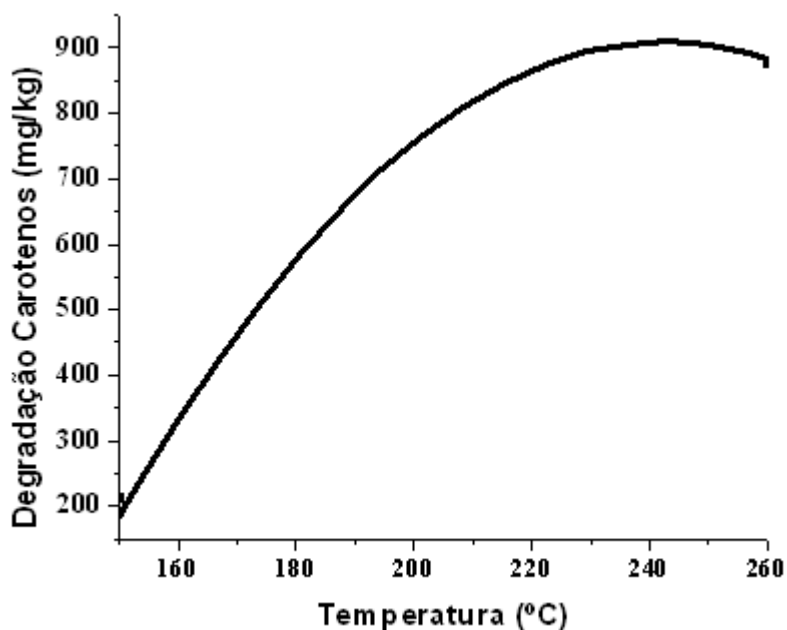


Figura 5.15. Degradação de β -carotenos nas amostras submetidas a 60 minutos de *stripping*

5.2.5 Tocoferóis

5.2.5.1 Teor de tocoferóis após 30 minutos

Na Tabela 5.15 estão apresentados os resultados para o teor de tocoferóis após 30 minutos de *stripping*. Os resultados expressos como tocoferóis totais foram obtidos a partir da soma de cada fração. Na Figura 5.16 está mostrado um cromatograma típico dessa análise.

Em todos os Ensaio foram obtidas todas as classes de tocoferóis, entretanto, em nenhum deles foi possível a identificação de tocotrienóis. O α -tocoferol foi a classe mais importante, seguido do β -, δ - e γ .

Tabela 5.15 Planejamento Fatorial – Tocoferóis totais e frações nas amostras submetidas a 30 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais						
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Alfa ^a	Beta ^a	Gama ^a	Delta ^a	Totais ^a
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	753±22	606±21	255±27	270±22	1884±91
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	755±9	492±14	50 ±1	72±33	1368±38
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	624±27	573±26	220±15	279±63	1696±121
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	816±13	245±4	54±1	118±126	1537±29
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	538±12	601±3	223±13	247±9	1608±31
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	784±20	509±10	47±2	109±5	1450±27
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	788±5	569±4	205±5	220±2	1782±6
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	779±5	579±14	229±7	240±5	1826±23
9	0	0	205	4,5 (0,5250)					
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	865±11	617±8	205±9	217±9	1904±37
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	769±5	563±4	204±13	220±12	1756±14

^a Resultados expressos em mg/kgTabela 5.16 Planejamento Fatorial – Tocoferóis totais e frações nas amostras submetidas a 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais						
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Alfa ^a	Beta ^a	Gama ^a	Delta ^a	Totais ^a
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	773±19	584±8	213±15	241±11	1811±42
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	750±13	474±4	44±2	98±4	1366±17
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	707±12	577±4	229±3	253±3	1766±16
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	805±14	523±15	52±2	115±12	1496±42
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	528±10	536±13	196±5	222±12	1483±32
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	667±10	390±15	35±1	74±4	1167±28
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	778±22	558±18	209±12	218±8	1763±60
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	757±11	551±7	205±3	207±2	1721±17
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	784±16	546±11	131±4	179±8	1641±23
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	783±8	533±6	128±3	167±9	1611±6
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	710±13	487±7	130±3	165±5	1493±178

^a Resultados expressos em mg/kg

É importante ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos anteriores que reportaram as concentrações de cada classe de tocoferol no óleo de Buriti.

O Ensaio 10 obteve as maiores concentrações. A menor concentração foi obtida no Ensaio 2, que foi realizado a 244 °C e 1,66 % de vazão de vapor.

Observe que, em alguns ensaios, o teor de tocoferol total após o processo é muito superior ao encontrado no óleo inicial (1517 mg/kg). Mesmo considerando que todos os ácidos graxos foram volatilizados, e que os tocoferóis permaneceram no óleo, esta concentração chegaria a no máximo 1564 mg/kg. Note por exemplo, que o teor após 60 minutos de *stripping* nas condições do Ensaio 1 é 1811 mg/kg. É possível que algum composto de oxidação formado durante o processo de desacidificação esteja interferindo na análise, aumentando os valores encontrados.

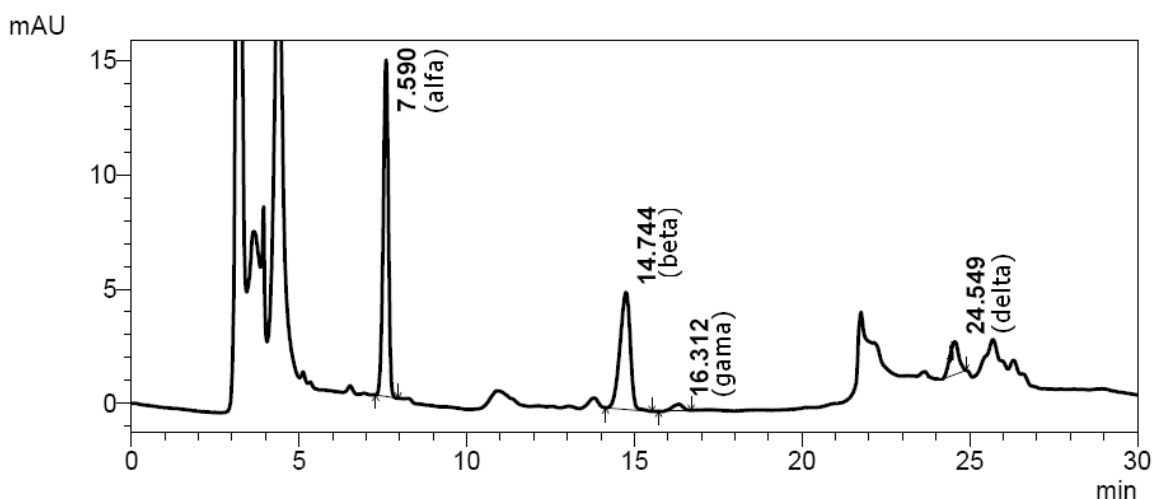


Figura 5.16. Cromatograma típico de tocoferóis obtido por HPLC e DAD (292 nm), para amostra de 30 minutos do ensaio 11. As indicações alfa, beta, gama e delta correspondem, respectivamente, a: α -, β -, γ - e δ -tocoferol.

Note que as maiores diferenças ocorrem na fração γ -, que está presente na concentração de 50 mg/kg no óleo inicial. Esses valores chegam a ser cinco vezes superiores no óleo após o processamento. O mesmo ocorre com a fração δ -, cuja concentração no óleo inicial é de 136 mg/kg, e que após o processamento esse

valor chega a duplicar. De fato, o *software LC Solutions* utilizado nessas análises não foi capaz de calcular as purezas dos picos referentes às frações γ - e δ -. Em função desses resultados que sugerem alguma dificuldade na determinação dos tocoferóis após o processamento, decidiu-se por analisar os resultados com base nas frações α - e β -. Deve-se considerar que estas são as principais frações do ponto de vista quantitativo e que no caso dessas análises, os cromatogramas não apresentam problemas.

Com os resultados das análises das frações α - e β - realizadas nas amostras retiradas após 30 minutos de injeção de vapor, foi possível o cálculo da ANOVA pelo *software Statistica®* (Tabela 5.8). O R^2 (0,68) foi muito baixo, e portanto, não foi possível a obtenção de um modelo com esses dados.

A Tabela 5.17 mostra os resultados obtidos experimentalmente e a perda de tocoferóis ocorrida em cada ensaio (diferença entre o inicial e o final). Note que em todos os casos, as perdas foram muito baixas. Fica evidente, que nas condições operacionais estudadas, as variáveis temperatura e vazão de vapor não interferem no teor final de tocoferóis.

Tabela 5.17 Teor residual e perda (%) de α - e β -tocoferol nas amostras submetidas a 30 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados	
Ensaio	X_1	X_2	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp. ^a	Perda ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	1359±51	-4,3
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1247±6	4,2
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	1197±65	8,6
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1365±20	-4,7
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	1138±14	14,2
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	1293±37	0,5
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	1357±3	-4,2
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	1358±24	-4,3
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	--- ^c	--- ^c
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	1483±23	-2,4
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	1333±10	-0,5
						-4,34

^a Resultados expressos em mg/kg; ^b $Perda = 100 \cdot \frac{(\text{inicial} - \text{final})}{\text{inicial}}$; ^c não foi possível retirar amostra

Em alguns ensaios determinou-se um pequeno aumento na concentração final de α - e β -tocoferóis. Entretanto, esta diferença é muito pequena, e pode ser explicada pelos desvios. A exceção é o Ensaio 10, no qual teor final de tocoferóis foi muito superior ao inicial, mesmo quando são considerados os desvios. Vale ressaltar que este ensaio corresponde a um ponto central, e que foi realizado nas mesmas condições que o Ensaio 11, que obteve valores dentro da faixa esperada.

Note que o valor mais baixo foi obtido durante o Ensaio 5, que utilizou as condições mais brandas. Como discutido anteriormente, neste ensaio não ocorreu volatilização dos compostos graxos. Portanto, uma possível explicação para este fato é o consumo dos tocoferóis devido à sua ação antioxidante, na presença de maior acidez graxa.

