

Química e Tecnologia de Óleos Vegetais

Neuza Jorge

Química e Tecnologia de Óleos Vegetais

Neuza Jorge

ISBN 85-98605-72-2



9 788598 160572

unesp

CULTURA
ACADÊMICA
Editora

PRÓ REITORIA
DE GRADUAÇÃO

Programa de Apoio à Produção de Material Didático

Neuza Jorge

QUÍMICA E TECNOLOGIA DE ÓLEOS VEGETAIS

unesp 

**CULTURA
ACADÊMICA** 
Editora

**PRÓ REITORIA
DE GRADUAÇÃO**

São Paulo
2009

©Pró-Reitoria de Graduação, Universidade Estadual Paulista, 2009.

J82q Jorge, Neuza
 Química e tecnologia de óleos vegetais / Neuza Jorge.–
São Paulo: Cultura Acadêmica : Universidade Estadual
Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2009
 165p.

ISBN 978-85-98605-72-2

1. Tecnologia de alimentos. 2. Óleos vegetais. 3. Química
Vegetal. I. Título.

CDD 664.3

Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria Geral de Bibliotecas da Unesp

Universidade Estadual Paulista

Reitor

Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Vice-Reitor

Julio Cezar Durigan

Chefe de Gabinete

Carlos Antonio Gamero

Pró-Reitora de Graduação

Sheila Zambello de Pinho

Pró-Reitora de Pós-Graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Pró-Reitora de Pesquisa

Maria José Soares Mendes Giannini

Pró-Reitora de Extensão Universitária

Maria Amélia Máximo de Araújo

Pró-Reitor de Administração

Ricardo Samih Georges Abi Rached

Secretária Geral

Maria Dalva Silva Pagotto

Cultura Acadêmica Editora

Praça da Sé, 108 - Centro

CEP: 01001-900 - São Paulo-SP

Telefone: (11) 3242-7171

APOIO

FUNDAÇÃO EDITORA DA UNESP
CGB - COORDENADORIA GERAL DE BIBLIOTECAS

COMISSÃO EXECUTIVA

Elizabeth Berwerth Stucchi
José Roberto Corrêa Saglietti
Klaus Schlünzen Junior
Leonor Maria Tanuri

APOIO TÉCNICO

Ivonette de Mattos
José Wellington Gonçalves Vieira

CAPA

DESIGNJR.

Empresa Júnior de Design

designjunior@gmail.com

DIAGRAMAÇÃO / EDITORAÇÃO ELETRÔNICA



www.mesclacomunicacoes.com.br

PROGRAMA DE APOIO À PRODUÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO

Considerando a importância da produção de material didático-pedagógico dedicado ao ensino de graduação e de pós-graduação, a Reitoria da UNESP, por meio da Pró-Reitoria de Graduação (PROGRAD) e em parceria com a Fundação Editora UNESP (FEU), mantém o Programa de Apoio à Produção de Material Didático de Docentes da UNESP, que contempla textos de apoio às aulas, material audiovisual, *homepages*, *softwares*, material artístico e outras mídias, sob o selo CULTURA ACADÊMICA da Editora da UNESP, disponibilizando aos alunos material didático de qualidade com baixo custo e editado sob demanda.

Assim, é com satisfação que colocamos à disposição da comunidade acadêmica mais esta obra, “*Química e Tecnologia de Óleos Vegetais*”, de autoria da **Profa. Dra. Neuza Jorge**, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas do Campus de São José do Rio Preto, esperando que ela traga contribuição não apenas para estudantes da UNESP, mas para todos aqueles interessados no assunto abordado.

SUMÁRIO

Apresentação	15
---------------------	----

Capítulo 1 – QUÍMICA DE LIPÍDIOS

1.1	Introdução	17
1.1.1	Classificação geral	17
1.1.2	Funções	18
1.1.3	Nomenclatura	19
1.1.4	Isomeria	20
1.2	Classificação dos ácidos graxos	21
1.2.1	Ácidos graxos saturados	22
1.2.2	Ácidos graxos insaturados	26
1.2.2.1	Ácidos graxos monoinsaturados	26
1.2.2.2	Ácidos graxos poliinsaturados	28
1.2.2.3	Ácidos graxos trans	30
1.2.2.4	Ácidos graxos incomuns	30
1.3	Componentes minoritários em óleos vegetais	31
1.3.1	Fosfolipídios	32
1.3.2	Cerídios	33
1.3.3	Clorofila	33
1.3.4	Insaponificáveis	34
1.3.4.1	Hidrocarbonetos	34
1.3.4.2	Esteróis	35
1.3.4.3	Carotenóides	36
1.3.4.4	Vitaminas lipossolúveis	37
1.3.5	Produtos de alterações	39
1.3.6	Contaminantes	40
1.4	Referências bibliográficas	40

Capítulo 2 – PROPRIEDADES FÍSICAS E REAÇÕES QUÍMICAS

2.1	Propriedades físicas	43
-----	----------------------------	----

2.1.1	Densidade	43
2.1.2	Pontos de fumaça, faísca e combustão	44
2.1.3	Viscosidade	45
2.1.4	Cold test	45
2.1.5	Polimorfismo.....	46
2.1.6	Cor	46
2.1.7	Ponto de fusão	47
2.1.8	Índice de refração	49
2.2	Reações químicas	49
2.2.1	Esterificação	49
2.2.2	Hidrogenação	50
2.2.3	Interesterificação	51
2.2.4	Halogenação	53
2.2.5	Hidrólise	53
2.2.6	Saponificação e neutralização	54
2.2.7	Oxidação	55
2.3	Referências bibliográficas	56

Capítulo 3 – OXIDAÇÃO LIPÍDICA

3.1	Tipos de rancidez	59
3.1.1	Rancidez hidrolítica	59
3.1.2	Rancidez oxidativa	60
3.2	Mecanismo da oxidação lipídica	60
3.2.1	Fase de iniciação	61
3.2.2	Fase de propagação	62
3.2.3	Fase de terminação	62
3.3	Fatores que interferem na oxidação lipídica	63
3.4	Medidas da oxidação lipídica	69
3.4.1	Avaliação sensorial	70
3.4.2	Índice de peróxidos	71
3.4.3	Método do oxigênio ativo	72
3.4.4	Teste de estufa	72
3.4.5	Dienos conjugados	73
3.4.6	Teste do ácido 2-tiobarbitúrico	73

3.4.7	Índice de <i>p</i> -anisidina	74
3.4.8	Teste de kreis	75
3.4.9	Compostos carbonílicos	75
3.4.10	Métodos cromatográficos	75
3.4.11	Método Rancimat	76
3.4.12	Fluorimetria	77
3.4.13	Índice de iodo	77
3.4.14	Absorção de oxigênio	78
3.5	Efeitos biológicos da oxidação	78
3.6	Referências bibliográficas	79

Capítulo 4 – PRINCIPAIS FONTES DE ÓLEOS VEGETAIS

4.1	Óleo de soja	83
4.2	Óleo de palma	84
4.3	Óleo de canola	86
4.4	Óleo de girassol	87
4.5	Óleo de milho	88
4.6	Óleo de amendoim	90
4.7	Óleo de algodão	91
4.8	Óleo de farelo de arroz	92
4.9	Azeite de oliva	94
4.10	Óleo de babaçu	95
4.11	Óleo de gergelim	96
4.12	Óleo de linhaça	97
4.13	Referências bibliográficas	98

Capítulo 5 – PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1	Introdução	101
5.2	Recepção	101
5.3	Limpeza	103
5.4	Secagem	103
5.5	Armazenamento	104
5.6	Decorticação e descascamento	106

5.7	Trituração	107
5.8	Cozimento	108
5.9	Laminação	109
5.10	Expansão	109
5.11	Referências bibliográficas	111

Capítulo 6 – EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

6.1	Introdução	113
6.2	Extração por prensagem	113
6.3	Extração por solvente	114
6.3.1	Métodos de extração	116
6.3.1.1	Sistema descontínuo	116
6.3.1.2	Sistema contínuo	117
6.3.2	Destilação da miscela	122
6.3.3	Dessolventização do farelo	124
6.3.4	Recuperação do solvente	125
6.4	Referências bibliográficas	126

Capítulo 7 – REFINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

7.1	Introdução	129
7.2	Degomagem	129
7.2.1	Degomagem com água	130
7.2.2	Degomagem ácida	133
7.3	Neutralização	134
7.3.1	Processo soda cáustica	137
7.3.2	Processo soda barrilha	139
7.3.3	Processo Zenith	140
7.3.4	Processo de neutralização em miscela	141
7.3.5	Processo refinação física	142
7.4	Clarificação	143
7.4.1	Definição	144
7.4.2	Tipos	144
7.4.3	Substâncias contaminantes	145

7.4.3.1	Pigmentos	145
7.4.3.2	Fosfolipídios	145
7.4.3.3	Sabões	146
7.4.3.4	Produtos de oxidação	146
7.4.3.5	Metais	147
7.4.4	Critérios gerais	147
7.4.5	Terras clarificantes	148
7.4.6	Fatores que influem na clarificação	149
7.4.6.1	Qualidade do óleo	149
7.4.6.2	Qualidade da terra clarificante	150
7.4.6.3	Efeito do vácuo	150
7.4.6.4	Tempo e temperatura	151
7.4.6.5	Agitação	152
7.4.7	Práticas industriais de clarificação	152
7.5	Desodorização	153
7.5.1	Definição	155
7.5.2	Finalidades	155
7.5.3	Condições do processo	156
7.5.4	As etapas do processo	157
7.5.5	Os tipos de desodorizador	158
7.5.6	Perdas na desodorização	160
7.5.6.1	Perdas por destilação	160
7.5.6.2	Perdas por arraste	160
7.5.7	Recuperação do destilado	160
7.5.8	Aditivos usados no óleo desodorizado	162
7.6	Referências bibliográficas	162
 Sobre a autora		 165

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação química de ácidos graxos cis e trans	21
-------------------	--	----

Figura 1.2	Estrutura química do fosfoglicerídio fosfatil colina	32
Figura 1.3	Estrutura química de alguns cerídeos	33
Figura 1.4	Estrutura química da clorofila a	34
Figura 1.5	Estrutura química do esqualeno	35
Figura 1.6	Estrutura química de alguns esteróis	35
Figura 1.7	Estrutura química de alguns carotenóides	36
Figura 1.8	Estrutura química da vitamina A	37
Figura 1.9	Estrutura química da vitamina D ₂ e vitamina D ₃	37
Figura 1.10	Vitamina E: α -, β -, γ - e δ -tocoferol e tocotrienol correspondentes	38
Figura 1.11	Estrutura química da filoquinona, menaquinona e menadiona	39
Figura 2.1	Reação de esterificação	50
Figura 2.2	Representação da reação de hidrogenação do ácido graxo	50
Figura 2.3	Reação de interesterificação	52
Figura 2.4	Reação de halogenação	53
Figura 2.5	Reação de hidrólise	53
Figura 2.6	Reação de saponificação	54
Figura 2.7	Reação de neutralização	55
Figura 3.1	Mecanismo da reação oxidativa em lipídios: RH, ácido graxo insaturado; R [•] , radical de ácido graxo; ROO [•] , radical peroxil e ROOH, hidroperóxido	61
Figura 3.2	Mecanismo de ação para os antioxidantes primários	66
Figura 3.3	Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos	67
Figura 3.4	Vitamina E: α -, β -, γ - e δ -tocoferol e tocotrienol correspondentes	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Classificação dos lipídios	18
Tabela 1.2	Principais ácidos graxos saturados encontrados em óleos e gorduras	23
Tabela 1.3	Principais ácidos graxos insaturados	27
Tabela 1.4	Ácidos graxos de cadeia linear e número ímpar de carbonos	31
Tabela 2.1	Efeito da concentração de ácidos graxos livre nos pontos de fumaça, fálscia e combustão em óleo de soja	44
Tabela 2.2	Viscosidade de alguns óleos e gorduras	45
Tabela 2.3	Características das formas polimórficas dos triacilgliceróis	46
Tabela 2.4	Ponto de fusão de alguns ácidos graxos	48
Tabela 3.1	Principais características das fases de iniciação, propagação e terminação da oxidação lipídica ..	63
Tabela 5.1	Tolerância de defeitos permitidos para o grão de soja	102
Tabela 5.2	Umidade crítica de sementes oleaginosas	104
Tabela 5.3	Umidade de equilíbrio de sementes de variado conteúdo de óleo a diferentes valores de umidade relativa do ar	105
Tabela 5.4	Proporções aproximadas de cascas e caroços e teor de óleo em sementes oleaginosas	107
Tabela 6.1	Teores residuais de óleo no farelo para diferentes matérias-primas	122
Tabela 7.1	Composição da lecitina comercial bruta	131
Tabela 7.2	Conteúdo típico de gomas de alguns óleos brutos e óleos degomados com água	132
Tabela 7.3	Componentes minoritários do óleo bruto de soja	132

Tabela 7.4	Teores de ácidos graxos livres e respectivas concentrações de NaOH	136
Tabela 7.5	Padrões de cor	148
Tabela 7.6	Características dos adsorventes	149

APRESENTAÇÃO

Esta publicação foi feita com o objetivo de oferecer um texto básico e acessível aos alunos da disciplina Tecnologia de Óleos, Gorduras e Subprodutos do curso de Graduação em Engenharia de Alimentos sobre a química e tecnologia de óleos vegetais.

A apresentação dos assuntos obedece a uma seqüência prática, didática e de fácil acesso à informação, sendo uma referência para os estudantes e profissionais da área de Engenharia de Alimentos.

Assim, as informações aqui reunidas abordam sobre química de lipídios, suas propriedades físicas e reações químicas, oxidação lipídica, principais fontes de óleos vegetais, preparação da matéria-prima, extração e refinação de óleos vegetais.

A autora coordena o grupo de pesquisa *Matérias Graxas Alimentícias* e é docente da disciplina Tecnologia de Óleos, Gorduras e Subprodutos do curso de Graduação em Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

São José do Rio Preto/SP

Setembro de 2008

A autora

Capítulo 1 – QUÍMICA DE LIPÍDIOS

1.1 Introdução

Os lipídios definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e insolubilidade em água. Juntamente com as proteínas, ácidos nucleicos e carboidratos, os lipídios são componentes essenciais das estruturas biológicas, e fazem parte de um grupo conhecido como biomoléculas. Os lipídios se encontram distribuídos em todos os tecidos, principalmente nas membranas celulares e nas células de gordura.

O termo lipídios engloba uma vasta gama de substâncias químicas. Além dos triacilgliceróis, também incluem monoacilgliceróis, diacilgliceróis, fosfolipídios, cerebrosídeos, esteróis, terpenos, ácidos graxos e outras substâncias.

Os lipídios têm propriedades comuns, sendo insolúveis em água; solúveis em solventes orgânicos, como éter e clorofórmio; utilizáveis pelos organismos vivos. A maior parte das gorduras naturais é composta de 98 a 99% de triacilgliceróis e a grande maioria desses são de cadeias longas. O restante 1 a 2%, referidos como componentes minoritários, incluindo traços de mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, cerídeos, constituintes insaponificáveis, clorofila e os produtos de alteração.

1.1.1 Classificação geral

Devido ao amplo grupo de substâncias heterogêneas denominadas lipídios sua classificação pode ser definida de diferentes formas. A classificação mais generalista distingue dois grandes grupos, os lipídios apolares e os polares. Os lipídios apolares ou neutros são ésteres de ácidos graxos com álcoois, e incluem-se nesse grupo os glicerídeos, ceras, carotenóides, terpenóides e esteróis. Os lipídios polares são substâncias que, além da ligação éster do ácido graxo e álcool, têm outras funções químicas. Pertencem a esse grupo os fosfolipídios, cerebrosídeos e outros lipídios complexos, como os esfingolipídios.

Outra classificação usualmente utilizada divide os lipídios em

simples, compostos ou complexos e derivados. Os lipídios simples são aqueles que, por hidrólise total, dão origem somente a ácidos graxos e álcoois, os compostos ou complexos contêm outros grupos nas moléculas, além de ácidos graxos e álcoois, já os lipídios derivados são substâncias obtidas por hidrólise dos lipídios simples e compostos (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Classificação dos lipídios.

Lipídios Simples	
Acilgliceróis	Glicerol + ácidos graxos
Ceras	Ésteres de ácidos graxos + álcoois de alto peso molecular
Lipídios Compostos	
Fosfolipídios	Glicerol + ácidos graxos + compostos de ácido fosfórico + base nitrogenada
Esfingomielinas	Esfingosina + ácido graxo + fosfato + colina
Cerebrosídeos	Esfingosina + ácido graxo + açúcar simples
Gangliosídeos	Esfingosina + ácido graxo + carboidrato
Lipídios Derivados	
Esteróis	Colesterol, fitosteróis
Vitaminas lipossolúveis	A, D, E, K
Carotenóides	

Fonte: NAWAR (1996).

Os lipídios recebem as denominações de óleos, quando líquidos à temperatura ambiente, ou gorduras, quando sólidos à mesma temperatura (20°C). A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilgliceróis, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis.

Podem, ainda, ser denominados como azeites, quando provenientes da polpa de frutos (de oliva, de dendê, etc), ou como manteiga, termo reservado para certas gorduras vegetais (cacau, *shea*, *illipé*, *karité*).

1.1.2 Funções

Os lipídios são macronutrientes que desempenham funções energéticas, estruturais e hormonais no organismo.

Energeticamente, são uma fonte concentrada de energia que provê 9 kcal por grama, que é aproximadamente duas vezes as calorias providas pelas proteínas e carboidratos. Esta importante fonte de combustível para os seres humanos contribui, em alguns países, com 30 – 40% do total de energia consumida na alimentação. Em outros países, esta contribuição está na faixa de 15 a 25% do total de energia consumida.

Estruturalmente, são componentes normais das membranas celulares e organelas.

Metabolicamente, os lipídios são necessários para muitas funções, tais como: reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos, armazenamento de memória e síntese de hormônios, pois são precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos. Além de prover ácidos graxos essenciais, são veículos para as vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenóides e esteróis.

Entretanto, outras funções tecnológicas também lhe são atribuídas, como emulsificantes, texturizantes, aromatizantes, umectantes, sendo bons transmissores de calor, facilitam o processo de refrigeração (especialmente no caso de sorvetes e alimentos congelados em geral) e na fritura, transmitindo rapidamente calor para o alimento que imediatamente forma uma película que impede a saída de toda a umidade do seu interior, contribuindo para o paladar e textura dos alimentos. Possuem ainda habilidade como agentes carregadores de aromas e *flavors*. A ingestão excessiva, contudo, tem sido relacionada às doenças coronarianas.

1.1.3 Nomenclatura

No sistema de nomenclatura oficial, o número de átomos de carbono é indicado por um prefixo grego. Os ácidos láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16), esteárico (C18), por exemplo, são indicados pelos prefixos dodeca-, tetradeca-, hexadeca- e octadeca-, respectivamente. Os ácidos graxos saturados são distinguidos pelo sufixo *anóico* e os insaturados *enóico* para os mono-, dienóico para os di-, trienóicos para os tri-insaturados.

A estrutura de um ácido pode também ser indicada mediante

uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois de um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico (C18), nesse caso seria representado por 18:2 ou C18:2. Também o símbolo D é encontrado na literatura para denotar a presença de ligações duplas, sendo a posição desta função definida pelo número correspondente indicado como potência. A forma simplificada de nomenclatura tem como inconvenientes principais a indefinição da posição e da isomeria geométrica (cis = Z ou trans = E) das ligações duplas.