5.2.5.2 Teor de tocoferóis após 60 minutos

Na Tabela 5.16 estão apresentados os resultados para o teor de tocoferóis após 60 minutos de *stripping*. Os resultados expressos como tocoferóis totais foram obtidos a partir da soma de cada fração. Observe que, assim como nas amostras de 30 minutos, os valores de tocoferóis totais superam os encontrados no óleo inicial. Portanto, novamente serão consideradas apenas as frações α - e β - (Tabela 5.18).

Com os resultados experimentais apresentados na Tabela 5.18 foi possível a realização da ANOVA (Tabela 5.8). O R^2 (0,51) foi muito baixo e, portanto, as variáveis estudadas não explicam as variações ocorridas nas respostas. De fato, as perdas apresentadas foram muito baixas, em média 4,4 %. Pode-se concluir dessa forma, que nas condições operacionais estudadas a perda de tocoferóis é muito pequena.

Os Ensaios 5 e 6, correspondentes a temperatura mais baixa e mais elevada, respectivamente, apresentaram as maiores perdas. Portanto, é possível que existam duas causas que expliquem as perdas de tocoferóis. No caso das temperaturas elevadas, essas perdas ocorrem por volatilização. A mesma hipótese levantada no item anterior pode explicar as grandes perdas na

temperatura mais baixa. Os compostos de oxidação não são volatilizados, favorecendo as reações de oxidação no óleo no interior do reator. Dessa forma, os tocoferóis são perdidos devido a sua ação antioxidante.

Tabela 5.18 Teor residual e perda de α - e β -tocoferol nas amostras submetidas a 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados	
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp. ^a	Perda ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	1357±42	-4,2
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1224±19	6,2
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	1284±11	1,3
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1329±35	-2,2
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	1064±29	22,1
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	1058±31	22,9
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	1336±49	-2,7
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	1308±22	-0,6
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	1330±33	-2,3
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	1316±15	-1,2
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	1197±24	8,6
						4,4

^a Resultados expressos em mg/kg; ^b $Perda = 100 \cdot \frac{(\text{inicial} - \text{final})}{\text{inicial}}$; ^c não foi possível retirar amostra

Também é interessante observar que o teor de tocoferol após 30 minutos é muito superior ao encontrado após 60 minutos, na amostra do Ensaio 10, evidenciando algum erro analítico nessa análise deve ter ocorrido para a amostra do Ensaio de 30 minutos.

5.2.5.3 Teor de tocoferóis no destilado

A Figura 5.17 apresenta um cromatograma obtido pela análise de tocoferóis de uma amostra de destilado oleoso. Observa-se que para esta amostra os picos não apresentam boa resolução. Isto se deve provavelmente à concentração de voláteis nesta fase. Durante o processo de destilação, são retirados do óleo todos os compostos voláteis: acidez livre, tocoferóis, produtos de oxidação como aldeídos e cetonas, compostos aromáticos. É bom ressaltar que a metodologia analítica foi desenvolvida para análise de óleo e para isso ela foi eficiente.

Os compostos aromáticos apresentam faixa de absorção máxima em 254 nm (SKOOG, 1985). Observa-se na Figura 5.18 que, quando analisados nesta faixa, os picos apresentam boa resolução. De fato, em todos os ensaios foi observada qualitativamente a completa desodorização do óleo, com a concentração de aroma no destilado.

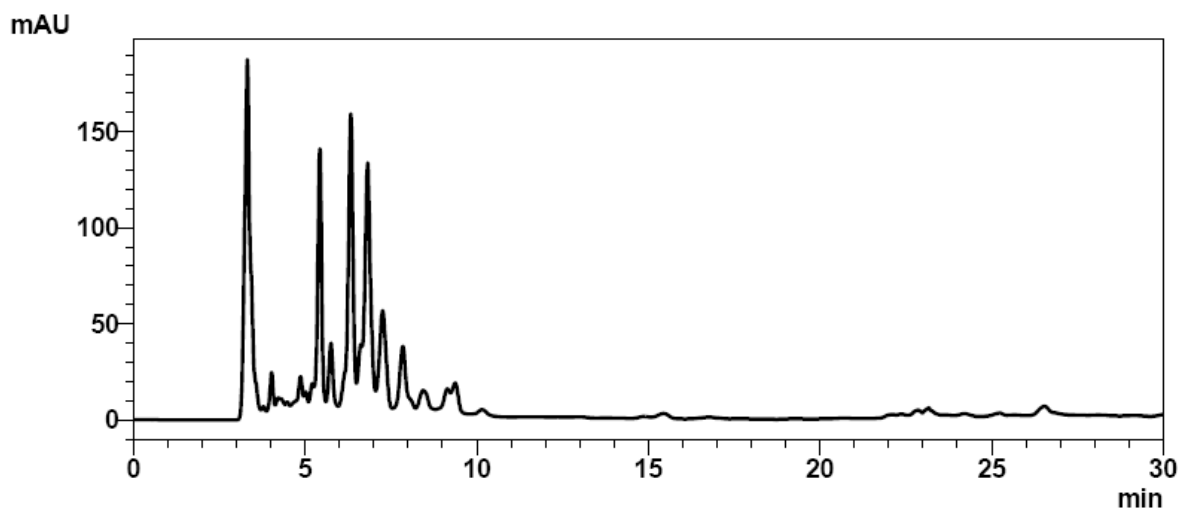


Figura 5.17. Cromatograma da amostra oleosa do Ensaio 10, obtido por DAD (292 nm)

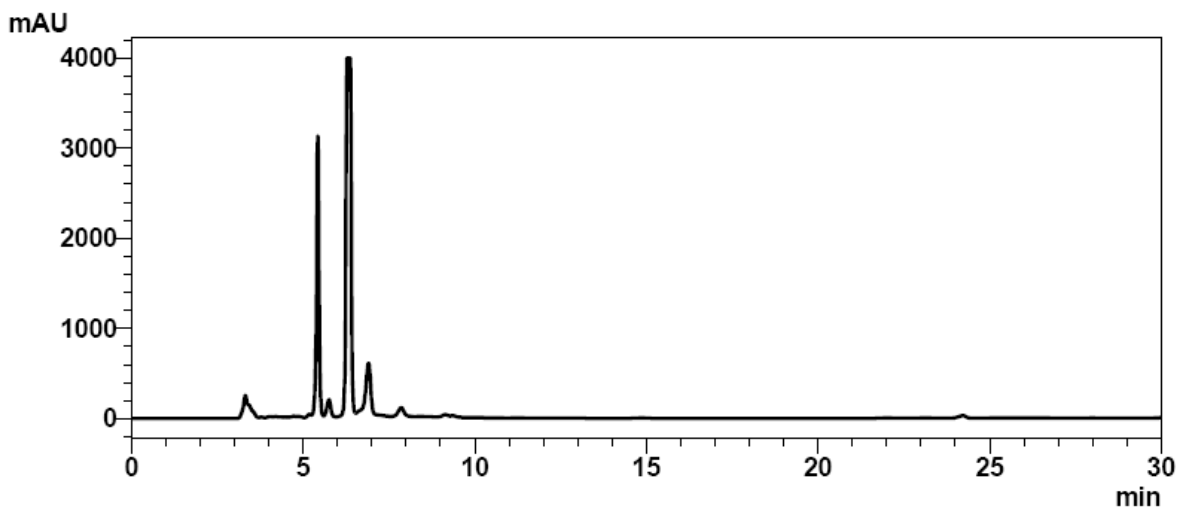


Figura 5.18. Cromatograma da amostra oleosa do Ensaio 10, obtido por DAD (254 nm)

Portanto, para a análise de tocoferóis no destilado será necessária a utilização do detector de fluorescência. Este pode ser acoplado com o DAD,

conciliando as vantagens dos 2 tipos de detecção. A compra deste detector já está em andamento, e será realizada com verba concedida pela FAPESP. Todas as amostras de destilado oleoso estão guardadas para serem analisadas quando o novo detector estiver instalado e os resultados serão publicados na forma de artigo.

5.2.6 Sobreposição

Foi realizada a sobreposição das curvas de contorno de todas as respostas obtidas, sendo possível observar a região que concilia os melhores resultados para todas as respostas. Observe na Figura 5.19. que a região ótima para experimentos de 30 minutos corresponde a temperaturas acima de 240 °C até 260 °C, com injeção de 4,5 a 8,5 % de vapor. Para isso, a região abaixo de 1,0 % foi considerada de baixa acidez.

Note que a vazão de vapor influencia apenas na resposta acidez. Portanto o aumento da injeção de vapor pode reduzi-la a valores satisfatórios, sem, entretanto, aumentar a degradação de carotenos.

O mesmo comportamento é observado no caso da sobreposição das respostas de 60 minutos (Figura 5.20). Neste caso, a região de baixa acidez é maior, com temperaturas a partir de 230 a 260 °C, e vazão de vapor de 1,66 a 8,5 %. Note que, quando utilizadas temperaturas acima de 240 °C e vazão e vapor acima de 4,5 % (região de baixa acidez estipulada para 30 minutos de experimento) a acidez do óleo final fica abaixo de 1,0 %.

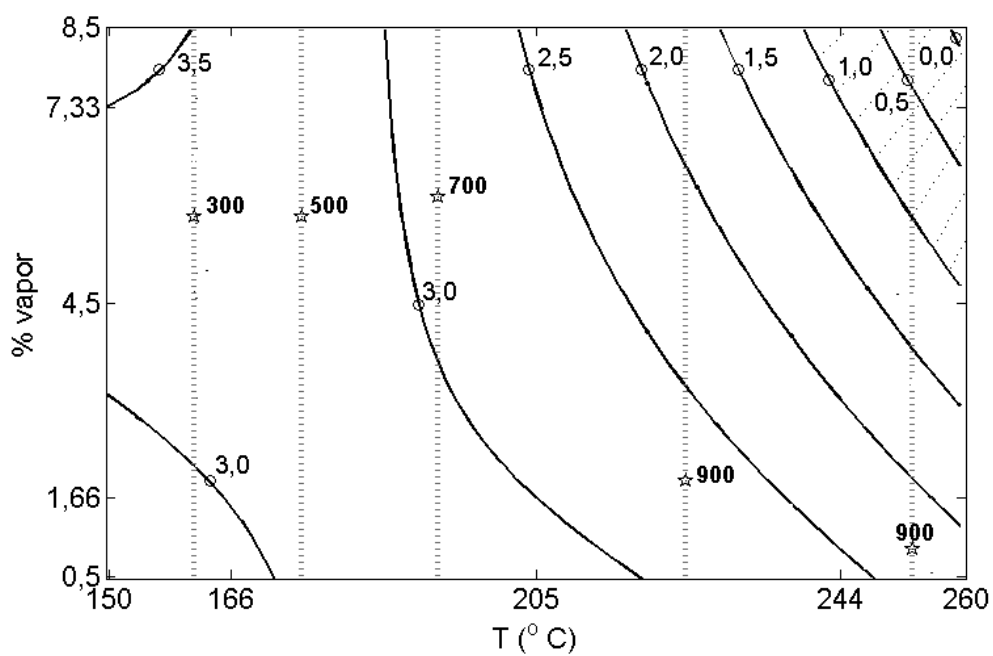


Figura 5.19. Sobreposição das curvas de contorno das respostas acidez (linha cheia) e degradação de carotenos (linha tracejada) para 30 minutos de *stripping*

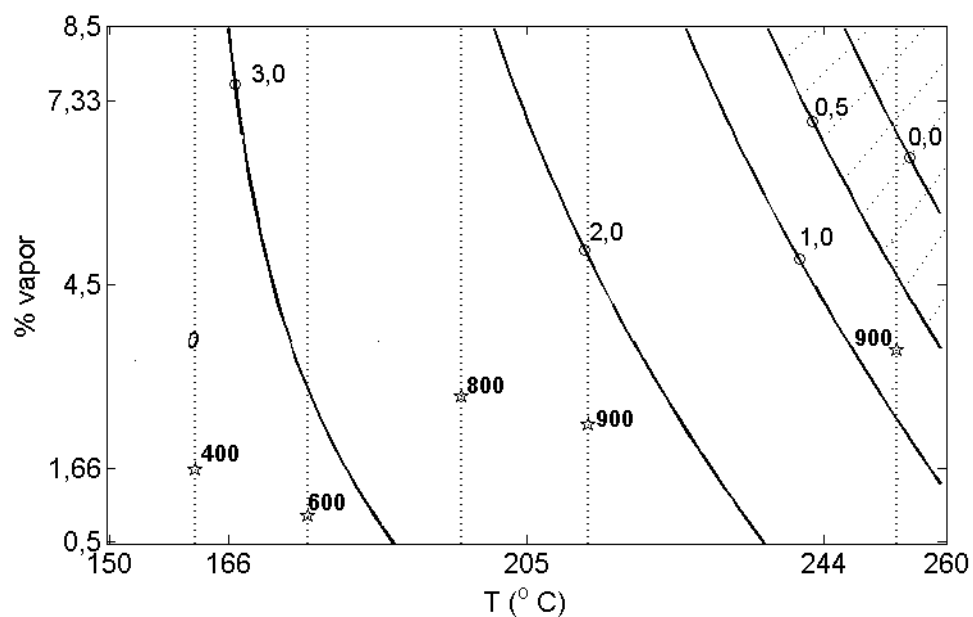


Figura 5.20. Sobreposição das curvas de contorno das respostas acidez (linha cheia) e degradação de carotenos (linha tracejada) para 60 minutos de *stripping*

5.3 Simulação

As simulações computacionais contemplaram as mesmas condições dos experimentos. Foram avaliadas a remoção de acidez, a PON e o teor de tocoferóis, e serão discutidas a seguir. O Apêndice II apresenta as frações molares dos acilgliceróis, tocoferol e caroteno utilizadas na entrada de dados.

5.3.1 Acidez

5.3.1.1 Remoção de Acidez após 30 minutos

O programa de simulação pode ser considerado adequado para prever a remoção de acidez após 30 minutos de *stripping* (Tabela 5.19). O desvio entre os valores experimentais e computacionais foram baixos, com média de 15,5 %. Os maiores desvios foram apresentados pelos Ensaios 4 e 6, que utilizaram as maiores temperaturas. Nos dois casos, a acidez experimental foi menor que a computacional, e uma discussão mais detalhada sobre este fato será apresentada a seguir.

Tabela 5.19 Dados experimentais VS computacionais para a resposta acidez nas amostras submetidas a 30 minutos de *stripping*

ACIDEZ 30 min	EXP	SIMUL	RES ^a	DR ^b
Ensaio 1	3,04	3,06	-0,02	0,8
Ensaio 2	2,61	1,98	0,63	24,3
Ensaio 3	3,10	2,97	0,13	4,2
Ensaio 4	1,02	1,73	-0,71	69,6
Ensaio 5	3,32	3,08	0,25	7,4
Ensaio 6	0,85	1,18	-0,34	39,8
Ensaio 7	3,01	3,06	-0,04	1,4
Ensaio 8	2,7	2,64	0,10	3,7
Ensaio 9	2,46	2,92	-0,46	18,6
Ensaio 10	2,73	2,74	-0,01	0,4
Ensaio 11	2,82	2,82	0,00	0,0
Média				15,5

^a RES=(exp-sim) ^b DR = 100 · ((exp- sim)/ exp)

Na Tabela 5.20 estão apresentados os dados obtidos através da simulação computacional em cada condição experimental e 30 minutos de arraste de vapor e o resultado obtido através do ajustes dos dados computacionais através do *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA). A Tabela 5.21 apresenta os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA).

Tabela 5.20 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 30 minutos de *stripping* obtida através da simulação computacional

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Sim ^a	Modelo ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	3,06	3,20	4,6
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1,98	1,96	1,2
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	2,97	2,97	0,00
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1,73	1,72	0,5
5	-1,414	0	150	4,50 (0,5250)	3,08	2,99	2,9
6	1,414	0	260	4,50(0,5250)	1,19	1,22	2,9
7	0	-1,414	205	0,50 (0,0583)	3,05	2,99	2,1
8	0	1,414	205	8,50 (0,9917)	2,64	2,66	0,8
9	0	0	205	4,50 (0,5250)	--- ^c	--- ^c	--- ^c
10	0	0	205	4,50 (0,5250)	2,74	2,83	2,9
11	0	0	205	4,50 (0,5250)	2,82	2,83	0,2
Média							1,8

^a Valores expressos em % de ácido oléico; ^b $DR = 100 \cdot ((sim - mod) / sim)$; ^c não foi retirada amostra de 30

Observe que os desvios relativos foram muito baixos para todos os Ensaios. Os coeficientes de regressão foram obtidos a 99 % de intervalo de confiança. Foram significativos o termo linear e quadrático da temperatura e o linear do vapor. No caso do modelo obtido para os dados experimentais, obteve-se adicionalmente que a interação entre as duas variáveis também foi significativa (Equação 5.5).

Tabela 5.21 Análise de Variância (ANOVA) dos Dados Computacionais das respostas acidez e tocoferol

Fonte de Variação	Acidez 30 minutos				Acidez 60 minutos				Tocoferol 30 minutos				Tocoferol 60 minutos			
	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	Fc ^d
Regressão	4,03	3	1,34	187,6	11,21	3	3,74	120,5	291,52	2	145,76	25,70	6570,45	2	3285,22	21,46
Resíduo	0,05	7	0,007		0,22	7	0,031		39,70	7	5,67		1224,62	8	153,08	
Total	4,08	10			11,43	10			331,22	9			7795,07	10		
Variação																
R ²	0,99				0,99				0,87				0,77			
DMR (%)	1,8				7,8				0,1				0,5			
F tabelado	4,35				4,35				4,74				4,46			

^a Soma dos Quadrados; ^b Graus de Liberdade; ^c Quadrado Médio; ^d F calculado

$$\% \text{acidez (SIM)}(30 \text{ min}) = 2,82 - 0,62 \cdot X_1 - 0,11 \cdot X_2 - 0,36 \cdot X_1^2 \quad (5.5)$$

onde X_1 corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$, e X_2 corresponde à variável codificada da vazão de vapor, definida para $-1,41 \leq X_2 \leq 1,41$.

Note que, a quantidade de vapor de arraste tem mais importância experimentalmente que na simulação. Este fato é evidenciado pela Figura 5.21, que apresenta a sobreposição das curvas de contorno obtidas com os dados experimentais e computacionais. Observe que a região de baixa acidez delimitada pelo modelo experimental está situada no canto superior direito da figura, enquanto a delimitada pelo computacional engloba todo o lado direito.