Ultimamente, nas áreas de nutrição e bioquímica, verifica-se uma tendência em agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como ω (ômega). Entre elas aparecem as famílias $\omega 9$, tendo como principal representante o ácido oléico, $\omega 6$, representado pelo ácido linoléico, e $\omega 3$, onde estão incluídos os ácidos α -linolênico, ácido eicosapentaenóico – EPA e ácido docosahexaenóico – DHA. Nessa nomenclatura, o carbono do grupamento metila terminal da cadeia assume para efeito de classificação o número um, razão pela qual foi escolhido o símbolo ω , que é a última letra do alfabeto grego.

1.1.4 Isomeria

Isômeros são duas ou mais substâncias que são compostas dos mesmos elementos combinados nas mesmas proporções, portanto, têm a mesma fórmula molecular, mas diferindo em estrutura molecular. Os dois tipos importantes de isomeria entre ácidos graxos são a geométrica e de posição.

Na isomeria geométrica, os ácidos graxos insaturados podem ser classificados como cis ou trans dependendo da configuração dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono na posição da dupla ligação. Se os átomos de hidrogênio estiverem no mesmo lado da cadeia de carbono, o arranjo é chamado cis, e se os átomos de hidrogênio estão em lados opostos do carbono, o arranjo é chamado trans, como mostrado a Figura 1.1.

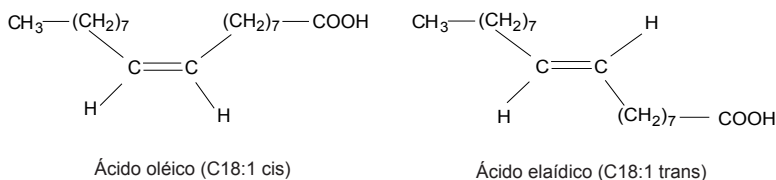


Figura 1.1 – Representação química de ácidos graxos cis e trans.

Na isomeria de posição, o local da dupla ligação ao longo da cadeia do ácido graxo é que difere o isômero. A posição da dupla ligação afeta o ponto de fusão do ácido graxo para uma limitada extensão. O processo de hidrogenação pode causar troca no local das duplas ligações nas cadeias do ácido graxo bem como a isomerização de cis-trans.

O possível número de isômeros de posição e geométrico aumenta com o número de duplas ligações. Por exemplo, com duas duplas ligações, quatro isômeros geométricos são possíveis: cis-cis, cis-trans, trans-cis, e trans-trans.

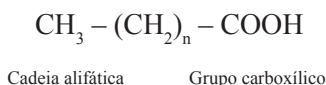
Em geral, isômeros cis estão naturalmente em gorduras e óleos comestíveis, enquanto quantidades pequenas de isômeros trans acontecem em gorduras de animais ruminantes. A maioria dos isômeros trans é resultado da hidrogenação parcial de gorduras e óleos.

1.2 Classificação dos ácidos graxos

Os triacilgliceróis são constituídos fundamentalmente de três ácidos unidos por ligações éster a uma molécula de glicerol.

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem dos tipos e proporções dos ácidos graxos que os constituem, bem como do modo em que se distribuem na molécula de glicerol.

Os ácidos graxos predominantes são cadeias alifáticas saturadas ou insaturadas com um número par de átomos de carbono e um grupo carboxílico, conforme esquema apresentado a seguir.



Um número reduzido dos ácidos graxos presentes nos óleos comestíveis inclui pequenas quantidades de ácidos graxos de cadeia ramificada, cíclica ou com um número ímpar de átomos de carbono.

1.2.1 Ácidos graxos saturados

Ácidos graxos saturados são os que possuem todos os átomos de carbono da cadeia hidrocarbonada ligados a, pelo menos, dois átomos de hidrogênio, ou seja, contêm somente ligações carbono-carbono simples, que se denominam *saturadas*; e são os menos reativos quimicamente.

A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos acila, contribui para que óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autooxidativa. Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo do ponto de fusão com o aumento no comprimento da cadeia carbônica. Ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono, raramente ocorrem em óleos comestíveis, porém são encontrados em ceras.

Os triacilgliceróis que contêm grupos acila de ácidos graxos saturados de cadeia média (C8 e C10), também conhecidos por triacilgliceróis de cadeia média (TCM), são utilizados por pessoas que têm deficiência da enzima lipase, produzida no pâncreas. Os TCM, após serem absorvidos sob a forma de triacilgliceróis, são hidrolisados e os ácidos caprílico e cáprico liberados e transportados rapidamente para o fígado via sistema nervoso, ao invés do sistema linfático como ocorre com os outros ácidos graxos.

A Tabela 1.2 apresenta os ácidos graxos saturados mais comumente encontrados nos óleos e gorduras comestíveis, descritos a seguir.

Tabela 1.2 – Principais ácidos graxos saturados encontrados em óleos e gorduras.

Símbolo*	Nome trivial	Nome sistemático	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C a 16 mmHg)	Principais fontes
C4:0	Butírico	Butanóico	-8	163 (a 760 mmHg)	Manteiga
C6:0	Capróico	Hexanóico	-3,4	107	Manteiga
C8:0	Caprílico	Octanóico	16,7	135	Gordura de coco
C10:0	Cáprico	Decanóico	31,6	159	Gordura de coco
C12:0	Láurico	Dodecanóico	44,2	182	Gordura de coco
C14:0	Mirístico	Tetradecanóico	54,4	202	Manteiga, gordura de coco
C16:0	Palmitico	Hexadecanóico	62,9	222	A maioria de óleos e gorduras
C18:0	Estearico	Octadecanóico	69,6	240	A maioria de óleos e gorduras
C20:0	Araquídico	Eicosanóico	75,4	204	Óleo de amendoim
C22:0	Behênico	Docosanóico	80,0	–	Óleo de amendoim
C24:0	Lignocérico	Tetracosanóico	84,2	–	
C26:0	Cerótico	Hexacosanóico	87,7	–	

* Número de átomos de carbono: número de duplas ligações.

Fonte: HUI (1996).

Ácido Butírico (C4:0). O ácido n-butírico ocorre na forma de ésteres em vários óleos, e na forma livre é encontrado na gordura do leite de vários mamíferos chegando a constituir até 15% dos ácidos totais, dependendo da fonte. É um líquido viscoso, de cheiro desagradável; o cheiro da manteiga rancificada se deve a esse ácido. Tem -8°C de ponto de fusão e ponto de ebulição de 163°C a 760 mmHg. É miscível com água, etanol e éter. É produzido por fermentação, especialmente pela ação de bactérias em açúcares e amido.

Ácido Capríco (C6:0). É encontrado na gordura do leite de cabra (aproximadamente 2,5%) e em pequenas quantidades (1%) no óleo de coco. É um líquido incolor, com ponto de fusão de $-3,4^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição de 107°C a 16 mmHg. É praticamente insolúvel em água, mas solúvel em etanol e éter etílico.

Ácido Caprílico (C8:0). O ácido caprílico é encontrado na gordura do leite, principalmente de cabra, em quantidades aproximadas de 3,5% e em menores quantidades na gordura do coco. É um óleo incolor, de ponto de fusão de $16,7^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição de 135°C . É insolúvel em água, mas bastante solúvel em etanol e éter etílico; é também solúvel em benzeno, clorofórmio, sulfeto de carbono e ácido acético glacial.

Ácido Cáprico (C10:0). O ácido cáprico é encontrado, juntamente com o ácido caprílico, nas gorduras de coco e leite, principalmente de cabra, onde pode constituir até 9% dos ácidos graxos totais. É obtido na forma de agulhas incolores, de ponto de fusão de $31,6^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição de 159°C . É insolúvel em água, mas solúvel em etanol e éter etílico.

Ácido Láurico (C12:0). Os ácidos láurico, palmítico e esteárico são os ácidos saturados mais amplamente distribuídos na natureza. O ácido láurico é encontrado no óleo de sementes das *Laureáceas*, de onde tem origem o seu nome. É também encontrado em grande quantidade no óleo de sementes das *Palmaceas* onde, às vezes, chegam a constituir 50% dos ácidos graxos totais. O leite pode chegar a ter 4,5% de ácido láurico. Embora estes lipídios provenham de espécies diferentes, os seus triacilgliceróis são conhecidos indistintamente por óleos ou gorduras de coco. Por isso, tornou-se preferível denominá-los óleos ou gorduras do grupo que fornecem ácido láurico. É um sólido

que cristaliza em agulhas incolores, de ponto de fusão de 44,2°C e ponto de ebulição igual a 182°C; é insolúvel em água, mas bastante solúvel em benzeno, etanol e éter etílico. O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação lipofílica apropriado para uso na indústria de detergentes. Os óleos ou gorduras do grupo contendo unidades acila do ácido láurico se caracterizam também por apresentarem índice de saponificação (IS) superior a 200 (240 – 250), já que os valores destes índices são inversamente proporcionais aos pesos moleculares médios dos seus triacilgliceróis.

Ácido Mirístico (C14:0). O ácido mirístico é encontrado, em quantidades variáveis, na maioria das gorduras animais e vegetais, chegando a constituir até 12% do total dos ácidos existentes na gordura do leite, e até 80% dos ácidos do óleo de noz-moscada (*Myristica fragans*), de onde deriva o seu nome. É um sólido cristalino, de ponto de fusão de 54,4°C e ponto de ebulição de 202°C. É insolúvel em água, solúvel em etanol e éter sulfúrico.

Ácido Palmítico (C16:0). O grupo acila saturado do ácido palmítico aparece como o mais amplamente distribuído na natureza. O ácido palmítico é sólido cristalino, com ponto de fusão igual a 62,9°C e ponto de ebulição de 222°C; a 345°C sofre decomposição. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas e animais terrestres e aquáticos, alcançando pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. As fontes mais expressivas são: azeite de dendê (30 – 50%), banha e sebo (20 – 30%), manteiga de cacau (25%) e gordura do leite (25 – 40%). O ácido palmítico funciona como precursor dos ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeia mais longa.

Ácido Esteárico (C18:0). O ácido esteárico é menos distribuído e ocorre em menor quantidade na natureza do que o ácido palmítico. É encontrado na maioria das gorduras das sementes e polpas de frutas, em óleos de animais marinhos e na gordura do leite. Juntamente com o ácido palmítico constitui até 40% do total de ácidos graxos do toucinho e sebo. É sólido, formando cristais incolores, com ponto de fusão de 69,6°C e ponto de ebulição de 240°C. É insolúvel em água, pouco solúvel em etanol e solúvel em éter etílico.

1.2.2 Ácidos graxos insaturados

Um grande número de ácidos graxos insaturados ocorre naturalmente, principalmente nas plantas superiores e em animais que vivem a baixas temperaturas. A maioria destes ácidos graxos contém um número par de átomos de carbono (geralmente 18) e ligações duplas na configuração *cis*.

Os ácidos graxos contendo uma, duas e três duplas ligações e 18 átomos de carbono são os principais ácidos graxos insaturados de origem vegetal e animal. Aqueles com quatro ou mais duplas ligações e 20 – 24 átomos de carbono são encontrados principalmente em óleos de origem marinha. A Tabela 1.3 lista os ácidos graxos insaturados mais importantes e suas principais fontes.

Por serem menos estáveis e sofrerem facilmente isomeria geométrica e de posição os ácidos graxos insaturados são mais difíceis de serem isolados, purificados e caracterizados do que os ácidos graxos saturados.

1.2.2.1 Ácidos graxos monoinsaturados

A maioria dos ácidos graxos monoinsaturados possuem a única dupla ligação entre os átomos de carbono 9 e 10, na posição 9, sendo pertencentes a família dos $\omega 9$. Dentre os monoinsaturados da família dos $\omega 9$, os ácidos oléico e palmitoléico são os mais importantes e largamente distribuídos na natureza. Os ácidos monoinsaturados que não possuem dupla ligação na posição 9 são constituintes minoritários dos óleos, com exceção do ácido erúcido.

Ácido Oléico (C18:1, $\omega 9$). É o mais comum entre todos os ácidos graxos, sendo encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras. É o componente principal do óleo de oliva, no qual chega a atingir níveis de até 80%. O metabolismo dos animais, incluindo o homem, pode sintetizar o ácido oléico introduzindo uma ligação dupla entre os átomos de carbono 9 e 10 do ácido esteárico. As plantas são capazes de produzir os ácidos $\omega 3$ e $\omega 6$ a partir do ácido oléico e os animais podem transformá-lo em uma grande variedade de ácidos graxos $\omega 9$. Durante o processo industrial de hidrogenação, o ácido oléico pode ser transformado em ácido elaídico (C18:1, 9-trans), seu isômero trans.

Tabela 1.3 – Principais ácidos graxos insaturados.

Símbolo*	Nome trivial	Nome químico	Ponto de fusão (°C)	Principais fontes
Ácidos graxos monoinsaturados				
C16:1 (ω7)	Palmitoléico	9-hexadecenóico	–	Gorduras do leite, óleos marinhos
C18:1 (ω9)	Oléico	9-octadecenóico	16,3	Óleo de oliva
C18:1 (ω9)	Elaídico	trans-9-octadecenóico	45	Gordura animal
C22:1 (ω9)	Erúcico	13-docosenóico	33,5	Óleo de colza
Ácidos graxos poliinsaturados				
C18:2 (ω6)	Linoléico	9,12-octadecadienóico	-5	Óleos de açafrão, girassol, algodão
C18:3 (ω3)	Linolênico	9,12,15-octadecatrienóico	-11	Óleos de linhaça e cânhamo
C20:4 (ω6)	Araquidônico	5,8,11,14-eicosatetraenóico	-49,5	Carnes e gorduras animais
C20:5 (ω3)	EPA	5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	–	Óleos marinhos
C22:6 (ω3)	DHA	4,7,10,13,16,19-docosahexaenóico	–	Óleos marinhos

* Número de átomos de carbono: número de duplas ligações.

Fonte: HUI (1996).

Ácido Palmitoléico (C16:1). É largamente distribuído na natureza como o ácido oléico, porém em baixa quantidade. O ácido palmitoléico é encontrado em maiores concentrações em óleos de animais marinhos (15 – 20%), óleo de peixe (8 – 15%) e na gordura do leite (2 – 6%). As sementes oleaginosas comuns contêm menos que 1% de ácido palmitoléico, exceto as de oliva (1,6%) e soja (1,2%).

Ácido Erúico (C22:1). Presente, em maiores quantidades, em óleos provenientes de sementes das plantas pertencentes à família *Cruciferea*, especialmente do gênero *Brassica*. O óleo de colza é o representante mais importante dos óleos do grupo do ácido erúico. Por meio de melhoramento genético, como no caso do óleo de canola, se tem conseguido óleos provenientes de sementes de plantas do gênero *Brassica* com teores de ácido erúico próximo a zero. O Comitê do *Codex Alimentarius* considera o óleo de colza, com quantidades iguais ou superiores a 5% de ácido erúico, impróprio para fins alimentícios.

1.2.2.2 Ácidos graxos poliinsaturados

Nos ácidos graxos poliinsaturados, a primeira insaturação ocorre na posição 9 e as demais duplas ligações localizam-se entre esta e a extremidade não-carboxilada da cadeia hidrocarbonada. Como regra, estes ácidos graxos apresentam suas duplas ligações separadas por um grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). Em algumas plantas, os ácidos poliinsaturados têm duplas ligações conjugadas.

Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser classificados de várias maneiras. A forma mais comum de classificação é aquela que agrupa os ácidos graxos conforme o número do carbono onde ocorre a primeira dupla ligação, contando-se a partir do grupo metílico terminal, antecedido pela letra grega ômega (ω).

Alguns dos ácidos graxos poliinsaturados produzem efeitos especiais no organismo vivo e são denominados ácidos graxos essenciais. Estes ácidos graxos não podem ser sintetizados pelo organismo humano e, desta forma, devem ser obtidos através da dieta uma vez que são essenciais à vida. Estão incluídos entre os ácidos graxos essenciais os ácidos linoléico ($\omega 6$) e α -linolênico ($\omega 3$).

Ácido Linoléico (C18:2, ω 6). É, sem dúvida, o ácido poliinsaturado mais importante em abundância e distribuição. É o componente principal de muitos óleos vegetais, incluindo os óleos de girassol, algodão, amendoim, soja e milho, entretanto, não é encontrado em óleos de animais marinhos. No óleo de girassol, o ácido linoléico pode constituir até 75% dos ácidos graxos totais. O ácido linoléico foi considerado, por muito tempo, como o ácido graxo mais importante visto que é precursor do ácido araquidônico no organismo humano. Os ácidos graxos ω 6 apresentam efeito hipocolesterolêmico e reduzem os níveis de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no sangue.

Ácido α -Linolênico (C18:3, ω 3). É um ácido poliinsaturado bastante difundido na natureza, sendo importante componente de óleos vegetais altamente insaturados. É o principal ácido graxo dos óleos de cânhamo (35%) e linhaça (45 – 50%). O ácido α -linolênico pode ser metabolizado a outros ácidos da família dos ω 3, DHA (ácido docosahexaenóico, C22:6) e EPA (ácido eicosapentaenóico, C20:5), por meio de processos enzimáticos que envolvem aumento no tamanho e no grau de insaturação da cadeia.

Enquanto o ácido α -linolênico é a principal fonte de ácidos ω 3 de origem vegetal, os ácidos DHA e EPA são ácidos graxos ω 3 encontrados em produtos de origem marinha (peixes e crustáceos). Entre os óleos vegetais comestíveis produzidos em grande escala, os de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico que, de acordo com a variedade, clima, solo e outros fatores, pode variar entre 5 a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Os ácidos graxos ω 3 têm sido considerados eficazes na prevenção e tratamento de uma série de doenças como aterosclerose, hipertensão, doenças cardiovasculares, câncer, diabetes, artrite e outras disfunções inflamatórias e auto-imunes.

Ácido Araquidônico (C20:4). Ocorre principalmente em óleos de origem animal, geralmente em níveis não excedentes a 1%. É produzido a partir do alongamento e aumento do grau de insaturação do ácido oléico. Este ácido encontra-se presente nos fosfolipídios do sangue, membrana celular, fígado, cérebro e é o ácido graxo majoritário na composição das glândulas supra-renais. Sua importância reside no fato de ser considerado essencial, estando relacionado à produção de eicosanóides no organismo humano.

1.2.2.3 Ácidos graxos trans

Um aspecto importante dos ácidos graxos insaturados é que eles apresentam isômeros geométricos cis e trans. A maior parte dos ácidos graxos insaturados presentes nos alimentos apresenta a configuração cis. A formação dos isômeros trans ocorre principalmente durante o processo de hidrogenação dos óleos, mas podem também ocorrer nas fases de branqueamento e desodorização do processo de refino.

Monômeros trans, principalmente de octadecenoatos, são compostos minoritários na maioria dos óleos e gorduras. A exceção é o percentual de ácidos graxos trans que ocorrem nas gorduras dos ruminantes, como manteiga e sebo bovino.

A dupla ligação na configuração trans apresenta menor energia que a ligação cis. A molécula na configuração trans assume um arranjo linear como a encontrada nos ácidos graxos saturados. O ácido oléico, por exemplo, é líquido à temperatura ambiente com um ponto de fusão de 16,3°C, enquanto seu isômero cis, o ácido eláidico, possui ponto de fusão de 45°C, apresentando-se sólido à temperatura ambiente.

O efeito de isômeros trans nos alimentos tem despertado grande interesse, principalmente, no que diz respeito aos aspectos de digestibilidade, metabolismo, absorção, acúmulo no organismo e aos seus efeitos nas funções enzimáticas, transporte e deposição de colesterol nas artérias, doenças cardíacas e câncer. Há evidências de que os ácidos graxos trans apresentam ação prejudicial à saúde, ou pelo menos diferente da dos ácidos cis essenciais, concorrendo com estes no metabolismo dos lipídios.

1.2.2.4 Ácidos graxos incomuns

Os ácidos graxos com número ímpar de átomos de carbono aparecem em pequenas quantidades em gorduras animais (C1 a C23), em óleos de peixes (C13 a C19) ou em gorduras vegetais (C9 a C23), não superando em nenhum caso 1 a 2% do total da gordura.

O ácido isovalérico (ácido 4-metil butanóico) e o ácido valérico são ácidos com número ímpar de carbonos na molécula, constituindo exceções entre os ácidos naturais. Ocorre livre na raiz valeriana e também em óleos de alguns peixes. É um líquido incolor, de ponto de fusão de -35,5°C e ponto de ebulição de 177°C; é solúvel em água,

etanol e éter etílico.

Dos ácidos graxos com número ímpar de átomos de carbono existem os ácidos pentadecanóico e heptadecanóico (ácido margárico) na gordura do leite e em uma série de gorduras vegetais. Aparecem em pequenas proporções e, portanto, são dificilmente detectados. A Tabela 1.4 indica os principais ácidos graxos incomuns encontrados em óleos e gorduras.

Tabela 1.4 – Ácidos graxos de cadeia linear e número ímpar de carbonos.

Símbolo*	Nome trivial	Nome químico	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
C5:0	Valérico	Pentanóico	-33,5	186
C7:0	Enântico	Heptanóico	-7,1	223
C9:0	Pelargônico	Nonanóico	12,5	256
C15:0	Pentadecílico	Pentadecanóico	52,1	—
C17:0	Margárico	Heptadecanóico	61,3	175

* Número de átomos de carbono: número de duplas ligações.
Fonte: HUI (1996).

Outros ácidos graxos, de estrutura mais complexa, também estão situados na categoria de ácidos graxos incomuns. Os ácidos graxos ramificados são raros nos alimentos. O ácido ricinoléico apresenta um grupo hidroxila no carbono 12 e é encontrado no óleo de mamona em elevada proporção (87%). O teor de ácido ciclopropenóide, calculado como ácido malvático, aparece em diminuta proporção no óleo de algodão (0,56 a 1,12%).

1.3 Componentes minoritários em óleos vegetais

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilgliceróis, mas estão presentes, em menores quantidades, outros constituintes de grande interesse chamados componentes minoritários. Os principais compostos minoritários presentes em óleos e gorduras, os quais representam 1 a 2%, são fosfolipídios, cerídios, clorofila, constituintes insaponificáveis e os produtos de alteração.

1.3.1 Fosfolipídios

Os fosfatídios ou fosfolipídios são lipídios complexos que contêm fósforo e possuem, como núcleo da molécula, glicerol ou esfingosina. No primeiro caso denominam-se fosfoglicerídios e no segundo, esfingolipídios, tendo esses últimos, pouca importância na alimentação.

Os fosfoglicerídios são diacilglicerídios com uma molécula de ácido fosfórico unida ao glicerol por meio de ligação éster, e uma base que pode ser nitrogenada, como a colina (Figura 1.2), a etanolamina, o aminoácido serina ou um álcool como o inositol.

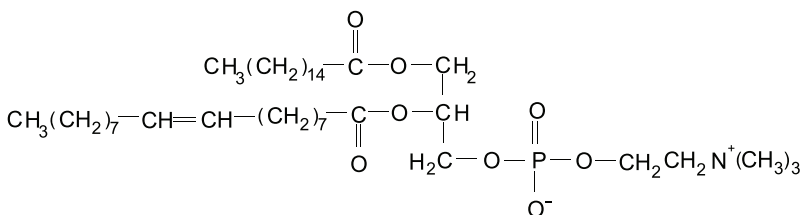


Figura 1.2 – Estrutura química do fosfoglicerídio fosfatidil colina.

Devido a sua elevada insaturação, os fosfoglicerídios oxidam-se facilmente e são iniciadores de muitas reações de deterioração em gorduras animal e vegetal, embora em alguns casos atuem como antioxidantes naturais, protegendo as gorduras que os contêm.

As moléculas dos fosfoglicerídios, principalmente a lecitina ou fosfatidilcolina, têm capacidade de atuar como emulsificante por apresentarem uma região hidrofílica e outra, representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, hidrofóbica.

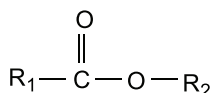
Nos óleos brutos vegetais, os fosfolipídios estão presentes em níveis que variam de 0,1 a 1,8%. Os fosfolipídios são removidos por meio do processo de degomagem que se baseia na insolubilização do composto pela hidratação da região hidrofílica da molécula.

A importância da remoção dos fosfolipídios do óleo bruto consiste em facilitar a etapa subsequente de refino propiciando maior rendimento. Além disso, pelo fato de serem quelantes de metais, a remoção dos fosfolipídios resulta na eliminação de ferro e cobre, compostos que diminuem a estabilidade oxidativa dos óleos. O óleo

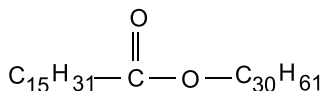
refinado é praticamente isento de fosfolipídios.

1.3.2 Cerídios

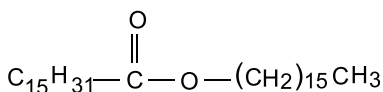
É a designação dos ésteres de ácidos graxos com monoálcoois (eventualmente di) de massa molecular suficientemente elevada, o que os tornam insolúveis no óleo. São extremamente resistentes à hidrólise. Alguns óleos vegetais se tornam turvos em temperatura baixa devido à presença de cerídios. A Figura 1.3 ilustra alguns exemplos destes compostos.



R_1 e R_2 são cadeias alquílicas longas



palmitato de miricila, principal componente da cêra da abelha (ponto de fusão = 72°C)



palmitato de cetila

Figura 1.3 – Estrutura química de alguns cerídios.

1.3.3 Clorofila

É o pigmento lipossolúvel que imprime a coloração verde aos óleos e gorduras. No óleo de oliva, a cor atribuída pela clorofila é perfeitamente aceitável, contudo, na maioria dos óleos vegetais tal pigmentação é indesejável.

A clorofila é removida por adsorventes, como argila ativada, carvão ou sílica no processo de clarificação. Esse composto pode atuar como fotossensor nos óleos comestíveis. Os fotossensores ao absorverem energia luminosa, catalisam reações fotoquímicas, transformando o oxigênio tripleto em singleto, que irá reagir diretamente

com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos. A presença de fotossensores nos óleos acelera a oxidação principalmente na presença da luz. A Figura 1.4 mostra a estrutura química da clorofila a.

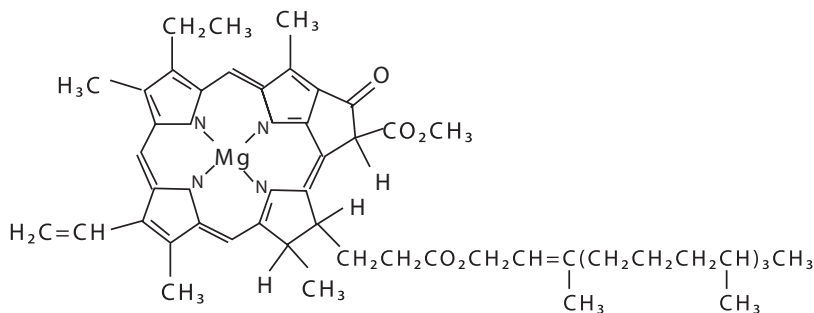


Figura 1.4 – Estrutura química da clorofila a.

1.3.4 Insaponificáveis

A fração insaponificável dos lipídios compreende os constituintes que após a saponificação se tornam solúveis em solventes orgânicos. A proporção de matéria insaponificável de um lipídio depende evidentemente da origem biológica deste lipídio, dos tratamentos a que foi submetido, do tipo e da natureza da extração. Entre os componentes da matéria insaponificável encontram-se hidrocarbonetos, esteróis, carotenóides e vitaminas lipossolúveis.

O estudo da composição da fração insaponificável é uma ferramenta para a identificação, caracterização e verificação da adulteração em óleos e gorduras.

1.3.4.1 Hidrocarbonetos

A fração insaponificável dos lipídios contém uma pequena quantidade de hidrocarbonetos diversos: os alifáticos saturados e insaturados e os hidrocarbonetos de origem terpênica. Os óleos de oliva e de gérmen de arroz são especialmente ricos nesses compostos. O principal hidrocarboneto desses óleos é o esqualeno, um triterpeno

linear, conforme mostra a Figura 1.5.

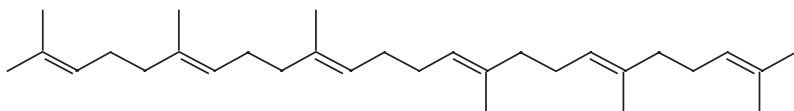


Figura 1.5 – Estrutura química do esqualeno.

1.3.4.2 Esteróis

Os esteróis constituem uma importante fração da matéria insaponificável dos óleos e gorduras comestíveis. São definidos, quimicamente, como esteróides insaturados que contêm um grupo hidroxílico e uma cadeia alifática de oito ou mais carbonos.

Todos os esteróis são derivados de um composto denominado esqualeno, o qual sofre ciclização, insaturação e hidroxilação originando lanosterol e cicloartenol, precursores dos esteróis em animais e plantas, respectivamente.

O colesterol é o principal esteroide presente em gorduras animais, mas em óleo vegetal é pouco encontrado. Os esteróis de maior ocorrência em óleos vegetais são: campesterol, estigmasterol e sitosterol, designados coletivamente de fitosteróis, conforme ilustra a Figura 1.6.

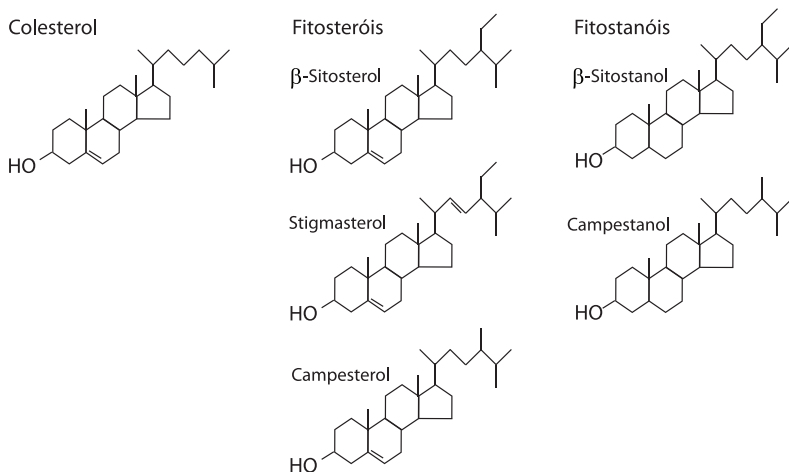


Figura 1.6 – Estrutura química de alguns esteróis.

1.3.4.3 Carotenóides

Esses pigmentos são sintetizados unicamente pelos vegetais e são precursores da vitamina A. Os carotenóides são tetraterpenos biosintetizados a partir de oito unidades de isopreno. São divididos em duas classes principais, carotenos e xantofilas. São responsáveis pela cor amarela ou avermelhada da maioria dos óleos vegetais, contudo sua concentração é baixa.

Os carotenóides são altamente insaturados, solúveis em óleos e gorduras e insolúveis em água. Os principais carotenos encontrados nos óleos vegetais são o β -caroteno, habitualmente majoritário, o α -caroteno e o licopeno. São removidos do óleo no refino, durante o processo de branqueamento. Os principais carotenóides estão apresentados na Figura 1.7.

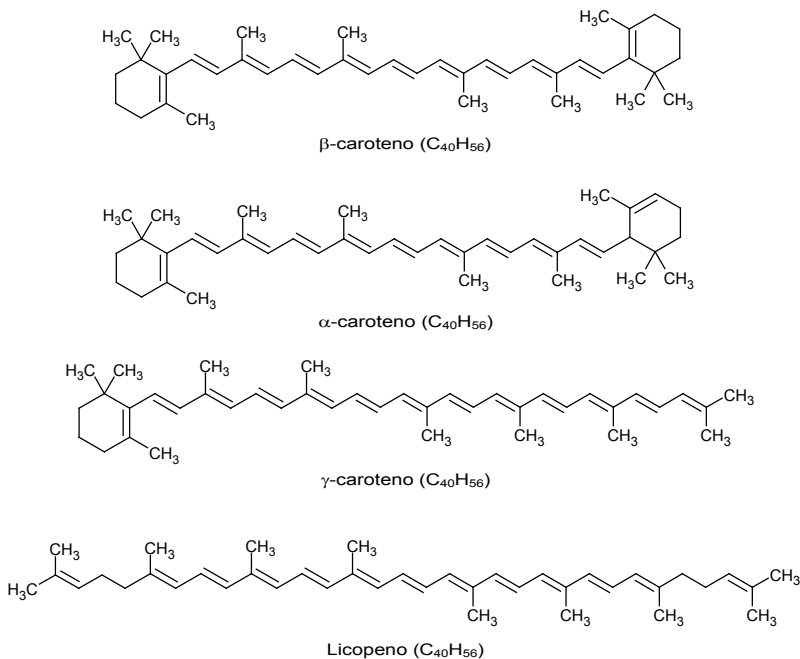


Figura 1.7 – Estrutura química de alguns carotenóides.

1.3.4.4 Vitaminas lipossolúveis

Vitamina A. São dez os carotenos que exibem atividade de vitamina A, ou seja, no organismo desempenham as mesmas funções da vitamina A. Os mais importantes são α e β -caroteno. No organismo, reações metabólicas convertem cada molécula de β -caroteno em duas de retinol, considerado a forma primária da vitamina A. Importante para as funções da retina, a vitamina A também apresenta função antioxidante. A Figura 1.8 ilustra a estrutura química da vitamina A.

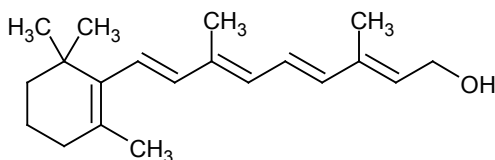


Figura 1.8 – Estrutura química da vitamina A.

Vitamina D. Encontra-se na natureza exclusivamente ligada às gorduras de origem animal. Embora cerca de 10 compostos diferentes exibam atividade de vitamina D, apenas dois são considerados importantes: as vitaminas D_2 (ergocalciferol) e D_3 (colecalciferol), mostradas na Figura 1.9. Ambas podem ser formadas a partir de suas pró-vitaminas, no organismo, por radiação UV. No homem, a pró-vitamina 7-de-hidrocolesterol, que ocorre na pele, pode ser convertida pela luz do sol na vitamina D_3 . A vitamina D age como hormônio na regulação do cálcio dos ossos e do sangue.

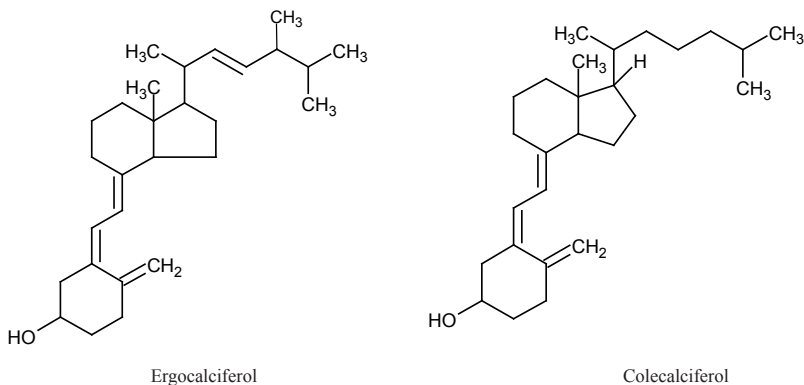
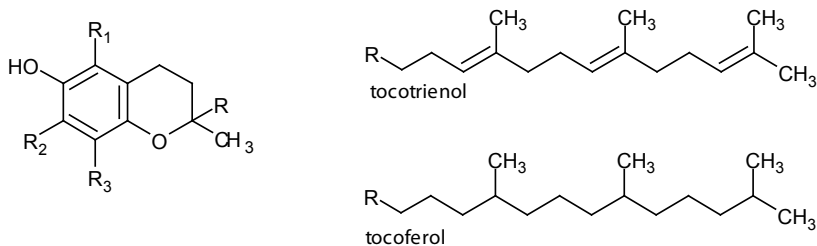


Figura 1.9 – Estrutura química da vitamina D_2 e vitamina D_3 .

Vitamina E. Os compostos que compreendem o grupo da vitamina E dividem-se em duas classes distintas, ambas derivadas de um anel cromanol: os tocoferóis e os tocotrienóis (Figura 1.10). Dentro de cada série, os compostos somente diferem no número e na posição de grupos metil na estrutura anelar. Os tocoferóis, conforme localização do grupo metila no anel, são designados α , β , γ e δ -tocoferol.



α - toco : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

β - toco : $R_1 = R_3 = \text{CH}_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

γ - toco : $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_1 = \text{H}$

δ - toco : $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{CH}$

Figura 1.10 – Vitamina E: α -, β -, γ - e δ -tocoferol e tocotrienol correspondentes.

O termo vitamina E refere-se aos tocoferóis e tocotrienóis coletivamente. O α -tocoferol é o homólogo mais largamente distribuído na natureza e é o mais biologicamente ativo de todos os compostos com atividade vitamínica E.

Ao que tudo indica, a principal função do α -tocoferol no organismo é interromper as reações em cadeia (com radicais livres) que ocorrem quando a porção lipídica das células (membranas) entra em peroxidação. As principais fontes de tocoferóis são os óleos vegetais de milho, algodão, girassol, soja, oliva e amendoim. Os tocoferóis são importantes não somente pela sua ação vitamínica “E” *in vivo*, mas também pela sua ação antioxidante.

Vitamina K. Na natureza encontram-se duas vitaminas K, uma de origem vegetal ou vitamina K_1 e outra de origem microbiana ou vitamina K_2 . Também conhecida como vitamina da coagulação, o termo vitamina K é usado como descritor genérico para o composto

2-metil-1,4-naftoquinona e todos os derivados que apresentam qualitativamente atividade biológica semelhante. A Figura 1.11 ilustra a estrutura química da filoquinona, menaquinona e menadiona

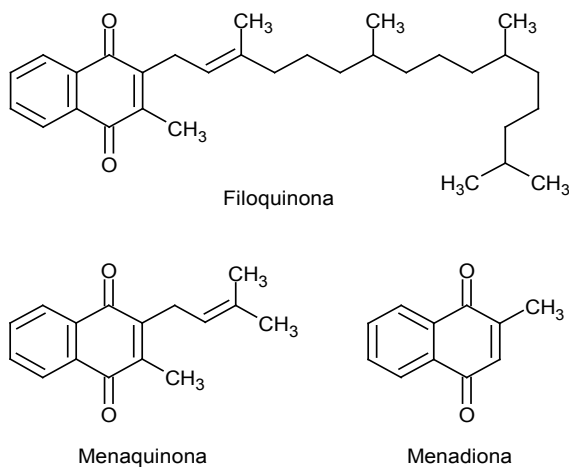


Figura 1.11 – Estrutura química da filoquinona, menaquinona e menadiona.

1.3.5 Produtos de alterações

Numerosos rearranjos e produtos de decomposição são formados durante o processamento de óleos. A oxidação e a polimerização podem ocorrer em todas as etapas do refino. A polimerização pode ocorrer por duas formas: polimerização térmica na ausência de ar (desodorização) ou polimerização oxidativa, quando o oxigênio está presente. A polimerização térmica produz dímeros e polímeros. A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados a temperatura abaixo de 100°C pode levar à formação de hidroperóxidos conjugados, que produzem radicais livres, estes podem formar polímeros. A importância em se considerar estes produtos de degradação está na sua toxicidade.

Aldeídos e cetonas de origem oxidativa podem estar presentes nos óleos e gorduras e são responsáveis pelos odores indesejáveis.