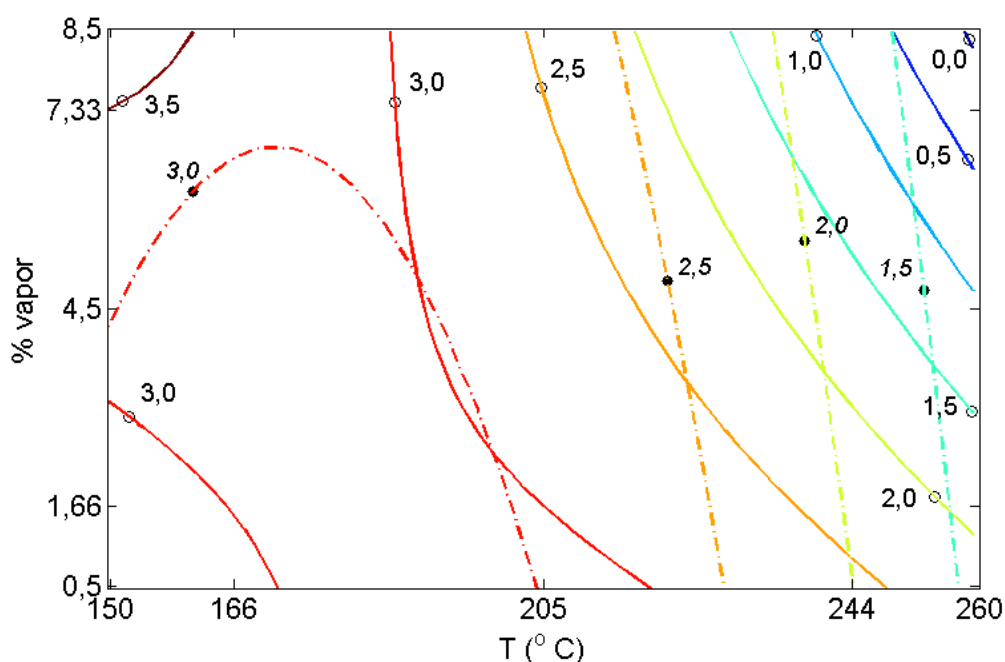


Figura 5.21. Sobreposição das curvas de contorno dos modelos experimental (linha cheia) e computacional (linha tracejada) da resposta acidez para 30 minutos de *stripping*

Sabe-se que a injeção de vapor de arraste pode influenciar de 3 formas a retiradas de ácidos graxos: aumento da volatilidade dos compostos graxos e pelo aumento do coeficiente global de transferência de massa líquido-vapor e por

arraste de gotas de líquido. Considerando que as equações de equilíbrio líquido-vapor são consideradas pelo programa e também se admite que as duas fases (líquido e vapor) alcançam o equilíbrio, os efeitos de vapor sobre o equilíbrio e o máximo de eficiência de transferência de massa estão sendo considerados. Considerando a pressão muito baixa e, portanto, a baixíssima densidade do vapor (elevadíssimo volume específico), é possível que o arraste de gotas de líquido seja elevado, aumentando as quantidades de destilado obtidas.

5.3.1.2 Remoção de Acidez após 60 minutos

Os bons resultados apresentados no item anterior são confirmados para os dados obtidos após 60 minutos de *stripping* (Tabela 5.22). O desvio entre os valores experimentais e computacionais foram relativamente baixos, com média de 19,8 %. Novamente, os maiores desvios foram apresentados pelos Ensaios 4 e 6, que utilizaram as maiores temperaturas. Nos dois casos, a acidez experimental foi menor que a computacional, e uma discussão mais detalhada sobre este fato será apresentada a seguir.

Tabela 5.22 Dados experimentais VS computacionais para a resposta acidez nas amostras submetidas a 60 minutos de *stripping*

ACIDEZ 60 min	EXP	SIMUL	RESÍDUO ^a	DR ^b
Ensaio 1	3,0	3,02	-0,01	0,3
Ensaio 2	1,4	1,22	0,21	14,5
Ensaio 3	2,9	2,83	0,10	3,4
Ensaio 4	0,3	0,46	-0,15	46,8
Ensaio 5	3,4	3,04	0,33	9,7
Ensaio 6	0,3	0,03	0,26	90,0
Ensaio 7	2,9	3,00	-0,09	3,00
Ensaio 8	2,0	2,17	-0,21	10,8
Ensaio 9	2,2	2,73	-0,54	24,6
Ensaio 10	2,2	2,38	-0,21	9,8
Ensaio 11	2,4	2,53	-0,12	5,0
Média				19,8

$$^a \text{RES} = (\text{exp} - \text{sim}) \quad ^b \text{DR} = 100 \cdot ((\text{exp} - \text{sim}) / \text{exp})$$

Na Tabela 5.23 estão apresentados os resultados obtidos através da simulação computacional em cada condição experimental e 60 minutos de arraste

de vapor e o resultado obtido através do ajustes dos dados computacionais através do *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA). A Tabela 5.21 apresenta os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA).

Tabela 5.23 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta acidez após 60 minutos de *stripping* obtida através da simulação computacional

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	Ensaio	Sim ^a	Modelo ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	3,02	3,3	9,2
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1,23	1,19	2,8
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	2,83	2,77	2,3
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	0,47	0,67	42,0
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	3,04	2,92	3,9
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	0,034	-0,051	
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	3	2,9	3,4
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	2,17	2,15	1,0
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,73	2,53	7,7
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,38	2,53	6,0
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	2,53	2,53	0,2
							7,8

^a Valores expressos em % de ácido oléico; ^b $DR = 100 \cdot ((sim - mod) / sim)$

Os dados foram obtidos a 99 % de intervalo de confiança, e apresentam desvio relativo médio muito baixo (7,8 %). O modelo obtido considerando 60 minutos de *stripping* é similar ao obtido para 30 minutos (Equação 5.6). Novamente, no modelo computacional a interação entre as 2 variáveis não foi significativa, contrariando o experimental.

$$\%acidez (SIM)(60 \text{ min}) = 2,52 - 1,05 \cdot X_1 - 0,26 \cdot X_2 - 0,54 \cdot X_1^2 \quad (5.6)$$

onde X₁ corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$.

Note na Figura 5.22 que a diferença entre as regiões experimentais e computacionais é acentuada no caso de 60 minutos de *stripping*. Como discutido

anteriormente, isto provavelmente se deve ao aumento do arraste de gotas de líquido.

A simulação computacional pode fornecer a acidez obtida a cada minuto do processo. Na Figura 5.23 e Figura 5.24 estão os perfis de acidez obtido para os Experimentos 4 e 6. Note que são apresentadas 3 curvas, pois foi considerada a incerteza da entrada de massa de destilado. Os perfis apresentados comprovam a eficiência do programa de simulação para descrever a remoção de acidez durante todo o processo. Note que estes perfis são correspondentes aos Ensaios com maior e menor desvio relativo para acidez, respectivamente, Ensaio 4 e 11. Observe que a escala de acidez do gráfico do Ensaio 11 começa em 2,3 %.

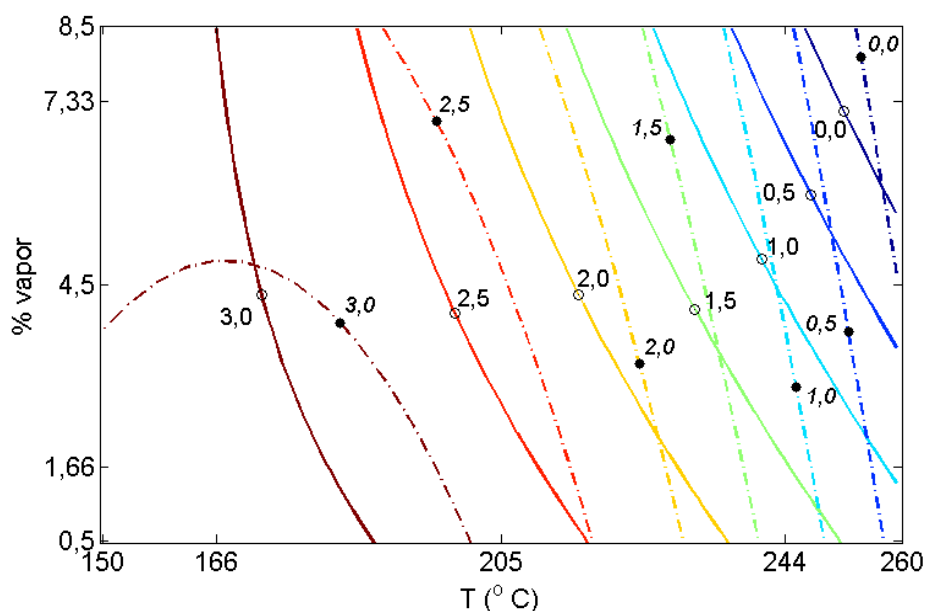


Figura 5.22. Sobreposição das curvas de contorno dos modelos experimental (linha cheia) e computacional (linha tracejada) da resposta acidez para 60 minutos de *stripping*

Observe que a acidez permanece constante durante toda a fase de aquecimento. Este resultado já era esperado, porque o programa não considera reações de hidrólises. Além disso, é considerado que toda a massa de destilado é retirada durante o *stripping*. Após o início da injeção de vapor, a curva de acidez decai de forma próxima à linear com o tempo.

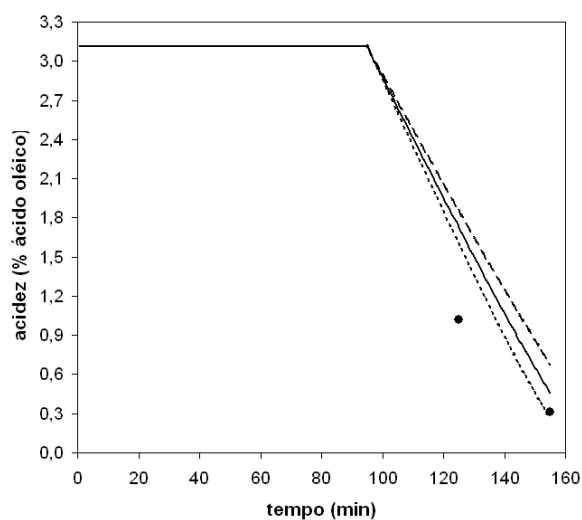


Figura 5.23. Perfil de acidez para a simulação do Ensaio 4 (os pontos pretos correspondem aos valores experimentais)

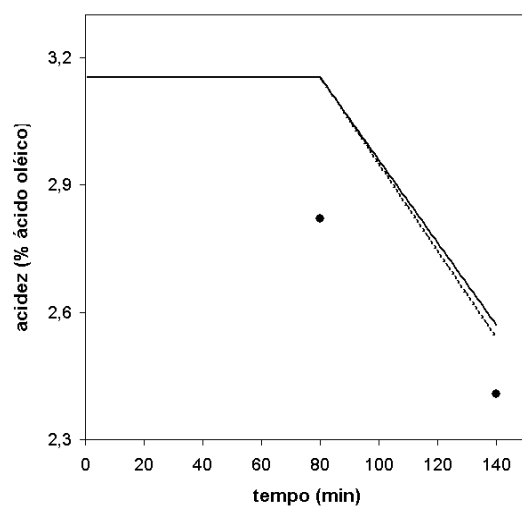


Figura 5.24. Perfil de acidez para a simulação do Ensaio 11 (os pontos pretos correspondem aos valores experimentais)

5.3.2 Perda de Óleo Neutro

O programa de simulação computacional apresentou bons resultados na predição da PON, como mostrado na Tabela 5.24. Observe que tanto os valores experimentais quanto os computacionais foram muito baixos. Por isso, os desvios foram apresentados em termos absolutos, isto é, a diferença entre o experimental

e a simulação. Se estes fossem apresentados em termos relativos os valores seriam muito altos, pois estes tendem a ser mais importante para valores pequenos.