1.3.6 Contaminantes

A contaminação de alimentos não é um problema recente. Contudo, durante o último século, o risco de um alimento estar contaminado por um agente químico ou biológico tem aumentado. Contaminantes, em geral, são definidos como qualquer substância ou agente que está presente no alimento e é considerado indesejável. Algumas substâncias, as quais não ocorrem naturalmente, podem estar presentes em óleos brutos, ou ainda serem adicionadas durante o refino. Estes incluem os pesticidas, hexana residual e óleo térmico.

Existem ainda os compostos metálicos, principalmente ferro e cobre, que podem ser incorporados à fração lipídica em pequenas quantidades, mas podem atuar como catalisadores na oxidação.

1.4 Referências bibliográficas

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Aspectos tecnológicos e nutricionais das vitaminas lipossolúveis. **Nutrição Brasil**, v. 5, n. 5, p. 287-291, 2006.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. Lípidos. In: BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1985. cap. 3, p. 133-209.

DERGAL, S. B. Lípidos. In: DERGAL, S. B. **Química de los alimentos**. Madrid: Alhambra, 1981. cap. 4, p. 161-203.

DUGAN, L. Lípidos. In: FENNEMA, O. R. **Introducción a la ciencia de los alimentos**. Barcelona: Reverté, 1982. v. 1, cap. 4, p. 162-238.

FERRARI, R. A. Componentes minoritários de óleos vegetais. **Óleos & Grãos**, Curitiba, p. 20-28, jan/fev, 2001.

GUNSTONE, F. D. **Fatty acid and lipid chemistry**. London: Chapman & Hall, 1996. 252 p.

HUI, Y. H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, 2, 3, 4, 5.

LAWSON, H. **Food oils and fats**: technology, utilization, and nutrition. New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

MAHAN, L. K.; ARLIN, M. T. Lipídios. In: MAHAN, M. T.; ARLIN, M. T. **Krause**: alimentos, nutrição e dietoterapia. São Paulo: Roca, 1995. p. 40-51.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Esteróis em óleos vegetais: aspectos químicos e tecnológicos. **Higiene Alimentar**, v. 21, n. 156, p. 58-62, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.) **Food chemistry**. 2th ed. New York: Marcel Dekker, 1985. p. 139-244.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. I. H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre, 2005, vol. 1.

QMCWEB – Revista eletrônica do departamento de química da UFSC. Disponível em <<http://www.qmcweb.org>>. Acesso em: 2 maio 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2004.

SONNTAG, N. O. V. Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. v. 1, p. 1-98.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIE, I. **Lipídeos**: aspectos funcionais e novas tendências. Campinas: ITAL, 2002.

WATKINS, S. M.; GERMAN, J. B. Unsaturated fatty acids. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Ed.) **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. 2th ed. New York: Marcel Dekker, 2002. p. 559-588.

ZILLER, S. **Grasas y aceites alimentarios**. Zaragoza: Acribia, 1994.

Capítulo 2 – PROPRIEDADES FÍSICAS E REAÇÕES QUÍMICAS

2.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas dos lipídios consistem em um critério útil para avaliar o estágio de processamento ou a utilidade de uma gordura para aplicação em um produto específico. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a composição química dos triacilgliceróis. De maior importância são as que se relacionam com as mudanças de fase dos triacilgliceróis.

Muitas das propriedades funcionais das gorduras que se utilizam na elaboração de margarinas, emulsões dependem da estrutura e das propriedades físicas dos lipídios que, por sua vez, dependem da composição química de suas moléculas.

2.1.1 Densidade

A densidade é uma propriedade importante para se definir equipamentos de manuseio de gorduras. Fornece uma estimativa da razão sólido-líquido da gordura (índice de gordura sólida ou teor de sólidos).

A força de atração entre as moléculas e a sua capacidade de empacotamento determina a viscosidade, a densidade e outras propriedades físico-químicas. Os triacilgliceróis que contêm ácidos graxos insaturados ou ramificados têm menor capacidade de empacotamento que aqueles que contêm ácidos graxos saturados e de cadeias lineares. Por isso, possuem menor densidade. As gorduras são mais densas no estado sólido do que no estado líquido, mostram contração de volume durante a solidificação e maior expansão na fusão.

A densidade das gorduras sólidas ou líquidas é bastante constante para os diferentes tipos de triacilgliceróis, mas a diferença é grande entre os estados sólido e líquido. Assim, o volume da banha aumenta 13% ao passar do estado sólido ao líquido. Essa mudança de volume é utilizada para determinar o conteúdo de sólidos nas gorduras parcialmente fundidas.

Todas as gorduras expandem-se na mesma magnitude ao passar de sólidas a líquidas. Assim, todo aumento de volume que

exceda o que corresponde aos sólidos deve decorrer da transformação de sólidos em líquidos e será diretamente proporcional a essa mudança.

2.1.2 Pontos de fumaça, faísca e combustão

Os pontos de fumaça, faísca e combustão de um óleo ou gordura medem sua estabilidade térmica, quando aquecido em contato com o ar atmosférico.

O ponto de fumaça é a temperatura na qual são constatadas as primeiras fumaças da matéria graxa sob aquecimento.

O ponto de faísca é a temperatura na qual os componentes voláteis da matéria graxa são emitidos com tal velocidade que são capazes de iniciar uma ignição, mas não de suportar uma combustão.

O ponto de combustão é a temperatura na qual os voláteis desprendidos podem suportar uma combustão. O ponto de combustão é aproximadamente 50°C mais alto que o ponto de faísca, que, por sua vez, é aproximadamente 140°C mais elevado que o ponto de fumaça.

As temperaturas referentes aos pontos de fumaça, faísca e combustão de um óleo são diminuídas quando esse óleo apresentar ácidos graxos livres, emulsificantes e resíduos de alimentos (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Efeito da concentração de ácidos graxos livres nos pontos de fumaça, faísca e combustão em óleo de soja.

Concentração de ácidos graxos livres (%)	Temperatura (°C)		
	Ponto de fumaça	Ponto de faísca	Ponto de combustão
0,05	210	330	370
0,5	160	290	350
5,0	125	260	320

2.1.3 Viscosidade

Propriedade física relacionada à fluidez do óleo, de fundamental importância no processamento e manipulação, principalmente quando o produto vai ser estocado e/ou bombeado através de tubulações.

A viscosidade deve-se à fricção interna entre os lipídios que a constituem. Devido ao elevado número de moléculas que formam uma gordura, geralmente a viscosidade é alta, variando de acordo com as características dos ácidos graxos. Desta forma, a viscosidade aumenta quando cresce o comprimento da cadeia dos ácidos graxos componentes e diminui ao aumentar o grau de insaturação (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Viscosidade de alguns óleos e gorduras.

Matéria graxa	Viscosidade (cP)			
	38°C	50°C	99°C	100°C
Gordura de porco	44	25	9	–
Sebo de boi	–	34	–	10
Óleo de algodão	36	–	8	–
Óleo de soja	29	–	8	–
Óleo de coco	30	–	6	–
Óleo de girassol	33	–	8	–

2.1.4 Cold Test

É o tempo necessário para se desenvolver uma aparência turva na amostra de óleo mantido em banho de gelo. O valor mínimo aceitável para um óleo destinado a saladas é de 5,5 horas. Ao contrário, um óleo destinado à preparação de maionese deve superar esta prova, já que uma cristalização do mesmo provocaria a quebra da emulsão quando o produto fosse armazenado em um refrigerador.

2.1.5 Polimorfismo

As gorduras diferenciam-se dos óleos no grau de solidificação à temperatura ambiente, já que os óleos são líquidos nessas condições. O estado sólido de uma gordura é consequência do aparecimento de cristais. O tamanho dos cristais de gordura oscila entre 0,1 e 5 µm e, eventualmente, pode alcançar 50 a 100 µm.

Um fator importante na solidificação de óleos é o polimorfismo, ou seja, a existência de mais de uma forma cristalina. O polimorfismo resulta dos diferentes modos possíveis de empacotamento molecular no cristal. Os triacilgliceróis podem ocorrer em três principais formas cristalinas designadas de α, β' e β que apresentam característicos pontos de fusão. Na Tabela 2.3 são indicadas as principais características das três formas cristalinas que ocorrem nos triacilgliceróis.

Tabela 2.3 – Características das formas polimórficas dos triacilgliceróis.

Característica	Forma α	Forma β'	Forma β
Empacotamento do cristal	Hexagonal	Ortorrômboico	Tricíclico
Espectro infravermelho (cm ⁻¹)	720	727 e 719	717
Densidade	Menos densa	Intermediária	Mais densa
Ponto de fusão	Menor	Intermediário	Maior

A forma β é a mais estável, e nela se transformam as outras formas mais instáveis quando deixadas em repouso. Esta forma é típica do azeite de oliva, óleos de algodão, girassol, milho, coco, palma e amendoim, e banha. A forma β' é característica das gorduras, das banhas modificadas, dos sebos e do óleo de algodão parcialmente modificado.

Do ponto de vista tecnológico, o polimorfismo permite que se prepare uma mistura de vários óleos e gorduras e se obtenha a mesma composição em ácidos graxos que a gordura de coco, por

exemplo, porém com ponto de fusão e consistência diferentes daquelas da gordura natural.

2.1.6 Cor

Cada tipo de óleo apresenta uma cor característica, entretanto, a coloração amarela clara é a mais apreciada pelos consumidores.

Durante o refino, a cor é removida do óleo bruto pelo processo de branqueamento. Óleos refinados que apresentam cor escura podem ser resultado de um processo inadequado de refino ou armazenamento.

Alguns óleos apresentam coloração diferenciada dos demais. O óleo de palma bruto ou azeite de dendê, por exemplo, possui coloração avermelhada devido à presença de corantes naturais como α - e β -caroteno. No azeite de oliva, a alta concentração de clorofila é responsável pela tonalidade esverdeada.

Em produtos gordurosos, como manteiga e margarina, corantes são adicionados durante o processamento para obtenção de um produto com coloração amarela. Os corantes usualmente utilizados são β -caroteno e urucum.

2.1.7 Ponto de fusão

O ponto de fusão é a temperatura na qual uma substância passa do estado físico sólido para o líquido. Os ácidos graxos têm um ponto de fusão específico que depende fundamentalmente das características abaixo relacionadas:

Tamanho da cadeia. Os ácidos graxos saturados de cadeia curta, com até 8 átomos de carbono, têm consistência líquida, enquanto aqueles com mais de 8 átomos de carbonos têm consistência sólida.

Grau de saturação. Os ácidos graxos saturados são sólidos à temperatura ambiente, a existência de duplas ligações abaixa o ponto de fusão com tendência à consistência líquida.

Isomeria. A presença de duplas ligações na cadeia carbônica possibilita a existência de isômero cis e trans. O aumento da quantidade de isômero trans tende a um aumento do ponto de fusão.

Na Tabela 2.4 estão apresentados os ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão.

Tabela 2.4 – Ponto de fusão de alguns ácidos graxos.

Nome Comum	Simbologia	Ponto de Fusão (°C)
Cáprico	C10:0	31
Láurico	C12:0	48
Mirístico	C14:0	58
Palmístico	C16:0	64
Esteárico	C18:0	69
Araquídico	C20:0	75
Behênico	C22:0	80
Lignocérico	C24:0	84
Petroselínico	C18:1 (6c)	29
Petroselaídico	C18:1 (6t)	54
Oléico	C18:1 (9c)	16
Elaídico	C18:1 (9t)	45
Cis-vacênico	C18:1 (11c)	15
Trans-vacênico	C18:1 (11t)	44
Gadoléico	C20:1 (9c)	34
Erúcico	C20:1 (11c)	33
Linoléico	C18:2 (9c, 12c)	-5
Linoelaídico	C18:2 (9c, 12t)	28
α -linolênico	C18:3 (9c, 12c, 15c)	-11
	C18:3 (9t, 12t, 15t)	30
α -eleosteárico	C18:3 (9c, 11t, 13t)	49
β -eleosteárico	C18:3 (9t, 11t, 13t)	71
Araquidônico	C22:4 (5c, 8c, 11c, 14c)	-50

O ponto de fusão dos compostos puros é bem definido, porém a composição variável dos triacilgliceróis dos óleos e gorduras naturais ou transformados estabelece uma faixa mais ampla ou um intervalo de temperatura, já que cada acilglicerol tem um ponto de fusão diferente. Nesse caso o ponto de fusão é a temperatura na qual a última fração sólida de gordura se funde.

A determinação do ponto de fusão apresenta interesse principalmente nas gorduras animais e modificadas. No caso dos óleos vegetais o interesse é menor, já que, em sua grande maioria, são líquidos à temperatura ambiente.

2.1.8 Índice de refração

É baseado na relação entre a velocidade da luz no ar e no meio constituído pela substância em exame. Mais precisamente, o índice de refração é a relação que existe entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração.

O índice de refração dos óleos e das gorduras aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e também com a insaturação, podendo ser correlacionado com o índice de iodo, que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas. A determinação do índice de refração tem grande utilidade no controle do processo de hidrogenação.

2.2 Reações químicas

2.2.1 Esterificação

Na sua maioria, os ácidos graxos se apresentam na natureza como ésteres e são consumidos deste modo. São exemplos de ésteres os triacilgliceróis, os constituintes predominantes dos óleos e gorduras. Quando consumidos e digeridos, as gorduras são hidrolisadas inicialmente a diacilgliceróis e monoacilgliceróis que também são ésteres. Depois, estes ésteres são hidrolisados formando glicerol e ácidos graxos.

No processo inverso, a esterificação um álcool como o glicerol

reage com ácidos graxos para formar ésteres como mono, di e triacilgliceróis (Figura 2.1).

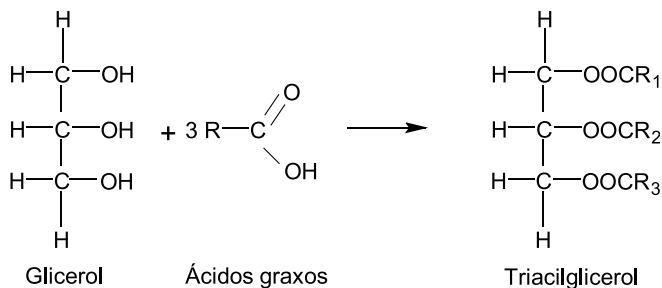


Figura 2.1 – Reação de esterificação.

Em outro processo alternativo de esterificação, denominado alcoólise, um álcool como o glicerol reage com óleos e gorduras para produzir ésteres do tipo mono e diacilgliceróis, usados agentes emulsificantes (ZILLER, 1994).

2.2.2 Hidrogenação

A adição de hidrogênio (H_2) às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, livres ou combinados, é chamada reação de *hidrogenação*, representada pela Figura 2.2.

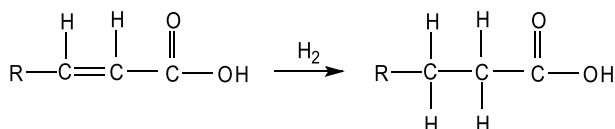


Figura 2.2 – Representação da reação de hidrogenação do ácido graxo.

Essa reação é de grande importância industrial, pois permite a conversão de óleos em gorduras adequadas para a produção de margarinas e para a aplicação em produtos de panificação, sorvetes, entre outros. Também utilizada para melhorar a consistência de gorduras ou, ainda, para reduzir sua sensibilidade à rancidez oxidativa.

Durante a hidrogenação, o óleo líquido, misturado com um catalisador sólido, reage com hidrogênio gasoso. A velocidade da reação depende das características da matéria graxa a ser hidrogenada, da natureza e concentração do catalisador, da temperatura, da pressão e do grau de agitação usado no processo.

Os catalisadores de hidrogenação mais eficientes são a platina e o paládio, porém não são utilizados na indústria devido ao elevado preço. O níquel em pó é o catalisador mais empregado na hidrogenação de óleos e gorduras.

O catalisador metálico atua adsorvendo os reagentes sobre sua superfície. Esse processo rompe parcialmente a ligação $C = C$ e a ligação $H - H$, enquanto ligações secundárias se estabelecem com o catalisador. Nesse ponto, forma-se transitoriamente um complexo organometálico lábil e de vida curta que, por isso, não pode ser isolado. Em seguida, efetiva-se a adição, e o produto é dessorvido, deixando a superfície do catalisador livre para adsorver novas moléculas de reagente. Geralmente, a hidrogenação é conduzida de forma incompleta, visando à produção de gorduras parcialmente hidrogenadas. O processo é controlado pelos índices de refração e iodo.

Industrialmente, o processo de transformação de óleos para gorduras realiza-se por meio da hidrogenação catalítica de duplas ligações, aumentando a ocorrência de ácidos graxos com ponto de fusão acima da temperatura ambiente. Entretanto, esse processo também produz ácidos graxos insaturados na forma trans e em grande quantidade.

2.2.3 Interesterificação

A transesterificação, também chamada de interesterificação, pode ser entendida como a quebra de um triacilglicerol específico com remoção de um ácido graxo ao acaso, embaralhamento deste com o restante dos ácidos graxos e sua substituição ao acaso por outro ácido graxo. A Figura 2.3 apresenta a reação de interesterificação.

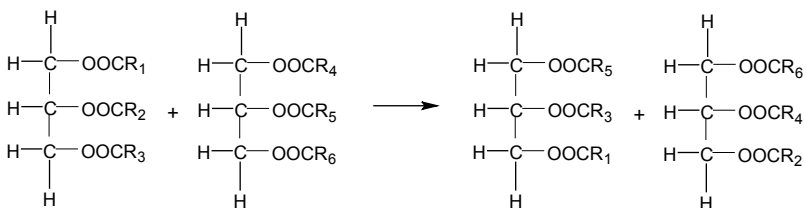


Figura 2.3 – Reação de interesterificação.

Com o processo de transesterificação, consegue-se modificar a posição dos ácidos graxos entre diferentes posições na hidroxila, seja no mesmo triacilglicerol (transesterificação intramolecular) ou em triacilgliceróis diferentes (transesterificação intermolecular). Trata-se, portanto, de uma redistribuição aleatória que melhora a consistência e a utilidade dessas gorduras. Por isso, tal reação é usada na indústria para modificar o comportamento cristalino de uma gordura e suas propriedades físicas, sem o inconveniente de formar isômeros *trans*, pois não modifica os ácidos graxos; logo, apresenta-se com bom substituto do tratamento de hidrogenação.

A transesterificação é produzida em presença de vários catalisadores, como estanho, chumbo, zinco, cádmio ou, ainda, com metais alcalinos ou alcalinos térreos, sendo muito efetivos os alcoolatos, amidas, hidretos em concentrações de 0,1 a 0,3%. O uso de catalisadores diminui o tempo da reação e permite a utilização de temperatura baixas.

Se a gordura original é um óleo que contém quantidade considerável de ácidos graxos saturados, esse método facilita sua conversão em um óleo de consistência de uma gordura emulsificante (*shortening*), sem necessidade de recorrer à hidrogenação ou à mistura com gorduras duras.

O processo de transesterificação é utilizado amplamente na elaboração de *shortening* a partir de banha, melhorando as características plásticas e suas qualidades emulsificantes, tornando-os adequados para a elaboração de bolos e sorvetes. A transesterificação também permite preparar mono e diglicerídios, amplamente utilizados nos alimentos como agentes emulsificantes.

2.2.4 Halogenação

Do mesmo modo que as duplas ligações recebem hidrogênio e se tornam ligações simples, elas podem receber halogênios. Os halogênios incluem cloro, bromo, e principalmente iodo. Eles podem ser acrescentados prontamente nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados como demonstra a Figura 2.4.

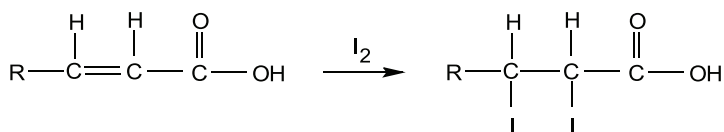


Figura 2.4 – Reação de halogenação.

Essa propriedade conduz à obtenção de um dos índices de qualidade que caracterizam os óleos, o índice de iodo. Através da determinação do índice de iodo pode avaliar a quantidade de insaturações presentes no triacilglicerol.

2.2.5 Hidrólise

A hidrólise envolve a quebra de ligações éster no triacilglicerol com formação de ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol (Figura 2.5). Pode ser provocada por enzimas (lipases) ou por agentes químicos como ácidos e bases.

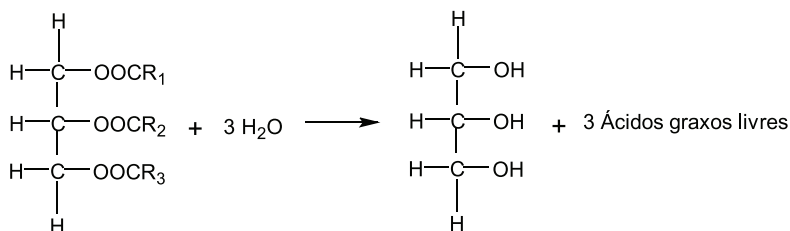


Figura 2.5 – Reação de hidrólise.

A hidrólise de origem enzimática pode ser minimizada pela inativação térmica, enquanto que, a hidrólise química tem sua velocidade aumentada pelo aquecimento.

Esta alteração é importante para aqueles lipídios que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular, os quais têm volatilidade suficiente, quando livres, para serem perceptíveis pelo cheiro mesmo em pequenas quantidades. São comumente atingidos por este tipo de rancificação os lipídios originados do leite e do coco.

A reação hidrolítica pode ser inibida pela eliminação de água no lipídio, pelo uso de temperaturas baixas e evitando o uso prolongado do lipídio no processamento de alimentos.

2.2.6 Saponificação e neutralização

O aquecimento de um triacilglicerol em presença de solução aquosa de álcali (soda cáustica) produz glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões). Esta reação é o processo básico da indústria de sabões e é denominada de reação de saponificação (Figura 2.6).

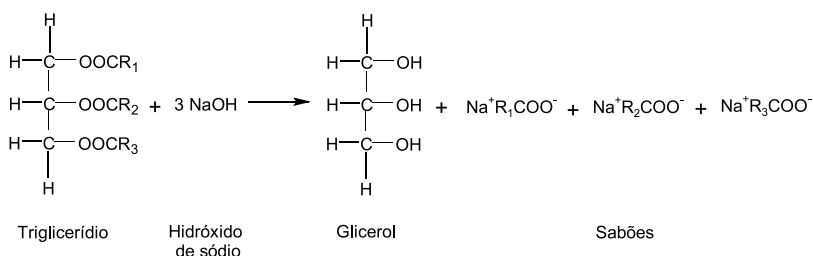


Figura 2.6 – Reação de saponificação.

Sabões também podem ser formados, de maneira mais controlada, pela reação de ácidos graxos livres com álcali. Neste caso a reação é denominada de neutralização. Durante o processo de refinação, o emprego de álcali tem como objetivo neutralizar os ácidos graxos livres que ocorrem nos óleos brutos.

As reações de saponificação e neutralização constituem a base de duas importantes determinações analíticas: o índice de saponifica-

ção e o índice de neutralização.

Índice de saponificação. Corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura.

Índice de neutralização. Corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama de ácidos graxos livres. Na prática, o índice de neutralização é pouco utilizado sendo mais comum a determinação do índice de acidez, que mede a quantidade de álcali em miligramas requerida para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo. A acidez livre decorre da hidrólise parcial dos triacilgliceróis, estando intimamente relacionada com a natureza e a qualidade do óleo.

A neutralização em óleo e gorduras consiste na reação entre um álcali e um ácido graxo com formação de sal alcalino e água, conforme mostra a Figura 2.7. A finalidade principal dessa reação é eliminar os ácidos graxos livres do óleo sob a forma de sais (chamados sabões), pela utilização de uma solução alcalina, normalmente de NaOH.

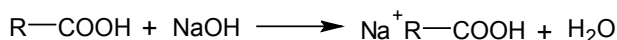


Figura 2.7 – Reação de neutralização.

2.2.7 Oxidação

A oxidação lipídica é uma das mais importantes alterações que afetam tanto um óleo ou gordura como um alimento que os contém. É um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo ou no alimento reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas nesse processo são muito complexas e geram, em estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis, além de também provocar outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, por meio da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos.

Além da presença do oxigênio e da composição em ácidos graxos, a reação de oxidação sofre influência da temperatura, luz e presença de compostos com características pró ou antioxidantes.

2.3 Referências bibliográficas

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. Lipídeos. In: BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1985. cap. 3, p. 133-209.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 2001. p. 33-45.

DUGAN, L. Lipídeos. In: FENNEMA, O. R. **Introducción a la ciencia de los alimentos**. Barcelona: Reverté, 1982. v. 1, cap. 4, p. 162-238.

LAWSON, H. **Food oils and fats**: technology, utilization, and nutrition. New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

MAHAN, L. K.; ARLIN, M. T. Lipídeos. In: MAHAN, M. T.; ARLIN, M. T. **Krause**: alimentos, nutrição e dietoterapia. São Paulo: Roca, 1995. p. 40-51.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NAWAR, W. W. Chemistry. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, cap. 11, p. 397-425.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.) **Food chemistry**. 3th ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 225-319.

ORDÓÑEZ, J. A. (Ed.) **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 1, p. 33-49.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2004.

SONNTAG, N. O. V. Reactions of fats and fatty acids. In: SWERN, D. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. v. 1, p. 99-175.

WEISS, T. J. **Food oils and their uses**. 2. ed. Westport: Avi Publishing Company, 1983. p. 35-63.

Capítulo 3 – OXIDAÇÃO LIPÍDICA

3.1 Tipos de rancidez

Define-se rancidez como o tipo de deterioração em óleos e gorduras sensorialmente detectável. Há dois tipos de rancidez: a hidrolítica e a oxidativa. A rancidez hidrolítica pode ser por via processo enzimático ou químico e; a rancidez oxidativa, também chamada de autooxidação, também ocorre via processo químico ou enzimático (lipoxigenases).

3.1.1 Rancidez hidrolítica

A rancidez hidrolítica enzimática refere-se à hidrólise de óleos e gorduras com produção de ácidos graxos livres, devido à ação de enzimas lipases presentes nas sementes oleaginosas ou lipases de origem microbiana. Suas condições ótimas de ação estão situadas em torno de pH 7 e 37°C, sendo que as de origem vegetal preferem meios ligeiramente ácidos e as de origem animal, ligeiramente alcalinos.

Os efeitos da reação de hidrólise podem ser minimizados pelo armazenamento a frio e, ou, pela esterilização.

A decomposição das gorduras por meio da lipase é acelerada pela luz e calor, com formação de ácidos graxos livres que causam sabor e odor desagradáveis, principalmente em gorduras como manteigas, que possuem grande quantidade de ácidos graxos voláteis. Já, as gorduras com ácidos graxos não-voláteis, esses sabores e odores característicos não aparecem juntamente com a deterioração. Neste caso, é importante a medida quantitativa dos ácidos graxos livres para a determinação do grau de deterioração.

A rancidez hidrolítica não enzimática ou química ocorre nos processos de fritura, nas quais a hidrólise se dá a altas temperaturas com a liberação de água do próprio alimento, produzindo ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, glicerol, monômeros cíclicos, dímeros e polímeros.

As maiores alterações ocorrem quando existe umidade no iní-

cio do aquecimento do óleo ou durante o resfriamento, já que durante a fritura, a umidade é eliminada na forma de vapor. O aparecimento de ácidos graxos livres provoca uma maior tendência à formação de fumaça.

3.1.2 Rancidez oxidativa

As reações de oxidação dos lipídios têm diversas origens, a principal é a ação direta do oxigênio atmosférico sobre as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, é a autooxidação, com a conseqüente formação de peróxidos e hidroperóxidos que são os produtos primários sensorialmente inertes. Estes compostos através de uma série de reações paralelas produzem monômeros oxidados, dímeros e polímeros; e os compostos voláteis, aldeídos, cetonas, álcoois que dão o odor rançoso ao alimento (produtos secundários).

Outro mecanismo é a ação enzimática da lipoxigenase ou da álcool-dehidrogenase. O peróxido pode também ser formado por esta via alternativa, pela reação de ácidos graxos poliinsaturados (linoléico, linolênico e araquidônico) com o oxigênio catalisado pela enzima lipoxigenase presente em vegetais. Os radicais livres intermediários formados durante a oxidação catalisada pela enzima podem oxidar compostos como carotenóides e polifenóis, levando à descoloração do produto.

3.2 Mecanismo da oxidação lipídica

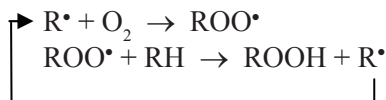
O mecanismo da oxidação lipídica é descrito como uma reação em cadeia constituída por três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação. Com exceção da fase inicial da reação, as etapas mencionadas desenvolvem-se simultaneamente.

Na Figura 3.1 estão indicadas as reações desenvolvidas em cada uma das etapas da oxidação lipídica de ácidos graxos insaturados.

Iniciação



Propagação



Terminação

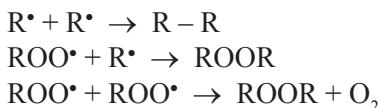


Figura 3.1 – Mecanismo da reação oxidativa em lipídios: RH, ácido graxo insaturado; $\text{R}^\bullet$, radical de ácido graxo; $\text{ROO}^\bullet$, radical peroxila e ROOH, hidroperóxido.

3.2.1 Fase de iniciação

É a fase na qual ocorre a formação de radicais livres. Esta reação tem elevada energia de ativação, não ocorrendo de forma espontânea. Para o seu desenvolvimento é necessária a presença de catalisadores, tais como luz visível, radiação ultravioleta, metais (cobre, ferro, níquel, cobalto e manganês) ou metaloproteínas (grupo heme).

Radical livre é qualquer átomo ou molécula que contenha um ou mais elétrons não pareados nos orbitais externos. Isto o torna altamente reativo e capaz de reagir com qualquer composto situado próximo a sua órbita externa, passando a ter uma função oxidante ou redutora de elétrons.

O mecanismo de formação do primeiro radical livre que desencadeia a oxidação lipídica ainda não se encontra devidamente esclarecido. Uma possível explicação é que a principal via geradora de radicais livres seja a decomposição de hidroperóxidos (ROOH) presentes nos alimentos antes mesmo do início do processo oxidativo. Uma outra via de formação dos hidroperóxidos é a oxidação de ácidos graxos poliinsaturados por lipoxigenase e outras oxidases.

Tem-se sugerido também que o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) é a espécie responsável pela formação dos primeiros radicais livres. O oxigênio singlete é altamente reativo e é originado a partir da foto-

excitação do oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) catalisada por fotossensores como clorofila, mioglobina, feofitina e riboflavina. Neste caso, o oxigênio singlete é adicionado diretamente à dupla ligação do ácido graxo insaturado, formando um radical peroxila.

Para que a oxidação lipídica se desenvolva é necessário um período prévio para que se atinja uma determinada concentração de radicais livres. Este período de iniciação, denominado período de indução, é lento e produz compostos inodoros.

3.2.2 Fase de propagação

Uma vez formado, o radical livre ($\text{R}^\bullet$) reage com o oxigênio e origina o radical peroxila ($\text{ROO}^\bullet$). Este, por sua vez, abstrai um átomo de hidrogênio do carbono α -metilênico de outro ácido graxo insaturado adjacente, produzindo hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alila ($\text{R}^\bullet$) que retro alimenta a reação. A formação do radical peroxila e de novos radicais livres pode ser repetida, em cadeia, por inúmeras vezes.

No início da fase de propagação os hidroperóxidos acumulam-se, porém, devido a sua natureza instável, com o decorrer da reação oxidativa, eles começam a se decompor. Íons metálicos, tais como ferro, cobalto, cobre e molibdênio, podem atuar como catalisadores dessa decomposição. Como resultados da decomposição dos hidroperóxidos, obtêm-se hidrocarbonetos e ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis, como carbonilas (aldeídos e cetonas), responsáveis pelo odor de ranço. O aldeído mais comumente citado como produto da oxidação lipídica é o malonaldeído.

As reações de propagação são muito rápidas, uma vez que os radicais livres formados são muito reativos. Em média cada radical livre forma de 10 a 100 moléculas de hidroperóxidos. É importante ressaltar o elevado consumo de oxigênio que ocorre durante esta fase. Caso o suprimento de oxigênio não seja limitado, a oxidação pode atingir a totalidade dos ácidos graxos insaturados. Assim, a duração da etapa de propagação depende, principalmente, do grau de insaturação do ácido graxo e da concentração de oxigênio.

3.2.3 Fase de terminação

Na etapa de terminação ocorre redução da quantidade de ácidos

graxos insaturados no sistema e os radicais livres ligam-se uns aos outros formando compostos estáveis.

Os produtos finais da oxidação lipídica são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos de elevados pesos moleculares resultantes de reações de dimerização e polimerização. Os aldeídos podem ser oxidados a ácidos, os quais são chamados de produtos terciários da oxidação. Este processo também é catalisado por traços de metais, principalmente cobre e ferro.

As alterações organolépticas começam a surgir no alimento oxidado na fase de propagação quando os produtos de decomposição dos hidroperóxidos causam o aparecimento de sabor e odor desagradável. No entanto, na fase de terminação, as alterações são mais fortes, podendo ocorrer mudanças na cor e na viscosidade do lipídio.

As características das três fases da reação de rancificação oxidativa são resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Principais características das fases de iniciação, propagação e terminação da oxidação lipídica.

Fases	Características
Iniciação ou indução	Baixo consumo de oxigênio
	Aumento da concentração de radicais livres
	Baixa concentração de hidroperóxidos
	Não há alterações organolépticas
Propagação	Alto consumo de oxigênio
	Alta concentração de hidroperóxidos
	Início das alterações organolépticas com aparecimento de odor característico
Terminação	Diminuição no consumo de oxigênio
	Diminuição na concentração de hidroperóxidos
	Forte alteração organoléptica com modificação da cor e viscosidade

3.3 Fatores que interferem na oxidação dos lipídios

A oxidação dos lipídios é influenciada por uma série de fatores detalhados a seguir.

Ácidos graxos constituintes. O grau de insaturação e o tipo de ácido graxo insaturado influenciam de forma significativa a reação de oxidação. Quanto maior o grau de insaturação do óleo ou gordura e quanto mais disponíveis estiverem os ácidos graxos presentes, maior será a velocidade de oxidação. Os ácidos linoléico e linolênico oxidam-se 64 e 100 vezes mais rápido, respectivamente, que o ácido oléico. As ligações em cis são mais facilmente oxidáveis que as ligações em trans. Os ácidos graxos livres sofrem mais rapidamente o processo de oxidação que os ácidos esterificados ao glicerol, porque estão mais acessíveis.

Quantidade de oxigênio presente. A oxidação dos lipídios não ocorre na ausência de oxigênio, contudo, quanto maior a concentração de oxigênio disponível, maior a velocidade de oxidação.

Temperatura de processo e armazenamento. A temperatura influi de modo considerável no processo de oxidação. Assim, quanto mais alta for a temperatura, maior será a velocidade da reação de oxidação. Em temperaturas maiores que 60°C estima-se que para cada aumento de 15°C, duplique a velocidade de oxidação. Contudo, a oxidação pode desenvolver-se também em temperatura de refrigeração e congelamento.

Exposição à luz. É por meio da absorção da energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível, próxima ao UV, que os fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) transferem energia para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) que reage 1.450 vezes mais rápido que o oxigênio comum, triplete.

Presença de agentes pró-oxidantes. Os óleos e gorduras contêm sempre traços de metais pesados, pois sua eliminação total seria antieconômica. Os íons metálicos como ferro e cobre são catalisadores metálicos muito ativos e podem proceder das matérias-primas, dos equipamentos de processo e do material de embalagem. A concentração de metais a partir da qual não se pode garantir a estabilidade de um óleo depende do tipo de metal e da composição em ácido graxo. Óleos com um conteúdo relativamente alto em ácido linoléico, como por exemplo, o óleo de girassol, tem que conter menos de 0,03 mg/kg de ferro e 0,01 mg/kg de cobre para manter sua estabilidade. Pig-

mentos como clorofila e mioglobina também catalisam a reação de rancidez oxidativa. Como já citado anteriormente, estes fotossensibilizadores, principalmente a clorofila, absorvem energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e transferem para o oxigênio triplete, gerando o estado singlete.

Atividade de água. Em baixos teores de atividade de água, a taxa de oxidação é muito alta, devido ao maior contato entre substrato e reagentes. A oxidação lipídica é, por isso, a única reação que ocorre em alimentos com baixos valores de atividade de água. Em valores de atividade de água intermediários, em torno de 0,3, a velocidade de oxidação é mínima devido ao efeito de diluição. Nos valores de atividade de água mais elevados (0,55 a 0,85), a velocidade de oxidação aumenta novamente devido ao aumento da atividade dos metais catalisadores.

Área de superfície. Quanto maior a área de superfície, maior é a exposição ao oxigênio e, portanto, maior a velocidade de oxidação.

Enzimas. São catalisadores orgânicos (lípsases e lipoxigenases), naturalmente presentes em tecidos animais e vegetais. Sob certas condições de temperatura e umidade, as enzimas catalisam a decomposição hidrolítica e a oxidativa de óleos e gorduras.

Para minimizar a intensidade da oxidação lipídica, há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem. Além do controle dos fatores e condições descritas, a adição de antioxidantes é bastante empregada com este mesmo propósito.

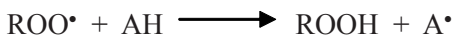
Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam ou inibem significativamente a oxidação do substrato, diminuindo a velocidade de reação ou prolongando o seu período de indução.

Na seleção de antioxidantes, são desejáveis as seguintes propriedades: eficácia em baixas concentrações (0,001 a 0,01%); ausência de efeitos indesejáveis na cor, odor, sabor e em outras características do alimento; compatibilidade com o alimento e fácil aplicação; estabilidade nas condições de processo e armazenamento e o composto e seus produtos de oxidação não podem ser tóxicos, mesmo em doses muitos maiores das que normalmente seriam ingeridas no alimen-

to. Além disso, na escolha de um antioxidante deve-se considerar também outros fatores, incluindo legislação, custo e preferência do consumidor por antioxidantes naturais.

A concentração de antioxidantes no alimento é de grande interesse, já que alguns exercem proteção tanto maior quanto maior for sua concentração no produto. Outros, porém, têm uma concentração ótima, acima da qual se comportam como agentes pró-oxidantes.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que atuam diretamente sobre os radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação oxidativa, por meio da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, inativando-as. O mecanismo de ação para os antioxidantes primários está representado na Figura 3.2.



Onde:

ROO[•] e R[•] – Radicais livres

AH – Antioxidante com um átomo de hidrogênio

A[•] – Radical relativamente estável

Figura 3.2 – Mecanismo de ação para os antioxidantes primários.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é seqüestrado pelos radicais livres R[•] e ROO[•] com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical relativamente estável (A[•]) procedente do antioxidante.

Os principais antioxidantes primários são: butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), tercbutil-hidroquinona (TBHQ), galato de propila (GP) e tocoferóis.

Os antioxidantes secundários contribuem para retardar a reação de autooxidação por mecanismos diferentes aos dos antioxidantes primários. Nesta categoria encontram-se:

Agentes quelantes. Complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove ação de complexação. Os mais comuns são: ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).

Removedores de oxigênio. Atuam capturando o oxigênio presente no meio através de reações químicas estáveis, tornando-o, conseqüentemente, indisponível para atuar como propagador da autooxidação. Ácido ascórbico e ascorbil palmitato são os melhores exemplos desse grupo.