Note que novamente o maior desvio foi apresentado pelo Ensaio 4, e que a perda de óleo neutro obtida experimentalmente foi menor que a computacional. De toda forma, os resultados da simulação parecem variar com temperatura e quantidade de vapor em uma forma similar à observada nos dados experimentais.

Tabela 5.24 Perda de Óleo Neutro - Dados experimentais VS computacionais

PON	EXP ^a	SIMUL ^a	RESIDUO	DR ^b
Ensaio 1	0,00	0,01	-0,01	
Ensaio 2	0,26	0,30	-0,04	14,5
Ensaio 3	0,10	0,03	0,06	66,4
Ensaio 4	0,19	0,53	-0,34	177,5
Ensaio 5	0,05	0,01	0,04	81,6
Ensaio 6	0,75	0,98	-0,23	30,3
Ensaio 7	0,00	0,01	-0,01	
Ensaio 8	0,15	0,11	0,04	25,3
Ensaio 9	0,04	0,04	0,00	3,7
Ensaio 10	0,19	0,09	0,11	55,6
Ensaio 11	0,15	0,07	0,08	54,8
			0,03	56,6

^a Valores expressos em % m/m; ^b $DR = 100 \cdot ((exp - sim)/exp)$;

No programa de simulação, a massa de matéria graxa destilada do óleo é uma entrada do programa, e portanto, constante. Como discutido anteriormente, a acidez no óleo final obtida experimentalmente foi menor que na simulação, ou seja, foram volatilizados mais ácidos graxos no caso experimental. Portanto, para que o balanço de massa fique coerente é necessário que a PON também seja menor.

Entretanto, observe que no caso das amostras de 60 minutos do Ensaio 6, a acidez experimental foi maior que na simulação (Tabela 5.22). Uma hipótese que explica este fato é a geração de acidez por hidrólise, uma vez que este é o ensaio que utilizou temperaturas mais elevadas.

Na Figura 5.25 e Figura 5.26 estão apresentados os perfis da perda de óleo neutro para os Ensaios 4 e 6. Note que esta aumenta exponencialmente com a temperatura. Os dados experimentais ficaram não muito distantes do modelo. O desvio da perda de óleo neutro no Ensaio 11 foi muito pequeno em termos absolutos, e por isso, se torna muito grande em termos relativos.

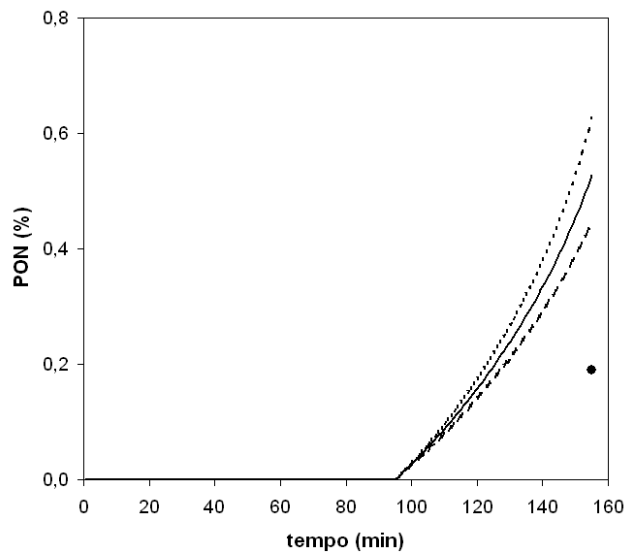


Figura 5.25. Perfil da perda de óleo neutro para a simulação do Ensaio 4 (o ponto preto corresponde ao valor experimental)

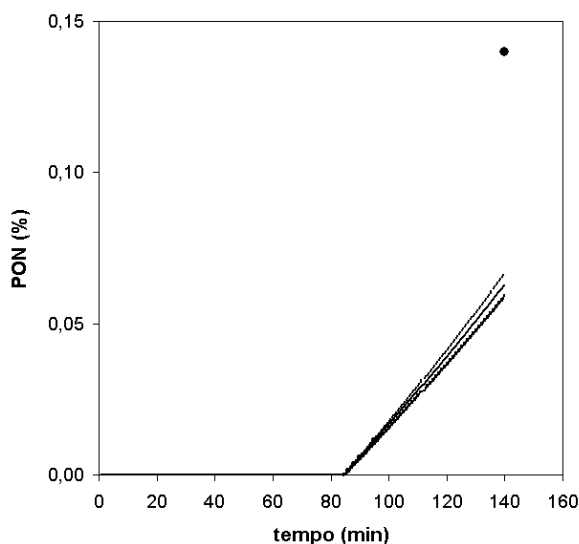


Figura 5.26. Perfil da perda de óleo neutro para a simulação do Ensaio 11 (o ponto preto corresponde ao valor experimental)

5.3.3 Tocoferol

5.3.3.1 Amostra de 30 minutos

Na Tabela 5.25 estão apresentados os resultados obtidos para a simulação. Note que a simulação foi eficiente na predição de retenção de tocoferóis, com desvio médio relativo de 4,9 %.

Na Tabela 5.26 estão apresentados os resultados obtidos através da simulação computacional em cada condição experimental e 30 minutos de arraste de vapor, e o resultado obtido através do ajustes dos dados computacionais através do *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA). A Tabela 5.21 apresenta os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA).

O coeficiente de regressão do modelo estatístico foi 0,88, com desvio médio relativo de 0,1 %. Portanto, o modelo se ajusta aos dados e está apresentado na equação 5.7. Foi significativo apenas o termo quadrático e linear referente à temperatura.

Tabela 5.25 Tocoferol - Dados experimentais VS computacionais após 30 minutos de *stripping*

TOCOFEROIS 30 MIN	EXP ^a	SIMUL ^a	DR ^b
Ensaio 1	1359	1353	0,5
Ensaio 2	1247	1349	8,2
Ensaio 3	1197	1353	13,1
Ensaio 4	1365	1344	1,5
Ensaio 5	1138	1353	18,8
Ensaio 6	1293	1335	3,2
Ensaio 7	1357	1353	0,3
Ensaio 8	1358	1354	0,3
Ensaio 9	--- ^c	--- ^c	--- ^c
Ensaio 10	1483	1353	1,6
Ensaio 11	1333	1353	1,6
Média			4,9

^a Valores expressos em mg/kg; ^b $DR = 100 \cdot ((exp - sim) / exp)$; ^c não foi retirada amostra de 30

Tabela 5.26 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta tocoferóis após 30 minutos de *stripping* obtida através da simulação computacional

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais				
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	SIMUL. ^a	Modelo ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	1353	1354	0,1
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1349	1344	0,4
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	1353	1354	0,0
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1344	1344	0,0
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	1353	1351	0,1
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	1335	1338	0,2
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	1353	1354	0,1
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	1354	1354	0,0
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	--- ^c	--- ^c	--- ^c
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	1353	1354	0,0
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	1353	1354	0,0
							0,1

^a Valores expressos em mg/kg; ^b $DR = 100 \cdot ((sim - mod) / sim)$; ^c não foi retirada amostra de 30

$$\text{tocoferóis 30 min (mg/kg) (SIM)} = 1353,55 - 4,70 \cdot X_1 - 4,53 \cdot X_1^2 \quad (5.7)$$

onde X₁ corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$,

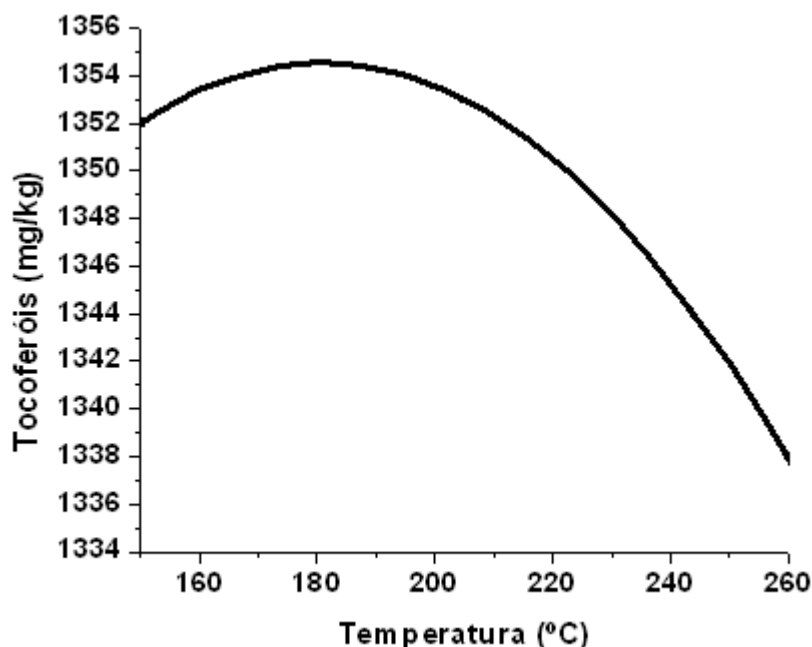


Figura 5.27. Concentração de tocoferol nas amostras após 30 minutos de *stripping*

Note que a diferença entre as repetições do ponto central foram muito grandes para os dados experimentais, o que não ocorreu com a simulação. Essa grande diferença se deve aos erros inerentes do processo, das medidas e das análises, que não estão presentes na simulação. Dessa forma, as perdas experimentais de tocoferol são da mesma ordem de grandeza do erro do ponto central, não permitindo ajustar um modelo.