Regeneradores de antioxidantes primários. Como o ácido ascórbico, que regenera o α -tocoferol.

Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos. Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são os compostos fenólicos BHA, BHT, TBHQ e GP. A estrutura fenólica destes compostos (Figura 3.3) permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem estabilizar-se sem promover ou propagar reações de oxidação.

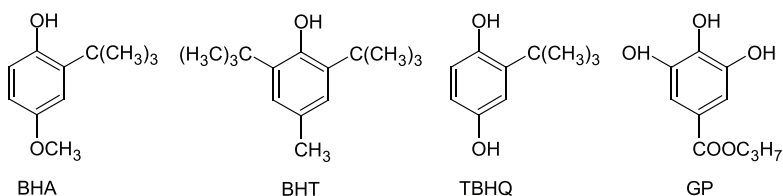


Figura 3.3 – Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.

O BHA é uma mistura de isômeros (2-BHA e 3-BHA) na proporção 9:1; é mais efetivo na inibição da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais e apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas.

O BHT é um antioxidante monofenólico e tem propriedades similares ao BHA. Ambos os antioxidantes têm boa solubilidade em gorduras animais e óleos vegetais, mas podem conferir odor a alimentos quando usados em altas temperaturas por longo período.

O TBHQ é um antioxidante difenólico, tem boa estabilidade térmica e é considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que o BHA ou o BHT.

O GP é um antioxidante trifenólico, eficiente em gorduras

animais e em óleos vegetais, mas tem baixa estabilidade térmica, não suportando tratamentos de cocção.

Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade desses antioxidantes apresentarem efeito carcinogênico em experimentos com animais. Por esse motivo, o uso de antioxidantes sintéticos é restringido em vários países. A legislação brasileira permite a adição de, no máximo, 200 mg/kg para BHA e TBHQ e 100 mg/kg para BHT.

Os antioxidantes naturais podem ser encontrados e isolados de uma variedade de plantas. Entre as fontes de antioxidantes naturais estão incluídos grãos e sementes de oleaginosas, de cereais, sementes de frutas cítricas, castanha e nozes, frutas, legumes e especiarias. As substâncias presentes nessas fontes naturais que são capazes de agir como antioxidantes são, principalmente, vitaminas e compostos fenólicos. Dentre os mais importantes sob o ponto de vista tecnológico, estão os tocoferóis.

Os tocoferóis, compostos que compreendem o grupo da vitamina E, estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α , β , γ , δ (Figura 3.4). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.

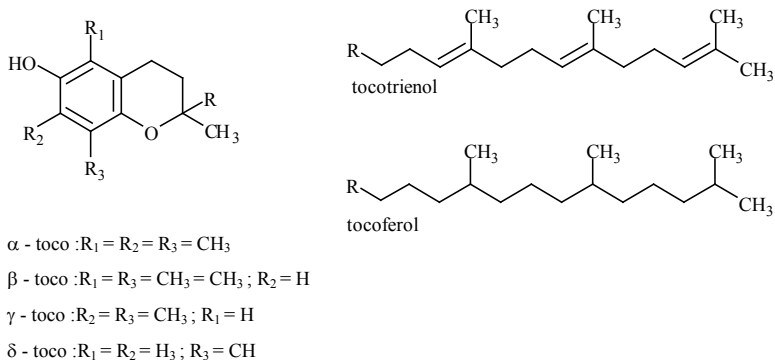


Figura 3.4 – Vitamina E: α -, β -, γ - e δ -tocoferol e tocotrienol correspondentes.

A atividade antioxidante relativa dos tocoferóis depende de vários parâmetros, mas, no geral, enquanto a potência biológica como vitamina E decresce conforme a sequência α , β , γ , δ , a atividade como antioxidante e a resistência ao calor aumentam.

A legislação brasileira permite a adição de 300 mg/kg de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidante.

Estão presentes também nas fontes naturais, outras importantes substâncias capazes de agir como antioxidantes, dentre elas pode-se citar os carotenóides, alguns ácidos orgânicos, como os ácidos cítrico e ascórbico, os ácidos fenólicos, incluindo ácido caféico, protocatequínico, ferúlico e p-cumárico. Os extratos de ervas e especiarias são importantes fontes de ácido rosmarínico, carnosol e ácido carnósico. Esses compostos podem agir como redutores, interruptores de radicais livres, inibidores ou supressores de oxigênio singlete e como inativadores de metais pró-oxidantes.

3.4 Medidas da oxidação lipídica

A avaliação do estado de oxidação de óleos e gorduras, ou seja, a medida da rancidez é uma determinação importante do ponto de vista industrial. Trata-se de um modo de controlar e garantir a qualidade das matérias-primas adquiridas, bem como um método de controle de qualidade dos produtos comercializados.

Existem diferentes métodos para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Porém, nenhum método se correlaciona de modo perfeito com as modificações sensoriais produzidas no decorrer das reações de oxidação. Cada método fornece informações sobre um estado particular do processo oxidativo, variável em função das condições aplicadas e dos substratos lipídicos usados.

Uma das dificuldades para avaliar o grau de oxidação reside na escolha do momento mais adequado para efetuar essa determinação. De modo geral, procura-se avaliar, em condições padronizadas e selecionando um determinado parâmetro indicador, o *período de indução* da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação (alteração do gosto, aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo).

É importante estabelecer a distinção entre os testes para determinação da estabilidade oxidativa nas condições normais de armazenamento ou de distribuição (testes de estabilidade em tempo real), e a avaliação da resistência à oxidação efetuada por testes preditivos, os quais promovem um envelhecimento acelerado (testes de estabilidade acelerados).

Os testes acelerados, recorrendo a condições padronizadas de oxidação acelerada (oxigenação intensiva, tratamento térmico e/ou catálise metálica), permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de uma matéria graxa ou a eficácia “teórica” de um antioxidante, isolado ou em associação. Uma vez que os fenómenos naturais de oxidação são processos lentos, desenrolando-se por longo período, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se por vezes incompatíveis com o controle de qualidade na indústria. Deste modo, os testes de estabilidade acelerados assumem particular importância na rotina analítica.

3.4.1 Avaliação sensorial

Na análise sensorial, a coleta e degustação de amostras ao longo do tempo de estocagem permite acompanhar o aparecimento progressivo dos produtos de degradação dos lipídios, causadores de *off flavors* ou *off odors*. É considerada a mais fidedigna de todas as determinações, pois mede o que o consumidor percebe, traduzindo a sua aceitação com relação ao produto. Extremamente sensível, permite detectar quantidades da ordem de $\mu\text{g/kg}$, enquanto que outros métodos possuem, em geral, um limiar mil vezes superior. A rancidez torna-se sensorialmente perceptível para um conteúdo lipídico peroxidado da ordem de 0,5%.

No entanto, esta análise não pode constituir por si só um método de controle. Difícil de colocar em prática e de custos elevados, a análise sensorial apresenta muitos inconvenientes. Reconhecer e quantificar sabores e odores desagradáveis necessita de uma longa aprendizagem, pois a sensação percebida não é única e modifica-se à medida que a oxidação progride. Se por um lado os diferentes constituintes de um produto influenciam a percepção (a natureza dos *off flavors* pode sofrer alterações pela interação de outros constituintes da matriz), por outro a sensibilidade difere de

indivíduo para indivíduo.

A preferência a esta forma de avaliação, aliada às dificuldades quer de determinação do momento exato em que um produto sofre oxidação, quer de comparação de resultados, justificam a existência de um conjunto de testes objetivos, baseados na determinação de propriedades físicas e químicas. Porém, na opinião de alguns autores, a análise sensorial é insubstituível para saber se um teste utilizado (químico ou físico) é representativo da alteração de propriedades organolépticas.

3.4.2 Índice de peróxidos

Os peróxidos são os principais produtos iniciais da autooxidação. A avaliação deste parâmetro de oxidação é geralmente efetuada pela determinação do índice de peróxidos, e que podem ser medidos por técnicas baseadas na habilidade de liberar iodo do iodeto de potássio (iodometria). Este representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos, e exprime-se em miliequivalentes de oxigênio por kg de matéria graxa.

O método iodométrico mede o iodo produzido a partir da decomposição do iodeto de potássio pelos peróxidos. Ao efetuar esta determinação deve-se levar em consideração: 1º) o iodo liberado pode fixar-se às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, dando um valor de índice de peróxidos incorreto; 2º) o oxigênio presente no meio pode levar à liberação de iodo e dar origem a um valor errado de índice de peróxidos por excesso. É, portanto, aconselhável evitar a agitação no decurso da reação.

Segundo alguns autores, o índice de peróxidos deve ser determinado nos primeiros estados do processo oxidativo. A variação do nível de peróxidos ao longo do tempo ocorre de uma forma gaussiana, pelo que um nível baixo de peróxidos não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo, pelo contrário, ser sinônimo de alteração pronunciada.

Os métodos usados para a determinação do índice de peróxidos apresentam um caráter empírico, pois os resultados e a exatidão dos testes dependem das condições experimentais utilizadas como variação do peso da amostra, condições da reação (tempo e temperatura), tipo de peróxidos presentes e sua reatividade.

Nos alimentos, o índice de peróxidos é calculado sobre a ma-

téria graxa extraída. O processo de extração, quando conduzido em presença de oxigênio, pode gerar peróxidos em quantidades por vezes superiores aos originalmente presentes. Por outro lado, a remoção do solvente a alta temperatura pode igualmente conduzir à decomposição da matéria graxa.

3.4.3 Método do oxigênio ativo

A estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras, tradicionalmente, tem sido medida pelo método AOM, também chamado de *Swift Test*. A amostra de óleo é colocada num tubo imerso em meio de aquecimento a 98°C, sendo borbulhado ar através do óleo. Em intervalos regulares, as amostras são retiradas e o índice de peróxidos determinado pelo método iodométrico. Pelo gráfico de índice de peróxidos x tempo determina-se o ponto final ou período de indução que será o tempo para se atingir índice de peróxidos de 100 meq/kg para óleos vegetais.

Apesar de largamente utilizado, o método apresenta muitas desvantagens. O tempo de análise é longo (1 a 3 dias), requer muito trabalho, o consumo de reagentes é alto e gera, conseqüentemente, grande volume de solvente para descarte. Além disso, existe controvérsia em relação ao resultado do método, já que o ponto final ou período de indução é arbitrado para o índice de peróxidos de 100 meq/kg. Em geral, os óleos com ácidos graxos poliinsaturados apresentam aroma de rancidez em valores mais baixos de índice de peróxidos.

De acordo com a literatura consultada, nos testes acelerados em altas temperaturas, o período de indução ocorre em nível de oxidação acima do ponto em que os voláteis são detectados sensorialmente. Para alguns autores, o óleo de soja oxida com índice de peróxidos de 20 meq/kg, enquanto que o óleo de girassol apresenta forte aroma com índice de peróxidos de 8 meq/kg e aroma estranho com índice de peróxidos de 13 meq/kg.

3.4.4 Teste de estufa

No método de estufa, também chamado de método de *Schaal*, 100 gramas de óleo são mantidos a 60 – 70°C e analisados periodicamente.

mente mediante avaliação sensorial e índice de peróxidos. Ao detectar sensorialmente o primeiro sinal de rancidez ou mudança no índice de peróxidos determina-se o período de indução, medido em dias ou horas.

Para alguns autores, o método de estufa apresenta menores limitações que outros métodos acelerados. Entretanto, já foi observado por alguns estudos que não existe padronização para o teste de *Schaal*, uma vez que são empregados recipientes diferentes, o que implicaria em diferentes áreas de exposição ao ar, além de diferenças na avaliação sensorial, dependendo da equipe ou dos atributos utilizados.

3.4.5 Dienos conjugados

A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, com conseqüente formação de dienos conjugados.

Os dienos conjugados absorvem a 232 nm. Os produtos secundários da sua oxidação, em particular as α -dicetonas ou as cetonas insaturadas, apresentam um máximo de absorção a 272 nm. Esta diferença é particularmente interessante permitindo diferenciar estados de evolução oxidativa com base na relação $A_{272\text{ nm}}/A_{232\text{ nm}}$: quanto maior o valor da absorbância a 232 nm, mais elevado será o valor de oxidação, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação; pelo contrário, quanto maior for o valor de absorbância a 272 nm, maior será o teor de produtos secundários presentes.

A determinação espectrofotométrica está desaconselhada para a análise de meios complexos, para os quais os riscos de interferência são numerosos, em particular se existirem compostos que absorvam fortemente entre 200 e 220 nm. Nessa situação, a absorção a 232 nm limitar-se-á a uma pequena banda no espectro, sendo desejável recorrer à espectrofotometria diferencial ou utilizar a segunda derivada.

3.4.6 Teste do ácido 2-tiobarbitúrico

Os peróxidos, produtos primários de oxidação, são intermediários instáveis, sobretudo a temperaturas elevadas ou em presença de metais de transição. No decurso da sua decomposição produzem-se compostos de natureza muito diversa (aldeídos, cetonas, hidroxiáci-

dos, hidrocarbonetos, polímeros), os quais são genericamente designados produtos secundários. Muitos destes compostos de degradação possuem um odor desagradável, enquanto que os peróxidos são incolores e inodoros.

A natureza e proporções relativas dos aldeídos provenientes de processos degradativos dependem muito do tipo de ácido graxo oxidado e das condições de oxidação.

Dentre os métodos frequentemente usados, o teste do ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) trata-se de um teste baseado na reação do ácido tiobarbitúrico com os produtos de decomposição dos hidroperóxidos. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído (MA), um aldeído com três átomos de carbono. Neste ensaio uma molécula de MA reage com duas moléculas de TBA para formar um complexo de cor vermelha, o qual absorve a 532 – 535 nm e apresenta máximos de absorção secundários a 245 e 305 m. A reação ocorre em meio ácido ($\text{pH} = 1 - 2$) e a alta temperatura (100°C), no sentido de aumentar a sua velocidade e sensibilidade. Como padrão para a análise quantitativa é usado normalmente o 1,1,3,3-tetraetoxipropano (TEP), o qual libera MA e etanol, após hidrólise ácida. Os resultados são normalmente expressos em unidades de absorbância por unidade de peso da amostra ou em “valor TBA”, definido como o peso, em mg de MA por kg de amostra.

3.4.7 Índice de *p*-anisidina

A *p*-anisidina, em meio acético, forma um complexo de cor amarela com os aldeídos que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular com o *trans,trans*-2,4-decadienal resultante da degradação do ácido linoléico.

O IpA define-se como 100 vezes o valor da absorbância, medida a 350 nm de uma solução resultante da reação de 1 g de lípidio em 100 mL de solvente contendo *p*-anisidina. Trata-se de um método normalizado pela IUPAC, estabelecendo-se que, por via de regra, um bom óleo deve apresentar um IpA inferior a 10.

O valor de IpA encontra-se associado ao valor IP, traduzindo o chamado Valor Totox (Valor Total de Oxidação) = $2 \text{ IP} + \text{IpA}$.

Esta combinação permite correlacionar o nível de peróxidos, que representam o potencial de degradação da qualidade organolép-

tica e os aldeídos, representativos do estado de deterioração efetiva. Considera-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar um valor Totox inferior a 10.

3.4.8 Teste de kreis

É um método colorimétrico que se baseia na reação, em meio ácido, do floroglucinol com epoxialdeídos ou os seus acetais. A coloração vermelha obtida é medida por espectrofotometria. Trata-se de um teste rápido que fornece indicação da ocorrência de oxidação lipídica numa fase precoce do desenvolvimento da rancidez.

Quando aplicado a produtos alimentícios, o ensaio sofre a interferência de alguns aditivos (ex. vanilina). O MA reage igualmente desenvolvendo a referida coloração, o que pode explicar-se por um possível rearranjo originando o isômero 2,3-epoxipropanal.

3.4.9 Compostos carbonílicos

Encontram-se igualmente referidos na literatura vários métodos químicos, tendo em vista a determinação de compostos carbonílicos totais (aldeídos e cetonas).

O índice de carbonilo corresponde à avaliação dos compostos carbonílicos que se formam no decurso do processo de oxidação. Tem por base a reação, em meio ácido, com a 2,4-dinitrofenilhidrazina e a formação de hidrazonas (2,4-dinitrofenilhidrazonas), seguida de determinação espectrofotométrica.

3.4.10 Métodos cromatográficos

Várias técnicas cromatográficas, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia em camada delgada, cromatografia líquida de exclusão, cromatografia gasosa, têm sido usadas para determinar a oxidação em óleos e alimentos ricos em lipídios. Tais técnicas se baseiam na separação e quantificação de frações específicas, tais como voláteis, polares e compostos poliméricos ou compostos individuais como pentano e hexanal, que são tipicamente

produzidos durante a autoxidação.

Os compostos voláteis, hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas ou ácidos, resultam da decomposição dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos). Aparecem numa fase bastante precoce do ciclo evolutivo e dão origem à rancidez.

O pentano e o hexanal são os compostos usualmente determinados, já que provêm da degradação dos ácidos linoléico e araquidônico, os quais fazem parte integrante de uma grande variedade de produtos.

3.4.11 Método Rancimat

A avaliação do teor de ácidos voláteis é usualmente feita por condutimetria. A análise baseia-se no registro das variações da condutividade da água destilada, na qual se faz a coleta dos ácidos de baixo peso molecular. Estes compostos são obtidos normalmente após iniciação forçada da oxidação a uma temperatura de 100 – 140°C e com corrente de ar ou oxigênio (10 – 20 L/h).

O aparelho Rancimat (Metrohm) e OSI (Oxidative Stability Instrument) (Omniom) têm por base esse princípio. As condições de trabalho são semelhantes às do AOM, embora neste caso se avaliem os produtos secundários da oxidação em vez de se determinarem os produtos primários.

A determinação da estabilidade oxidativa no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por Hadorn e Zurcher em 1974, utilizando o equipamento denominado Rancimat 617. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo (mantido sob aquecimento em temperatura que varia de 100 a 140°C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis, principalmente ácido fórmico, gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água.

A partir da curva de condutividade elétrica (μS) x tempo (horas) constroem-se duas retas que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa. Abaixo deste ponto, praticamente não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxidos, da absorção de oxigênio e da formação de voláteis. O

Rancimat apresenta o resultado já calculado do período de indução, expresso em horas.

Dados recentes apontam para a existência de uma boa correlação entre o período de indução determinado pelo Rancimat ou pelo teste OSI, e o obtido pelo teste AOM ou pela avaliação do índice de peróxidos, em condições normais de temperatura e armazenagem prolongada.

O método por condutividade elétrica apresenta, contudo, alguns inconvenientes: 1º) só se obtêm resultados mensuráveis para níveis de oxidação elevados ($IP > 100$), muito para além do ponto correspondente ao aparecimento de *off flavors*. Esta crítica é comum para o teste AOM; 2º) os produtos de decomposição formados, nas condições térmicas do ensaio ($> 100^{\circ}\text{C}$), não são da mesma natureza que os obtidos nas condições normais de armazenamento. Esta crítica aplica-se a todos os testes que recorrem a uma oxidação intensiva a altas temperaturas.

3.4.12 Fluorimetria

Método usado para detectar produtos resultantes da oxidação lipídica contendo grupos amino livres. Os métodos fluorimétricos, que se baseiam na emissão de radiações pela espécie a determinar após absorção de radiação eletromagnética de comprimentos de onda na zona UV/VIS, apresentam uma elevada sensibilidade e baixo limite de detecção, aplicando-se essencialmente à determinação da extensão da oxidação lipídica em sistemas biológicos.

3.4.13 Índice de iodo

É o número de gramas de halogênio, expressos em iodo, absorvidos por 100 gramas de gordura. O índice de iodo é a medida da insaturação de uma gordura, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice. A diminuição no índice de iodo é usada para medir a redução de ácidos dienóicos durante o curso da autooxidação.