5.3.3.2 Amostra de 60 minutos

Na Tabela 5.27 estão apresentados os resultados obtidos para a simulação. A simulação foi eficiente na predição de retenção de tocoferóis, com desvio médio relativo de 7,9 %.

Os resultados obtidos através da simulação computacional em cada condição experimental e 60 minutos de arraste de vapor, e o resultado obtido através do ajustes dos dados computacionais com o uso do *software* Statistica® (análise de efeitos, coeficientes de regressão, ANOVA) estão apresentados na

Tabela 5.28. A Tabela 5.21 apresenta os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA).

Tabela 5.27 Tocoferol - Dados experimentais VS computacionais após 60 minutos de *stripping*

TOCOFEROIS 60 MIN	EXP ^a	SIMUL ^a	DR ^b
Ensaio 1	1357	1353	0,3
Ensaio 2	1224	1341	9,6
Ensaio 3	1284	1354	5,5
Ensaio 4	1329	1300	2,2
Ensaio 5	1064	1353	27,1
Ensaio 6	1058	1271	20,2
Ensaio 7	1336	1353	1,3
Ensaio 8	1308	1354	3,5
Ensaio 9	1330	1353	1,8
Ensaio 10	1316	1353	2,8
Ensaio 11	1197	1354	13,1
Média			7,9

^a Valores expressos em mg/kg; ^b $DR = 100 \cdot ((\text{exp} - \text{sim}) / \text{exp})$

A ANOVA apresentou um coeficiente de regressão igual a 0,77, e desvio médio relativo igual a 0,5 % (Tabela 5.21). Portanto, o modelo se ajusta aos dados computacionais. Foi significativo o termo quadrático e linear referente à temperatura, e o termo quadrático referente à vazão de vapor (Equação 5.8). Note que estes foram os mesmos termos significativos para o modelo de 30 minutos.

A simulação também fornece a concentração de tocoferóis no óleo a cada minuto do processo. A Figura 5.28 e a Figura 5.29 mostram os perfis obtidos e os pontos experimentais, com a barra de erros, considerando a incerteza da massa de destilado. Note que, os pontos experimentais do Ensaio 4 estão sobre as curvas, quando o erro é considerado. Os pontos experimentais do Ensaio 11 não ficam sobre a curva, mas diferença em valores absolutos é muito pequena, portanto a simulação fornece uma boa aproximação dos dados experimentais.

As condições do Ensaio 11 foram muito brandas, evitando a volatilização dos tocoferóis. De fato, a simulação mostra uma pequena concentração desses compostos no óleo final, enquanto os dados experimentais apontam a diminuição da concentração. Vale ressaltar que a simulação considera apenas a perda de

tocoferóis por volatilização, desconsiderando as provocadas por reações de oxidação.

Tabela 5.28 Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a resposta tocoferóis após 60 minutos de *stripping* obtidas pela simulação computacional

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados		
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	SIMUL. ^a	Modelo ^a	DR ^b
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	1353	1357	0,3
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	1341	1312	2,2
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	1354	1357	0,2
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	1300	1312	0,9
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	1353	1347	0,5
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	1271	1282	0,9
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	1353	1354	0,1
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	1354	1354	0,0
9	0	0	205	4,5 (0,5250)	1353	1354	0,1
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	1353	1354	0,1
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	1354	1354	0,1
							0,5

^a Valores expressos em mg/kg; ^b $DR = 100 \cdot ((sim - mod) / sim)$

$$\text{tocoferóis 60 min (SIM) (mg/kg)} = 1354,38 - 22,71 \cdot X_1 - 19,89 \cdot X_1^2 \quad (5.8)$$

onde X₁ corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$. A Figura 5.30 apresenta o gráfico obtido a partir da equação 5.8.

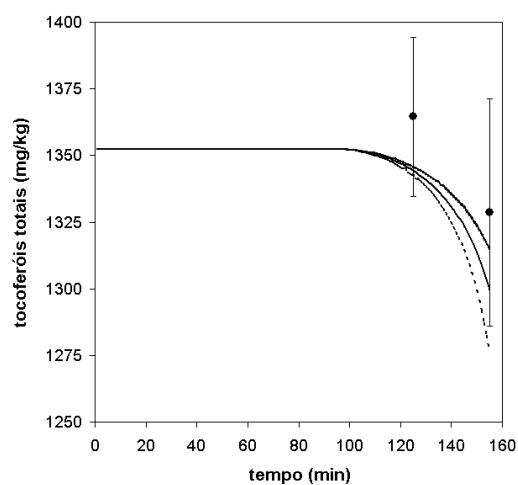


Figura 5.28. Perfil da concentração de tocoferol para a simulação do Ensaio 4 (o ponto preto corresponde ao valor experimental, com as barras de erro experimental)

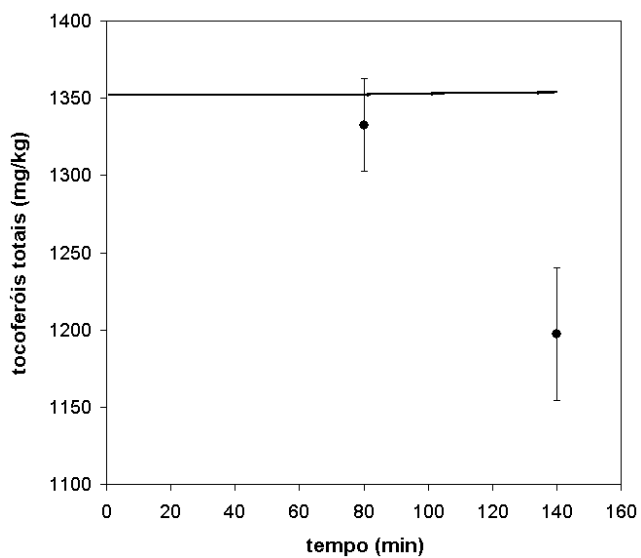


Figura 5.29. Perfil da concentração de tocoferol para a simulação do Ensaio 11 (o ponto preto corresponde ao valor experimental, com as barras de erro experimental)

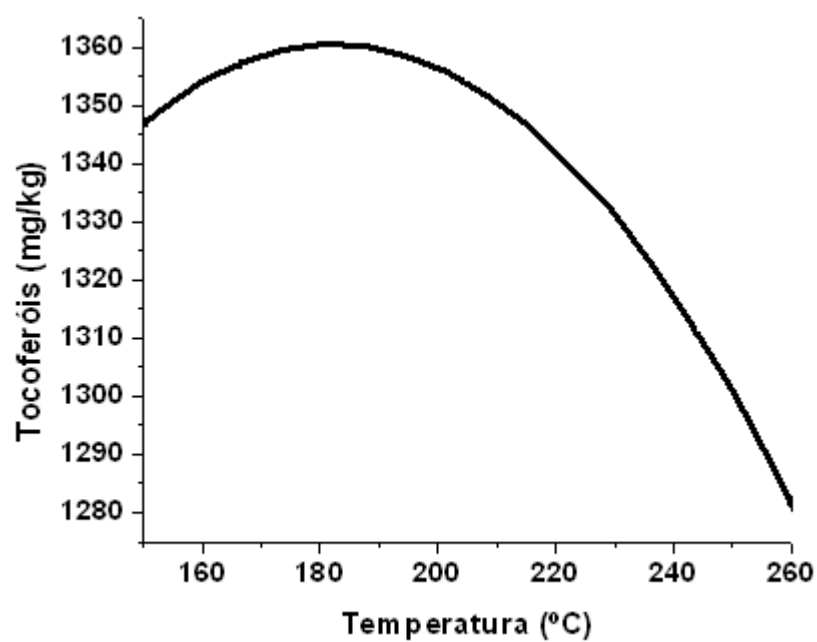


Figura 5.30. Concentração de tocoferol nas amostras após 60 minutos de *stripping*

6 Conclusões

Durante os estudos de variabilidade do óleo de buriti, foi verificada grande diferença de qualidade de acordo com a procedência. A qualidade dos óleos artesanais foi muito superior a dos óleos industriais. Fica evidente que um bom manejo nos frutos na pós-colheita, até a etapa de extração evita a hidrólise dos TAG e a perda significativa de qualidade, através do aumento da acidez e diminuição dos nutracêuticos.

O desenvolvimento do trabalho experimental enfrentou algumas dificuldades com o desodorizador. Várias destas dificuldades foram bem resolvidas no presente trabalho, mas em pesquisas futuras é recomendado fazer alguns aprimoramentos adicionais, como a utilização de um vacuômetro com fluido manométrico menos denso, aumentando a precisão da medida e o fornecimento de calor na região da saída do vaso de reação, para maior eficiência de vaporização.

A desacidificação por via física se mostrou um processo interessante para reduzir a acidez do óleo de buriti. Nas condições estudadas são necessários 60 minutos de *stripping*. Foi verificado que a vazão de vapor influencia apenas na resposta acidez. Portanto, é interessante a utilização de altas vazões de vapor para o óleo de buriti, pois minimiza a degradação de carotenos e a perda de tocoferóis. Também foi observado que a reação de hidrólise dos TAG foi significativa nas condições estudadas. Entretanto, não foi possível a redução da acidez para níveis satisfatórios sem ocorrer a quase completa degradação dos carotenos. Um sistema de desodorização mais eficiente pode reduzir em parte a degradação de carotenos assim como as reações de hidrólise.