A determinação do grau de insaturação é importante para a classificação de óleos e gorduras e controle de alguns processos. O resultado é expresso em termos de iodo, embora possa ser dos outros halogênios (F, Cl, Br, I).

O índice baseia-se no fato de que o iodo e outros halogênios sejam adicionados à dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. Conclusivamente, tem-se que os óleos mais insaturados, com maior índice de iodo, são líquidos, ao contrário daqueles menos insaturados, as gorduras, o que lhes confere a característica de serem mais suscetíveis à rancidez por oxidação.

3.4.14 Absorção de oxigênio

Trata-se de um teste muito simples, no qual uma amostra lipídica, rigorosamente pesada, é submetida à estufa (30 – 80°C) na ausência de luz. Determina-se o aumento do peso da amostra, resultante da adição de oxigênio, em intervalos regulares durante o período de estocagem. É um método não muito sensível, cujo ponto crítico se situa muito para além do momento a partir do qual se detecta alteração de *flavor*. Este teste tem sido particularmente usado em estudos de atividade antioxidante.

3.5 Efeitos biológicos da oxidação

Três classes distintas de substâncias de ocorrência em óleos e gorduras oxidados possuem efeito tóxico: os ácidos graxos peroxidados e seus produtos de decomposição, os polímeros, e os esteróis oxidados, que são formados em condições de processamento e armazenamento.

São diversas as consequências nutricionais da oxidação lipídica: destruição parcial dos ácidos graxos insaturados essenciais linoléico e linolênico; formação de produtos secundários da oxidação lipídica (malonaldeído e outros compostos) e compostos de Maillard, capazes de reagir com biomoléculas (especialmente proteínas), diminuindo a absorção destas; formação de lipídios oxidados que são antagonistas de diversos nutrientes, como tiamina, pantotenato de cálcio, riboflavina, ácido ascórbico, vitamina B₁₂, tocoferóis, vitamina A, proteínas,

lisina e aminoácidos sulfurados.

Os produtos oriundos da oxidação de lipídios (peróxidos e os produtos de sua degradação) podem ser absorvidos pelo organismo (fígado) e, até mesmo na ausência de absorção, representam riscos para a mucosa intestinal, podendo causar diarreia. Os peróxidos afetam a atividade de diversas enzimas, alteram as lipoproteínas de baixa densidade (LDL) que estão envolvidas no desenvolvimento de lesões arterioscleróticas e interagem com o DNA, funcionando como promotores da carcinogênese. Acredita-se que a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) seja a principal causa de doenças cardiovasculares, e a decomposição de peróxidos formados pela ação de lipoxigenase pode ser o mecanismo inicial da oxidação da LDL.

3.6 Referências bibliográficas

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, jul./dez., 2001.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa: Editora UFV, 1999. 416 p.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. Lipídeos. In: BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Acribia, 1985. cap. 3, p. 133-209.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2001. p. 33-45.

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 19, n. 130, p. 50-58, 2005.

BOTTERWECK, A. A. et al. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the netherlands cohort study. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 38, p. 599-605, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para alimentos. Resolução nº 04/88. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO, **Compêndio da Legislação de Alimentos**. São Paulo: ABIA, 2001. v. 1, p. 3-26.

DUGAN, L. Lípidos. In: FENNEMA, O. R. **Introducción a la ciencia de los alimentos**. Barcelona: Reverté, 1982. v. 1, cap. 4, p. 162-238.

DUGAN, L. R. Natural Antioxidants. In: SIMIC, M. G.; KAREL, M. (Ed.). **Autoxidation in food and biological systems**. New York: Plenum Press, 1980. p. 261-281.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 11, n. 1, p. 3-14, 1998.

LAWSON, H. **Food oils and fats**: technology, utilization, and nutrition. New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NAWAR, W. W. Chemistry. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, cap. 11, p. 397-425.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.) **Food chemistry**. 3th ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 225-319.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. I. H.; CORTECERO, M. D. S. (Ed.) **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005, vol. 1.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. P. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. cap. 4, p. 111-143.

ROVELLINI, P; CORTESI, N.; FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. **Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse**, Milano, v. 74, n. 5, p.181-189, 1997.

SHERWIN, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 55, p. 809-814, 1978.

SILVA, F. A. M., BORGES, M. F. M., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n. 1, p. 94-103, 1999.

ZAMBIAZI, C. Oxidation reactions of vegetable oils and fats. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 33, n. 1, p. 1-7, 1999.

Capítulo 4 – PRINCIPAIS FONTES DE ÓLEOS VEGETAIS

4.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max*) é um dos mais antigos produtos agrícolas que o homem conhece e começou a ser cultivada pelos chineses há cerca de 5.000 anos. Há 3.000 anos, a soja espalhou-se pela Ásia e, no início do século XX, passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. No Brasil, a soja chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914, embora a sua expansão no Brasil tenha acontecido somente nos anos 70 devido ao interesse crescente da indústria de óleo e à demanda do mercado internacional.

A soja tem em sua composição aproximadamente 40% de proteínas, 20% de lipídios, 17% de celulose e hemicelulose, 7% de açúcares, 5% de fibra e 6% de cinzas.

Na atualidade, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível, sendo considerado o mais utilizado no mundo. O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. Segundo a FAO, os principais países produtores de soja são: EUA (66%), Brasil (27%), Argentina (18%), China (9%) e Índia (4%). O óleo de soja é o principal óleo comestível consumido no Brasil, com um consumo de 6,05 milhões de toneladas em 2007/2008 (ABIOVE, 2008).

Os ácidos graxos insaturados representam 85% do total de lipídios no óleo de soja, e aproximadamente 60% destes são constituídos pelos ácidos graxos essenciais, como linoléico (35 – 60%) e linolênico (2,0 – 13,0%).

Dentre os compostos minoritários do óleo de soja, estão os tocoferóis; substâncias que despertam grande interesse devido a seu caráter vitamínico e a sua atividade antioxidante.

O óleo de soja possui muitas vantagens, mas também algumas desvantagens quando comparado a outros óleos vegetais. As vantagens incluem: o alto nível de insaturação presente; o óleo se mantém líquido sobre uma oscilação de temperatura relativamente ampla; pode ser hidrogenado parcialmente; os fosfatos, restos de metais e

sabões que permanecem após a extração podem ser removidos facilmente para obter um produto de alta qualidade; e a presença natural de antioxidantes (tocoferóis) que não foram removidos durante o processamento também contribui para sua estabilidade. As desvantagens incluem: os fosfatos estão presentes em quantidades relativamente altas (superior a 2%); contém níveis elevados de ácido linolênico, o qual é responsável pela reversão de seu sabor e odor.

O óleo de soja é ímpar em suas propriedades, sendo indicado para um vasto número de aplicações tais como preparação de assados, margarinas, óleo para salada, maionese, etc. No Brasil, o óleo de soja responde por aproximadamente 95% do consumo de óleos vegetais, sendo utilizado nas cozinhas preferencialmente como base de frituras.

4.2 Óleo de palma

O óleo de palma é extraído da palmeira oleaginosa (*Elaeis guineensis*). Originária da África Ocidental, a palma oleaginosa tem sido importante fonte alimentícia desde a época dos faraós egípcios. No Brasil, conhecida como palmeira do dendê, foi introduzida pelos escravos no século XVI.

Anualmente, cada hectare de palma pode render até 5 toneladas de óleo, ou seja, 10 a 12 cachos de frutos, cada um pesando entre 20 a 30 quilos e cada cacho contendo de 1.000 a 3.000 frutos.

A Malásia e a Indonésia são os principais produtores, com 50 e 30% da produção mundial de óleo de palma, respectivamente. No Brasil, a produção anual é de aproximadamente de 129 mil toneladas, inferior apenas as de óleo de soja e algodão. As áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor de óleo de palma do Brasil e onde se concentra mais de 80% da área plantada.

A palma é fonte do óleo de palma, obtido do mesocarpo do fruto, e do óleo de palmiste, obtido da amêndoa do fruto. Enquanto o óleo de palma apresenta coloração avermelhada e sabor adocicado, o óleo de palmiste é esbranquiçado e quase não tem cheiro e sabor. No processamento industrial, o rendimento em óleo de palma bruto é de 22% e em óleo de palmiste de 2%.

Aproximadamente 82% dos ácidos graxos do óleo de palmiste são saturados, sendo o ácido láurico (48%), o ácido mirístico (16%) e o ácido palmítico (8%) os principais representantes. Os ácidos graxos insaturados perfazem 18% e são constituídos, principalmente, pelos ácidos oléico (15%) e linoléico (3%). O óleo de palmiste é utilizado como matéria-prima na elaboração de sabonetes finos e cosméticos, assim como na indústria alimentícia e oleoquímica. É utilizado também como substituto para a manteiga de cacau na fabricação de chocolate.

O óleo de palma é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados, presentes, aproximadamente, em quantidades iguais. É composto de cerca de 50% de ácidos graxos saturados, 40% de ácidos graxos monoinsaturados e 10% de poliinsaturados. Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de palma são: ácido palmítico (41,8 – 46,8%), ácido oléico (37,3 – 40,8%), ácido linoléico (9,1 – 11%), ácido esteárico (4,2 – 5,1%) e ácido mirístico (0,9 – 1,5%). O ácido linolênico está presente em pequenas quantidades (0,4%) e, em consequência disso, o óleo de palma é altamente resistente à oxidação.

Os carotenóides, os tocoferóis e os fitoesteróis são os componentes minoritários mais importantes. Embora presentes em quantidade inferior a 1%, estes componentes contribuem significativamente para a estabilidade e valor nutricional do óleo de palma.

O óleo de palma bruto apresenta coloração avermelhada devido à alta quantidade de carotenóides (500 – 700 ppm), principalmente de α e β -caroteno, precursor da vitamina A. Tocoferóis e tocotrienóis estão presentes na concentração de 600 – 1.000 mg/kg no óleo bruto, sendo que cerca de 50% destes compostos permanecem no óleo após o refino. Aproximadamente 30% do total de tocoferol presente no óleo de palma encontram-se na forma de α -tocoferol e 70% do total de tocotrienol na forma de γ -tocotrienol.

A combinação das propriedades antioxidantes dos carotenóides, tocoferóis, tocotrienóis e da porcentagem de ácidos graxos saturados (aproximadamente 50%) confere ao óleo de palma uma maior estabilidade oxidativa quando comparado aos demais óleos vegetais. O baixo teor de colesterol juntamente com as propriedades anticarcinogênica e antitrombótica de alguns carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis contribuem para o alto valor nutritivo do óleo de palma.

Sob condições térmicas controladas, o óleo de palma pode ser

separado em duas frações: uma sólida, denominada estearina, e outra líquida, denominada oleína. O rendimento deste fracionamento é de 40% de estearina e 60% de oleína.

A oleína de palma é muito utilizada em frituras, na cozinha doméstica e industrial, pois resiste muito bem a altas temperaturas por períodos prolongados. A estearina de palma é utilizada na fabricação de gorduras industriais para confecção de bolos e biscoitos, margarinas e sorvetes. Substitui, ainda, com vantagem o sebo na produção de sabão e sabonete.

O óleo de palma refinado e a oleína de palma são óleos vegetais comumente utilizados em diversos países no preparo de alimentos e em processos de fritura. A grande variedade de frações obtidas do óleo de palma por simples resfriamento e filtração amplia sua utilização em produtos como margarinas, pães, extrusados, balas, biscoitos e sorvetes.

4.3 Óleo de canola

A história conta que as civilizações antigas da Ásia e Europa usavam o óleo de colza em suas lâmpadas. Seu uso se intensificou na Europa após o desenvolvimento da energia a vapor, quando se descobriu que o óleo de colza aderiu muito mais às superfícies banhadas por água ou vapor do que qualquer outro lubrificante.

O consumo do óleo de colza, contudo é limitado devido ao seu alto nível de ácido erúico. Testes biológicos em animais revelaram o potencial de dano ao coração de humanos pelo consumo de óleo com alto conteúdo desse ácido graxo. Por esse motivo foram então desenvolvidas variedades de colza com teores mais baixos de ácido erúico e glucosinolatos.

A primeira variedade de colza *double low*, com níveis reduzidos de ácido erúico e glucosinolatos foi desenvolvida no Canadá em 1974 e recebeu o nome de *Tower*. O termo canola, provavelmente derivado de **CAN**adian **Oil Low Acid**, foi registrado inicialmente pela *Western Canadian Oilseed Crushers Association* para referir-se ao óleo, farelo e sementes provenientes de variedades contendo 5% ou menos de ácido erúico no óleo e 3 mg ou menos de glucosinolatos por grama normalmente medidos no farelo.

Posteriormente, em 1980, os direitos de registro da marca foram

transferidos para o Conselho de Canola do Canadá e, em setembro de 1986, foi definido que os requisitos para o uso da marca exigiam que o óleo tivesse menos de 2% de ácido erúico e que os componentes sólidos da semente deveriam conter menos de 30 micromoles de glucosinolatos por grama. Em 1988, o óleo de canola foi aceito pela *Food and Drug Administration* (FDA).

As sementes de canola (*Brassica napus* e *Brassica campestris*) são pequenas, redondas e podem ser de coloração amarela, marrom ou preta, com conteúdo de óleo variando entre 40 a 60%.

Atualmente o óleo de canola é muito consumido no Canadá, onde ocupa 80% do mercado de óleos para salada e supre 25% do mercado mundial.

O óleo de canola apresenta, dentre os óleos vegetais, o menor conteúdo de ácidos graxos saturados, 2,5 a 6,5% de ácido palmítico e 0,8 a 3,0% de ácido esteárico. Tem alto teor de monoinsaturados, 53,0 a 70% de ácido oléico e também alto teor de poliinsaturados, 15 a 30% de ácido linoléico e 5 a 13% de ácido linolênico.

O óleo pode ser obtido por prensagem ou por extração com solvente ou uma combinação dos dois métodos. O óleo bruto é de coloração âmbar escuro e contém alto nível de fosfatídios (3,5%), pigmentos e compostos sulfurados. O óleo refinado é amarelo claro e livre de cera, fósforo e de enxofre e apresenta odor e sabor suave.

O óleo de canola é usado em salada, fritura e em formulação de margarina. As vantagens nutricionais desse óleo se relacionam ao baixo índice de ácidos graxos saturados que favorecem o aumento do nível de colesterol sangüíneo, um dos fatores de risco na arteriosclerose e também ao elevado teor de ácidos graxos poliinsaturados que ajudam a diminuir o nível de colesterol sangüíneo. Graças as suas qualidades nesse aspecto, o óleo de canola vem conquistando espaço no mercado ano após ano, mesmo vendido a preços mais altos.

4.4 Óleo de girassol

Originário da América do Norte, o girassol (*Helianthus annuus*) era utilizado como alimento pelos índios americanos. Ao ser introduzido na Europa e na Ásia no século XVI, a beleza da flor con-

quistou espaço como planta ornamental e hortaliça. Depois, os russos descobriram o potencial do girassol como óleo vegetal. Hoje, a planta é cultivada em todos os continentes. O girassol cresce bem em zonas temperadas. A Argentina, os ex-países membros da União Soviética, principalmente Rússia e Ucrânia, e países da União Européia (França e Espanha), são responsáveis por 75% da produção mundial de girassol. No Brasil, a produção de óleo de girassol tem se expandido consideravelmente, sobretudo nos estados da região Centro Oeste. O estado de Goiás é o principal produtor, seguido do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, Rio Grande do Sul e São Paulo.

De maneira geral, a semente de girassol possui aproximadamente 24% de proteínas e 47,3% de matéria graxa em sua composição.

O óleo de girassol é constituído por uma pequena quantidade de ácidos graxos saturados (aproximadamente 10%) e é rico em ácido linoléico, cerca de 70%, ácido graxo considerado essencial à saúde humana, o que confere ao óleo de girassol designação de alimento funcional. Outra característica importante é que este óleo é uma excelente fonte de vitamina E.

Existem estudos mostrando que o consumo de óleo de girassol favorece a redução do colesterol plasmático e da fração LDL (lipoproteína de baixa densidade) contribuindo, assim, para prevenção da arteriosclerose e problemas cardiovasculares.

O óleo de girassol possui maior valor econômico por diferenciar-se dos demais óleos vegetais na concentração de ácidos graxos insaturados, sendo um dos óleos mais bem cotados no mercado internacional.

De acordo com a *National Sunflower Association*, o óleo de girassol é mais susceptível à oxidação em processos de fritura devido à grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados presente em sua composição. É utilizado em saladas, no preparo de alimentos e na produção de margarinas e *shortenings*.

4.5 Óleo de milho

O milho (*Zea Mays L.*) é uma planta pertencente à família das gramíneas, e é provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. Originário da área central do México, onde há evidências arqueológicas de seu uso que datam de 5.000 a.C., foi introduzido na

Europa, Ásia e África após o descobrimento da América. Tolerante a várias condições de meio ambiente, o milho tem se adaptado a diferentes climas (de temperado a tropical), altitudes (do nível do mar até 3.500 m) e períodos de cultivo.

O óleo de milho comercial é aquele obtido do gérmen do grão de milho. O gérmen representa 9% do grão e contém cerca de 83% do total de lipídios. Este cereal não é cultivado por seu conteúdo em óleo, o qual representa somente 3,1 – 5,7% do peso do grão, mas pelo seu elevado teor de amido (61 – 78%) e proteína (6 – 12%). Assim, a produção de óleo de milho está diretamente relacionada à demanda do mercado por amido de milho.

Os Estados Unidos são o maior produtor mundial de óleo de milho, responsáveis por mais da metade do total produzido mundialmente. Anualmente, o Brasil processa cerca de 78 mil toneladas de óleo de milho que corresponde cerca de 4% da produção mundial.

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são: ácido linoléico (34 – 62%), ácido oléico (24 – 42%), ácido palmítico (9 – 14%), ácido esteárico (0,5 – 4%) e ácido linolênico (< 2%). Os constituintes menores mais significativos compreendem os fosfolipídios, os glicolipídios e a fração insaponificável, constituída principalmente de tocoferóis, fitosteróis e carotenóides.

O teor de matéria insaponificável no óleo de milho, 1,3 – 2,3%, é mais alto que em outros óleos vegetais comuns. Cerca de 60% da matéria insaponificável é composta de esteróis, a maioria dos quais se encontra esterificada aos ácidos graxos. Entre os esteróis predominantes podem ser citados o β -sitosterol, o campesterol e o estigmasterol.

Apesar de altamente poliinsaturado, o óleo de milho é bastante estável, pois contém altos níveis de antioxidantes naturais e baixa porcentagem de ácido linolênico. A alta estabilidade do óleo de milho pode, ainda, estar parcialmente relacionada à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos triglicerídios. A maior parte dos ácidos graxos insaturados encontra-se esterificada na posição 2 dos triglicerídios que é menos reativa. Os ácidos graxos poliinsaturados estão, portanto, mais protegidos das reações oxidativas.

A estabilidade oxidativa do óleo de milho durante o uso e a ausência de formação de precipitado sob refrigeração tem contribuído para o aumento da sua demanda no mercado. Além disso, os benefícios nutricionais, primariamente relacionados aos seus ácidos graxos

insaturados e conteúdo de vitamina E, tem despertado o interesse por este tipo de óleo. Os ácidos graxos poliinsaturados ajudam a regular os níveis de colesterol sanguíneo, a síntese de eicosanóides e a diminuir a pressão arterial.

A ingestão moderada de 5 – 15 g de óleo de milho por dia fornece a quantidade necessária de ácidos graxos essenciais e cerca de 15% da recomendação diária de vitamina E para um adulto.