A simulação computacional proposta por Ceriani e Meirelles (2004a) foi eficiente na predição da acidez e tocoferóis no óleo final. Observa-se, entretanto, que alguns fenômenos experimentais não foram explicados.

Pode-se considerar, portanto, que este trabalho foi bem sucedido, e amplia a abordagem do processo de desodorização, com maior controle das variáveis

temperatura e pressão que nos estudos encontrados na literatura. A utilização da simulação apresenta uma boa perspectiva de melhora da qualidade do óleo final, através da definição dos parâmetros do processo de acordo com a matéria-prima e a especificação do produto final.

Sugestão para Trabalhos Futuros

- ✓ Estudar a cinética de hidrólise dos TAGs durante o processo de desodorização.
- ✓ Estudar a cinética de degradação de carotenos.
- ✓ Avaliar a desacidificação usando nitrogênio como agente de arraste.
- ✓ Estudar a eficiência de vaporização dos ácidos graxos.
- ✓ Tornar a simulação independente da massa de destilado obtida experimentalmente, através da determinação do coeficiente de transferência de calor fonte de calor-óleo.
- ✓ Incluir na simulação as reações de degradação de carotenos.
- ✓ Estudar a sensibilidade da simulação a oscilações na composição do óleo de buriti.

7 Referências

AHMED, J.; SHIVHARE, U.S.; SANDHU, K.S. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids and Visual Color of Papaya Puree **JOURNAL OF FOOD SCIENCE**, v.67, n°7, 2002.

AKTERIAN, S. Modelling and Evaluating the Batch Deodorization Of Sunflower Oil **Journal of Food Engineering** (2008), doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.08.001

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S.G.C.; BARBOSA NETO, N.M.; CORREA, D.S.; ZILIO S.C. Characterization of. Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n°6 a, p.1113-1117, 2005.

ALPASLAN, M., TEPE, S., SIMSEK, O. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *Int. J. Food Sci. Technol.*, v.36, p.737-739, 2001.

ANDERSON, D. A Primer um Oils Processing Technology In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6ªed, v.5, New York, John Wiley & Son, p.1-56, 2005.

ANTONIOSI FILHO, N.R.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacilglicerol composition of vegetables oils by HRGC. **J. Chromatographia**, v.40, n°9-10, p.557-562, 1995.

ANVISA Resolução RDC n°270, de 22 de setembro de 20 05. Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o “REGULAMENTO TÉCNICO PARA ÓLEOS VEGETAIS, GORDURAS VEGETAIS E CREME VEGETAL”. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 de Setembro de 2005.

AOCS Official **Methods and Recommended Practices of the American Oil**

Chemists' Society, 3^a ed. Champaign, 1998.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos – Teoria e Prática** 3^a edição, Editora UFV, Viçosa, 2004.

BALCHEN, S.; GANI, R.; ADLER-NISSEN, J. Deodorization Principles, **Inform.** v.10, n^o3, p.245-262, 1999.

BASIRON Y. Palm Oil In: SHAHIDI, F.(Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed., v.2, John Wiley & Son, New York, p.333-430, 2005.

BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. **Carotenoids Handbook**, 1^a ed., Germany, Birkhäuser, 2004.

BUDOWSKI, P., BONDI, A. Auto oxidation of Carotene and Vitamin A. Influence of Fat and Antioxidant, **Arch. Biochem. Biophys.**v.89, p.66–73, 1960.

CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Simulation of Batch Physical Refining and Deodorization Processes, **J.Am.Oil Chem.Soc.**, v.81, n^o3, p.305-312, 2004a.

CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Simulation of Continuous Deodorizers: Effects on Product Streams, **J.Am.Oil Chem.Soc.**, v.81, n^o11, p.1059-1069, 2004b.

CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Predicting Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Systems. **Fluid Phase Equilibria**, 215, 227-236, 2004c.

CERIANI, R., MEIRELLES, A.J.A. Simulation of physical refiners for edible oil deacidification. **Journal of Food Engineering**, v.76, n. 3, p.261-271, 2006.

CERIANI, R. ; MEIRELLES, A.J.A. . Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 375-385, 2007

CERIANI R., PAIVA F.R., GONÇALVES C.B., BATISTA E.A.C., MEIRELLES A.J.A. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. **J. Chem. Eng. Data**, v.53, p.1846–1853, 2008a.

CERIANI,R., COSTA, A.M.; MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the Physical Refining of Sunflower Oil Concerning the Final Contents of trans-Fatty Acids **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.47, p.681-692, 2008b.

CHRISTIE, W.W. **Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids** 3rd edition, The Oily Press, 2003.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, **Codex Alimentarius for edibles fats and oils**. (revised in 1999) Joint FAO/WHO, Food Standards Programme, Rome, v. 19, p.1 –6, 1981.

DE GREYT, W. D., KELLENS, M. Deodorization In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^aed, v.5, New York, John Wiley & Son, p.341-383, 2005.

DECAP, P.; BRAIPSON-DANTHINE, S.; VANBRABANT, B.; DE GREYT, W., DEROANNE, C. Comparison of Steam and Nitrogen in the Physical Deacidification of Soybean Oil. **J. Am.Oil.Chem.Soc.**, v.81, n°6, p.611-617, 2004.

FASINA, O.O.; HALLMAN, H.; CRAIG-SCHMIDT, M.; CLEMENTS, C. Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition, **J Am Oils Soc**, v.83, p.899-903, 2006.

FERREIRA, E.L. **Manual das Palmeiras do Acre, Brasil** Referência Bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.nybg.org/bsci/acre/www1/manual_palmeiras.html> Acessado em: outubro de 2007a.

FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G.

Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids** v.14, p.247–256, 1999.

FRANKEL, E.N. **Lipid Oxidation** 2^a ed., The Oily Press, 2005.

GOGOLEWSKY, M., NOGALA-KALUCKA, M., SZELIGA, M. Changes of the Tocopherol and Fatty Acid Contents in Rapeseed Oil during Refining. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.102, p. 618-623, 2000.

GOMEZ A.M., LA OSSA E.M. Quality of Wheat Germ Oil Extracted by Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.77, p.969–974, 2000.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.

HALVORSEN, J.D.; MAMMEL, W.C.; CLEMENTS, L.D. Density Estimation for Fatty Acids and Vegetables Oils based on their Fatty Acid Composition, **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.70, n^o9, p.875-880, 1993.

HASENHUETTL G.L., WAN P.J. Temperature Effects on the Determination of Oxidative Stability with the Metrohm Rancimat. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.69, p.525-527, 1992.

HUBER, L., GEORGE, S. A. **Diode Array Detection in HPLC, Chromatographic Science Series**, v.62, Marcel Dekker, New York, 1993.

IUPAC, **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives** (6^a ed., Part 1, sections I and II). In: PAQUOT, C., Pergamon Press, 1979.

KANDLAKUNTA, B.; RAJENDRAN, A., THINGNGANING, L. Carotene content of some common (cereals, pulses, vegetables, spices and condiments) and

unconventional sources of plant origin **Food Chemistry** v.106, p.85-89, 2008.

KITTS, D. Toxicity and Safety of Fats and Oils In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

KLAUI H, BAUERNFEIND JC. Carotenoid as food colors. In: BAUERNFEIND J.C.(Org.) **Carotenoids as colorants and vitamin A precursors**. New York: Academic Press. p. 71-96, 1981.

KLEMM, R.D.W.; LABRIQUE, A.B.; CHRISTIAN, P.; RASHID, M.; SHAMIM, A. A.; KATZ, J.; SOMMER, A. and WEST, K.P. Newborn Vitamin A Supplementation Reduces Infant Mortality in Rural Bangladesh **Pediatrics**;122;e242-e250; 2008.

LIST, G.R.; WANG, T.; SHUKLA, V.K.S. Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.5, John Wiley & Son, New York p.191-230, 2005.

LONCIN, M., Palmöl und seine Verarbeitung für Margarine-Industrie **Fette Seifen Anstrichmittel**, vol. 64, no. 6, p. 531-535, 1962.

MARIATH, J.G.R.; LIMA, M.C.C.; SANTOS, L.M.P. Vitamin A activity of Buriti (*Mauritia vinifera Mart*) and its effectiveness in the treatment and prevention of Xerophthalmia **American Journal of. Clinical Nutrition**, v.49, n^o5, p.849-853, 1989.

MARINOVA, D.; RIBAROVA, F. HPLC determination of carotenoids in Bulgarian Berries **Journal of Food Composition and Analysis**, p.370-374, 2007.

MAYAMOL, P.N., BALACHANDRAN, C., SAMUEL, T., SUNDARESAN, A., ARUMUGHAN, C., Process Technology for the Production of Micronutrient Rich

Red Palm Olein. **J. Am. Oil. Chem .Soc**, v. 84, p. 587-596, 2007.

McMASTER, M.C. **HPLC A Practical User's Guide**, VCH, New York, 1994.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A.J.; VICARIO, I.M.; HEREDIA, F.J. Provitamin A carotenoids and ascorbic acid contents of the different types of orange juices marketed in Spain **Food Chemistry** v.101, p.177-184, 2007.

NAWAR, W. W. Chemistry In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.397-425, 1996.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**, 1^a ed., Technomic Publishing Company book, 1998.

ORTHOEFER, F.T. Vegetables Oils In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.19-43, 1996.

PETRAUSKAITĖ, V.; DE GREYT, W.F.; KELLENS, M.J. Physical Refining of Coconut Oil : Effect of Crude Oil Quality and Deodorization Conditions on Neutral Oil Loss **J Amer Oil Chem Soc** v.77, p.581–586, 2000.

PORIM **Test Methods Carotene Content**; PORIM: Malaysia, 1990.

PRIETO GONZÁLEZ, M.M.; BADA, J. C.; GRACIANI, E. Temperature Effects on the Deacidification of Mixtures of Sunflower Oil and Oleic Acid **J Amer Oil Chem Soc** v.84, p.473–478, 2007a.

PRIETO GONZÁLEZ, M.M.; BADA, J. C.; GRACIANI, E. Optimization of Deacidification of Mixtures of Sunflower Oil and Oleic Acid in a Continuous Process **J Amer Oil Chem Soc** v.84, p.479–487, 2007b.

QUIJANO, J. A. T. **Óleo de Palma**. Óleos & Grãos, Jul/Ago. p. 30-39, 1999.

RAMAKRISHNAN, T.V., FRANCIS, F.J. Coupled Oxidation of Carotenoids in Fatty Acid Esters of Varying Unsaturation, **J. Food Quality**, v. 2, p.277–287, 1979.

ROBARDS, K., HADDAD, P.R., JACKSON, P.E. **Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods**, Academic Press, London, 1994.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia Seqüencial de Experimentos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Assessment of The provitamina A contents of. Foods - the Brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.9, p.196-230, 1996.

SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, New York, John Wiley, 1999.

SCHWARZ, W. Trans Unsaturated Fatty Acids in European Nutrition. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.102, p.633-635, 2000a.

SCHWARZ, W. Formation of Trans Polyalkenoic Fatty Acids During Vegetable Oil Refining. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.102, p.648-649, 2000b.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576, 2005.

SEN, C.K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols **Life Sciences** 78, p.2088–2098, 2005.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576,

2005.

SILVA, M.G. **Macadâmia Nacional: tocoferóis e caracterização físico-química**. Campinas, 2003. Dissertação de doutorado – FEA/UNICAMP.

SKOOG, D.A. **Principles of Instrumental Analysis** Philadelphia, Saunders, 1985.

SOUZA, C., SILVA, S. R. Estudo de estabilidade térmica dos carotenóides de óleo de buriti (*Mauritia vinifera*). In: **XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Porto Alegre, 2002.

SOUZA, M.P. **Degomagem de Miscela de Óleo de Milho (Zea mays, L.) por Ultrafiltração**. Campinas 2004. Dissertação de doutorado – FEA/UNICAMP.

STATON, J. Fat Substitutes In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5ªed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.281-309, 1996.

SZABO SARKADI, D. Hydrolysis during Deodorization of Fatty Oils. Catalytic Action of Fatty Acids. **J. AM. Oil. Chem. Soc.**, v.36, p.143-145, 1959.

TAKAHASHI, A.; SUZUKI, J.; SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; YONEMOTO, T. A Kinetic Model for Co-oxidation of β -Carotene with Oleic Acid **J Amer Oil Chem Soc**, v.78, p.1203-1207, 2001.

TAN YA, KUNTOM A, LEE CK, LOW KS Comparative Evaluation of Palm Oil Color Measurement using a Prototype Palm Oil Colorimeter. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.81, p.733-736, 2004.

VALLS, F.; FERNÁNDEZ-MUIÑO, M.A.; CHECA, M.A.; ORTIZ, M.T.S. Determination of vitamins A and E in cooked sausages **Eur Food Technol**; v.226, p.181-185, 2007.

VERLEYEN T, VAN DYCK S, ADAMS CA Accelerated Stability Tests. In: KAMAL-

ELDIN A, POKORNÝ J (Org) **Analysis of Lipid Oxidation** AOCS Press, Champaign, 2005.

VERLEYEN, T.; VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, Al.; DE GREYT, W. Gas Chromatographic characterization of vegetables oil deodorization distillate. **J. Chromatography A**, v.921, p.277-285, 2001.

WATKINS, B.A.; HENNING, B.; TOBOREK, M. Dietary Fat and Health In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5^aed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

WONG M.L., TIMMS R.E., GOH E.M. Colorimetric Determination of Total Tocopherols in Palm Oil, Olein and Stearin. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.65, p.258-261, 1988.

YEUNG, E. S. **Detectors for liquid chromatography.**, v. 89, John Wiley, New York, 1986.

Apêndice I: Análise estatística do teor residual de carotenos

A seguir estão apresentados os dados obtidos na análise estatística do teor de caroteno residual após os experimentos de desacidificação (Tabelas A1 e A2). Observe que é verificado o mesmo comportamento que a reposta degradação, com os mesmos termos significativos para as amostras de 30 e 60 minutos (Equação A1 e A2). A Tabela A3 mostra os resultados obtidos na ANOVA.

Tabela A1. Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para teor β -caroteno residual após 30 minutos de *stripping*

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais		Resultados			
	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp.	Pred.	DR ^a	Resíduo
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	548,78	527,32	3,9	21,5
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	4,24	-19,10	550,2	23,3
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	573,94	527,32	8,1	46,6
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	6,41	-19,10	398,0	25,5
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	762,46	798,50	4,7	36,0
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	3,32	25,75	675,9	22,4
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	61,50	96,10	56,3	34,6
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	124,17	96,10	22,6	28,1
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	76,25	96,10	26,0	19,8
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	63,99	96,10	50,2	32,1
Média							179,6	29,0

$$^a DR = 100 \cdot ((\text{exp} - \text{pred}) / \text{exp})$$

Entretanto, são obtidos valores negativos na predição dos Ensaios 2 e 4, situação fisicamente impossível. Além disso, por apresentar valores muito baixos, os desvios relativos são muito elevados (179,6 e 623,5, para as amostras de 30 e 60 minutos respectivamente). Por isso, a resposta degradação de carotenos foi preferida. Entretanto, esta análise pode ser utilizada para assegurar a validade dos modelos obtidos para degradação.

Tabela A2. Planejamento Fatorial – valores preditos pelo modelo estatístico para a retenção de β -caroteno após 60 minutos de *stripping*

Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		Resultados			
Ensaio	X ₁	X ₂	T (°C)	% vapor (mL/min)	Exp.	Pred.	DR	Resíduo
1	-1	-1	166	1,66 (0,1936)	497,54	435,34	12,5	62,2
2	1	-1	244	1,66 (0,1936)	2,58	-31,56	1323,8	34,1
3	-1	1	166	7,33 (0,8552)	471,98	435,34	7,8	36,6
4	1	1	244	7,33 (0,8552)	3,03	-31,56	1141,6	34,6
5	-1,414	0	150	4,5 (0,5250)	639,78	692,33	8,2	52,6
6	1,414	0	260	4,5 (0,5250)	0,80	32,04	3912,2	31,2
7	0	-1,414	205	0,5 (0,0583)	13,83	41,59	200,6	27,8
8	0	1,414	205	8,5 (0,9917)	37,83	41,59	9,9	3,8
9	0	0,000	206	8,5 (0,9917)	32,01	41,59	29,9	9,6
10	0	0	205	4,5 (0,5250)	19,48	41,59	113,5	22,1
11	0	0	205	4,5 (0,5250)	21,00	41,59	98,1	20,6
Média							623,5	30,5

$$^a DR = 100 \cdot ((exp - pred) / exp)$$

$$\text{carotenos}_{30 \text{ minutos}} (\text{mg/kg}) = 96,0957 - 273,2075 \cdot X_1 + 158,0137 \cdot X_1^2 \quad (A1)$$

$$\text{carotenos}_{60 \text{ minutos}} (\text{mg/kg}) = 41,5882 - 233,4500 \cdot X_1 + 160,2989 \cdot X_1^2 \quad (A2)$$

onde X_1 corresponde à variável codificada da temperatura, definida para $-1,41 \leq X_1 \leq 1,41$.

Tabela A3. Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de Variação	Caroteno residual 30 minutos				Caroteno residual 60 minutos			
	SQ	GL	QM	Fc	SQ	GL	QM	Fc
Regressão	736961,1	2	368480,6	285,2749	594823,9	2	297412	181,61
Resíduo	9041,679	7	1291,668		13101,08	8	1637,63	
Total	746002,8	9			607925	10		
<i>Variação</i>								
R ²	0,99				0,99			
DMR (%)	179,6				623,4			
F tabelado	4,26				4,26			

Apêndice II: Composição provável em Acilgliceróis do Óleo de Buriti

Tabela A1. Frações molares utilizadas no programa de simulação

Componente	Fração molar
PxxOcxPxx	5,7963E-02
PxxOtxPxx	8,5054E-13
PxxOcxSxx	1,1387E-02
PxxOtxSxx	8,5054E-13
PxxLicPxx	7,9255E-03
PxxLitPxx	8,5054E-13
OcxOcxPxx	2,7127E-01
OtxOtxPxx	8,5054E-13
OcxOcxSxx	2,9305E-02
OtxOtxSxx	8,5054E-13
PxxLicOcx	4,0946E-02
PxxLitOtx	8,5054E-13
OcxOcxOcx	3,1941E-01
OtxOtxOtx	8,5054E-13
OcxOcxGax	6,3955E-03
OtxOtxGax	8,5054E-13
PxxLncOcx	9,5110E-03
PxxLntOtx	8,5054E-13
OcxOcxLic	6,4390E-02
OtxOtxLit	8,5054E-13
OcxOcxLnc	1,7770E-02
OtxOtxLnt	8,5054E-13
PP	2,1053E-03
PS	3,6382E-04
PO	1,2496E-02
PLi	1,5615E-03
PLn	3,0389E-04
OS	9,3634E-04
OO	3,2845E-02
OLi	2,0574E-03
OGa	2,0435E-04
P	3,6006E-03
S	2,4723E-04
O	1,5583E-02
Li	6,8814E-04
Le	1,6575E-04
Ga	3,8857E-05
C12:0	3,6837E-05
C14:0	8,6164E-05

Frações molares (continuação)

C16:0	1,6096E-02
C16:1	3,0938E-04
C18:0	1,5304E-03
C18:1	6,4622E-02
C18:2	4,3327E-03
C18:3	9,1875E-04
C20:0	9,4442E-05
C20:1	4,1983E-04
C22:0	6,4997E-05
C24:0	6,0051E-05
Tocoferol	0,0000E+00
Caroteno	1,3894E-03
TOTAL	1,0000E+00