O óleo de milho é utilizado, principalmente, como óleo de cozinha e na elaboração de margarinas, maioneses e molhos para salada. Tem sido utilizado, também, na fritura industrial de batatas. Os benefícios nutricionais dos óleos poliinsaturados têm aumentado o uso do óleo de milho em alimentos industrializados.

4.6 Óleo de amendoim

O óleo de amendoim também conhecido como *Aceite de Cacahuete* (Espanhol), *Olio di Arachidi* (Italiano), *Huile d'arachide* (Francês), *Yerfistigi Yagi* (Turco), é obtido das sementes do amendoim (*Arachis hypogaea*), geralmente por processo de pré-prensagem mais extração por solvente das sementes parcialmente decorticadas.

As indústrias de extração, por sua vez, geralmente não são exigentes quanto ao tamanho e cor das sementes e, sim, quanto à qualidade e ao teor de óleo, que deve ser superior a 40%. As sementes do amendoim são altamente nutritivas e digestivas, contendo cerca de 44% de óleo.

O óleo de amendoim tem cerca de 80% de ácidos graxos insaturados, com predominância do ácido oléico (50 – 60%) e ácido linoléico (18 – 30%), sendo que dos ácidos graxos saturados a predominância é a do ácido palmítico (6 – 12%); o óleo de amendoim, praticamente, não contém ácido linolênico.

A presença de ácido araquídico é característica do óleo de amendoim e serve para identificar a presença do mesmo em misturas com outros óleos (especialmente com óleo de oliva, do qual ele é um adulterante comum) através de testes como os de *Bellier*, *Evers-Bellier* e *Renard*, que se baseiam no fato de ser o ácido araquídico insolúvel em álcool frio, diferentemente dos ácidos palmítico e esteárico.

A estabilidade do óleo de amendoim é uma importante característica e está geralmente relacionada ao conteúdo de ácido linoléico,

ou seja, quanto maior a taxa deste ácido, menor a estabilidade do óleo.

O óleo de amendoim se destaca mundialmente no suprimento de óleo comestível por ser um produto de excelente qualidade, no que se refere às características nutricionais e de estocagem. Distingue-se dos outros óleos vegetais por ter um ponto de fumaça bastante elevado (cerca de 230°C), que o torna apropriado para uso como óleo para frituras (uma relativa facilidade de hidrólise aumenta a acidez livre do óleo e faz baixar o ponto de fumaça).

O óleo de amendoim é utilizado, principalmente para fins alimentícios, na preparação de margarinas, *shortenings* e como óleo de cozinha embora não passe no teste de frio (5,5 horas a 0°C sem turvar) ele é bastante usado como óleo para saladas.

Convém ressaltar que boa parte das sementes de amendoim é utilizada diretamente pra alimentação humana, sob formas diversas (amendoim torrado ou salgado, paçoca, parcialmente desengordurado, manteiga de amendoim, etc.) como alimento rico em vitaminas, proteínas e sais minerais e de elevado poder energético (2.800 kcal/kg), com boa digestibilidade para a espécie humana.

Em decurso de sua utilização direta, para a qual é feita uma seleção rigorosa, uma grande parte das sementes de amendoim, utilizada para a obtenção de óleo de amendoim bruto, é de qualidade inferior, constituída por refugos da seleção ou de amendoim inadequado para uso direto como alimento.

4.7 Óleo de algodão

O óleo de algodão, derivado das sementes de *Gossypium hirsutum* (Americano) ou *Gossypium barbadense* (Egípcio), é um subproduto na obtenção da fibra. Existem referências históricas do uso da planta algodão como fonte de fibra, por volta do ano 3.000 a.C. e a fábrica de algodão em 800 a.C. Embora muitas sementes tenham sido utilizadas para produção de óleos medicinais, o algodão durante vários séculos foi considerado um produto de baixo valor.

O óleo é obtido das sementes do algodão, e é considerado como um subproduto do cultivo do algodão. A semente inteira contém de 15 a 24% de óleo e o caroço de 30 a 38%. O óleo pode ser obtido por prensagem ou por métodos de extração por solventes.

Na América, os principais países produtores de algodão são Estados Unidos, México, Brasil, Peru e Argentina, além de outros de pequena expressão. Nos Estados Unidos, que são o maior produtor mundial, a zona algodoeira estende-se pelos Estados do Sul, desde a fachada atlântica até o Texas. Para oeste, o algodão é encontrado em escala menor. No Brasil, os estados de Nordeste e São Paulo constituem as duas principais áreas produtoras de algodão.

O óleo de algodão é constituído por aproximadamente 70% de ácidos graxos insaturados e 29% de ácidos graxos saturados. É um óleo rico em ácido palmítico, 22 – 26%, ácido oléico, 15 – 20%, e ácido linoléico, 49 – 58%.

O óleo de algodão bruto possui odor e sabor característicos e fortes devido à presença de gossipol, fosfolipídios, esteróis, resinas, carboidratos e alguns pigmentos, os quais são eliminados quase que totalmente durante o processo de refino.

O óleo de algodão é primeiramente usado como óleo para saladas ou óleo de cozinha, sendo que 56% são consumidos nesta categoria, enquanto que 36% são consumidos em forma de gorduras vegetais para frituras e cozimento, e uma pequena parte é usada em margarinas e outros.

De acordo com a *National Cottonseed Products Association* (NCPA), o óleo de algodão ressalta, ao invés de mascarar, os sabores naturais dos alimentos. Seu sabor neutro o torna perfeito para fritura de pescados, *snacks* e também para uso em preparações da culinária oriental. O óleo de algodão é considerado um óleo superior, pois o sabor não deteriora ou reverte tanto quanto o de outros óleos quando utilizados em temperaturas elevadas. Outro benefício do óleo de algodão é que ele permanece fresco por mais tempo, tanto em processos de fritura como em produtos na prateleira, devido ao seu alto conteúdo de vitamina E.

4.8 Óleo de farelo de arroz

O arroz é um dos mais importantes cereais produzidos no mundo, principalmente na Ásia e América Latina, onde a maior parte da população destas áreas tem no arroz a base de sua alimentação. Originário provavelmente do sudeste da Ásia, este cereal vem sendo cultivado por muitos séculos. Os primeiros dados da produção de

arroz, na China, datam de 2.800 a.C. e, na Índia de 1.000 a.C. No começo da Era Cristã, o arroz cultivado espalhou-se da Índia para o Egito e, mais tarde, para Europa, África e América.

O arroz cultivado, *Oriza sativa*, pertence à família das gramíneas, contém aproximadamente, 6 – 8% de seu peso em farelo o qual contém 15 – 20% de lipídios e é a parte do arroz mais rica em gordura, 5 – 8% proteína, 40 – 50% carboidratos solúveis e 5 – 8% fibra.

Devido a grande produção de arroz em muitos países, o óleo de farelo de arroz representa um grande potencial a ser explorado para produção de óleo comestível.

O óleo de farelo de arroz é um subproduto da indústria de beneficiamento de arroz, a qual separa casca, farelo e gérmen do endosperma do grão. O farelo que constitui aproximadamente 8,5% do peso do grão é altamente nutritivo, sendo rico em lipídios, proteínas, vitaminas e sais minerais como já mencionado anteriormente. Pode conter entre 12 a 25% de óleo dependendo da qualidade do farelo e grau de polimento do grão.

Características que depreciam e diferenciam o óleo de arroz bruto da maioria dos óleos vegetais são o alto teor de ceras e ácidos graxos livres. O aumento rápido da acidez do óleo de arroz é devido à lipólise enzimática; o óleo sofre hidrólise com formação de ácidos graxos livres, o que dificulta o refino para fins comestíveis.

Devido ao grande potencial econômico representado pela demanda crescente por óleo de arroz refinado de alta qualidade e da grande produção mundial de arroz, tornam-se necessários desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e viabilizem o processo de obtenção do farelo e de refino do óleo de arroz bruto. O desenvolvimento da indústria do óleo comestível de farelo de arroz através da melhoria das técnicas de refino e das facilidades de produção de arroz nas áreas dos países subdesenvolvidos pode não só aliviar a escassez de óleos e gorduras comestíveis com também melhorar a qualidade da saúde humana.

O óleo de arroz tem sido considerado como um óleo superior, devido às suas características químicas, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O seu baixo conteúdo de ácido linolênico aliado ao alto teor de tocoferóis e orizanol assegura-lhe alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis.

Em razão de seu alto teor de tocoferóis (vitamina E), que dá uma

maior estabilidade oxidativa ao óleo, o óleo de arroz é considerado toxicologicamente seguro para o consumo humano. Este óleo quando utilizado em frituras é menos absorvido pelos alimentos se comparado com outros tipos de óleos. Análises sensoriais de alimentos fritos com óleo de arroz revelaram a boa aceitabilidade do produto. O óleo de arroz contém elevados índices do ácido linoléico, em torno de 35%, o qual é um ácido graxo essencial, ao passo que quase não possui em sua composição o indesejável ácido linolênico.

4.9 Óleo de oliva

As oliveiras foram cultivadas pela primeira vez há mais de 5.000 anos na Síria, Líbano e Israel. Desde a Síria, o cultivo dos campos de oliva se estendia por todo o Mediterrâneo e com o decorrer dos tempos os gregos foram os primeiros a exportar o azeite de oliva. Tanto o seu consumo como o seu cultivo foram se tornando populares e hoje em dia existem importantes produtores de azeite de oliva em todo o mundo, dentre os quais se destacam: Argentina, Argélia, Espanha, Itália, Líbia, Marrocos, Portugal, Tunísia, Turquia, França e Grécia.

Este azeite, muito utilizado como azeite de mesa, é proveniente das frutas da oliveira. O fruto da oliva é constituído de 50% de água, 1,6% de proteínas, 22% de óleo, 19,1% de carboidratos, 5,8% de celulose e 1,5% de minerais. Tanto a polpa como a semente deste fruto contém óleo e, é interessante destacar que, o óleo da semente e o da polpa do fruto da oliveira são idênticos em composição.

A produção mundial de óleo de oliva é aproximadamente de 1,8 a 2 milhões de toneladas anuais, representando, assim, 4% do total da produção mundial de óleos vegetais.

O Brasil não possui produção de óleo de oliva, sendo que os produtos existentes para o consumo são todos importados, vindo de países como Portugal, Espanha, Alemanha, Itália e Argentina.

O azeite de oliva contém aproximadamente 90% de ácidos graxos insaturados, sendo o principal componente o monoinsaturado ácido oléico. Seu conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados é de nível baixo, aproximadamente 10%.

O azeite de oliva é comercializado em diferentes graus, de acordo com sua acidez: azeite virgem extra especial (acidez < 0,7%, proveniente da primeira extração), azeite extra virgem (acidez ≤ 1%,

também proveniente da primeira prensagem), azeite virgem de oliva (acidez $\leq 2\%$), azeite (composto por azeite refinado, enriquecido com azeite virgem).

O óleo de oliva apresenta algumas características específicas que são apontadas como benéficas à saúde, que seriam sua riqueza em ácido oléico e seu conteúdo de vitaminas e oligoelementos, considerados antioxidantes naturais. O óleo de oliva é também uma rica fonte de vitamina E e de polifenóis, contendo cerca de 100 mg/kg de vitamina e 300 mg/kg de polifenóis.

4.10 Óleo de babaçu

O óleo de babaçu é obtido das amêndoas contidas nos frutos da palmeira de babaçu (*Orbignya martiana*). Esta palmeira, originária do Brasil, destaca-se pela beleza e chega a alcançar entre 10 e 20 metros de altura.

Considerada a segunda maior do mundo, a floresta brasileira de palmeiras de babaçu é formada por 25 bilhões de árvores e ocupa grandes extensões de terra nos estados do Maranhão, Piauí, Pará, Tocantins, totalizando área de cerca de 200 mil km².

O principal produto extraído do babaçu, e que possui valor mercantil e industrial, são as amêndoas contidas em seus frutos. De maneira geral, praticamente todas as palmeiras, em especial o dendê, o buriti e o babaçu, concentram altos teores de matérias graxas. Assim, o principal destino das amêndoas de babaçu são as indústrias produtoras de óleo bruto e refinado.

Uma palmeira de babaçu, que vive em média 200 anos, produz de 200 a 600 frutos por ano, cada qual contendo entre três e cinco amêndoas. Uma amêndoa pode conter até 70% de óleo em sua composição.

Além de abundante, o óleo de babaçu possui ampla diversidade de ácidos graxos. Os principais ácidos graxos encontrados em sua constituição são: ácido láurico (45%), ácido mirístico (18%), ácido oléico (17%), ácido palmítico (10%), ácido esteárico (7%), ácido cáprico (5%), ácido linoléico (5%) e ácido caprílico (4%). A matéria insaponificável corresponde a 0,03 – 0,5% do óleo.

O óleo de babaçu é matéria-prima para a fabricação de sabão, sabonete, xampu, cosméticos, gorduras especiais, margarina e óleo

comestível. A torta, como é chamada a massa com até 8% de óleo que resta do processo de prensagem para obtenção do óleo, é utilizada na produção de ração animal.

4.11 Óleo de gergelim

O gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma das plantas oleaginosa mais antiga e usada pela humanidade. É o alimento diário entre alguns milhões de indivíduos, ingerido como farinha, óleo e ainda como torta. Na Ásia Menor e no Egito, preparavam o pão diário e os bolos com suas sementes. Os turcos fazem uma espécie de queijo misturando gergelim torrado com açúcar. As sementes são utilizadas como doces, assadas e adicionadas de açúcar ou xarope. Segundo a literatura botânica, o gergelim foi introduzido no Brasil pelos portugueses no século XVI. Atualmente é cultivado em 71 países, especialmente na Ásia e África.

A semente de gergelim apresenta, aproximadamente, 52% de óleo, 5% de umidade, 20% de proteína, 15% de carboidrato, 3% de fibra e 5% de cinza.

O óleo proveniente de sementes brancas é alimentício, semelhante ao óleo de oliva na cor e melhor na qualidade; o das sementes pretas é medicinal, servindo como ungüento, emoliente, laxativo.

Os principais produtores de óleo de gergelim na atualidade são: China, Myanmar e Índia, responsáveis por 62% da produção mundial desse óleo.

O óleo de gergelim apresenta alto teor dos ácidos graxos oléico e linoléico, 35 a 50% para ambos, e baixo de teor do ácido linolênico, menos de 1%. Tem ainda 7 a 12% de ácido palmítico e 3,5 a 6% de ácido esteárico. A composição em ácidos graxos, aliada à presença dos antioxidantes naturais sesamolina, sesamina, sesamol e γ -tocoferol em seus compostos minoritários, conferem ao óleo de gergelim maior estabilidade oxidativa quando comparado com a maioria dos óleos vegetais.

O óleo de gergelim é comercializado como óleo suave para salada, possuindo sabor característico e agradável. Tem sido adicionado às margarinas e aos óleos de fritura devido a elevada resistência à oxidação.

As sementes de gergelim possuem elevado valor nutricional,

devido a quantidades significativas de vitaminas, principalmente do complexo B e constituintes minerais como cálcio, ferro, fósforo, potássio, magnésio, sódio, zinco e selênio.

4.12 Óleo de linhaça

A linhaça (*Linum usitatissimum*), apesar de representar apenas 1% da produção mundial de oleaginosas, é uma das sementes tradicionais com mais história, isso se deve à utilização de suas fibras em produtos têxteis, à obtenção, a partir de sua semente, de um óleo com propriedades secantes devido a seu alto teor de ácido linolênico e também à utilização das tortas obtidas para produção de ração animal. Os alimentos, contudo, têm sido um uso secundário para as sementes.

A linhaça tem sido usada em produtos forneados e como componentes de misturas de cereais matinais. Geralmente, o alto grau de oxidação e polimerização térmica impede a utilização do óleo de linhaça para a cozinha ou consumo na forma bruta.

A semente da linhaça contém 35 a 45% de óleo, aproximadamente 25% de proteína e 10% de umidade.

O óleo bruto de linhaça apresenta uma coloração âmbar escuro e forte odor característico, o que parece estar relacionado com seu alto grau de insaturação, cerca de 89%, sendo que pode apresentar até cerca de 54% de ácido linolênico, 17% de ácido linoléico e 20% de ácido oléico em sua composição. Apresenta também 5,7 a 7% de ácido palmítico e 3 a 4% de ácido esteárico.

Após o refino, a coloração do óleo de linhaça pode reduzir-se ao amarelo pálido, semelhante aos outros óleos refinados.

O alto conteúdo de ácido linolênico resulta tanto num lado positivo quanto num negativo. O ácido linolênico e seus elementos metabólicos de cadeia longa formam ácidos graxos $\omega 3$, considerados benéficos para a saúde humana. Por outro lado, a presença desse ácido graxo no óleo propicia a oxidação promovendo sabor de ranço nos produtos alimentícios. O óleo de linhaça deve ser armazenado em baixa temperatura, na ausência de oxigênio e luz. Devido a estas condições, o óleo comestível de linhaça não é um óleo tradicional, mas pode ser encontrado em lojas de produtos especiais.

O mercado de produtos naturais oferece já o óleo de linhaça prensado a frio, encapsulado. Além disso, existe o uso medicinal da

semente da linhaça no combate a distúrbios gástricos, indigestão, úlceras duodenais, etc., e também como laxante suave.

Estão em desenvolvimento, processos que incluem óleo de linhaça em rações de forma que os produtos para consumo humano como a carne, ovos, leite e pescado possam estar enriquecidos com ácidos graxos ômega3.

4.13 Referências bibliográficas

ABIOVE – **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. Disponível em: <http://www.abiove.com.br>. Acesso em: 16 julho de 2008.

ABOISSA – **Óleos Vegetais**. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br>. Acesso em: 16 abril de 2008.

ANVISA – **AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA**. Legislação. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 14 abril 2008.

EMBRAPA – **EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA**. Gergelim. Disponível em <<http://www.cnpa.embrapa.br>>. Acesso em: 9 abril 2008.

FALVELLA, C. V. Óleos vegetais. **Nutrição Brasil**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 6, p. 380-386, 2003.

FAO – **FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION**. Statistical Databases. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 16 abril 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Food balance sheet**. 2003. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/faostat/collection.s?subset=agriculture>>. Acesso em: 30 mar. 2008.

FREITAS, S. M. Girassol, um mercado em expansão. **Óleos & Grãos**, Curitiba, p. 30-34, jul/ago, 2000.

GUNSTONE, F. D. **Fatty acid and lipid chemistry**. London: Chapman & Hall, 1996. 252 p.

HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

LAWSON, H. **Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition**. New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NCPA. **National Cottonseed Products Association**. Cottonseed oil. Disponível em: http://www.cottonseed.com/enespanol/sp_csobr.asp. Acesso em: 16 abril de 2008.

NSA. **National Sunflower Association**. Sunflower oil. Disponível em: <http://www.sunflowernsa.com>. Acesso em: 06 jun. 2008.

O'BRIEN, R. D. Raw materials. In: O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Lancaster: Technomic, 1998. cap. 1, p. 1-45.

ORTHOEFER, F. T. Corn oil: composition, processing, and utilization. In: WATSON S. A.; RAMSTAD, P. E. (Ed.) **Corn: chemistry and technology**. St Paul: American Association of Cereal Chemists, 1994. p. 535-551.

ORTHOEFER, F. T. Vegetable oils. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, cap. 2, p. 19-43.

TURATTI, J. M. **Lipídios: aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: ITAL, 2002. 78 p.

WEBER, E. J. Lipids of the kernel. In: WATSON S. A.; RAMSTAD, P. E. (Ed.) **Corn: chemistry and technology**. St Paul: American Association of Cereal Chemists, 1994. p. 311-349.

WEISS, T. J. **Food oils and their uses**. 2. ed. Westport: Avi Publishing Company, 1983. p. 35-63.

Capítulo 5 – PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1. Introdução

As sementes de modo geral contêm maior ou menor quantidade de óleo em sua composição. A indústria de esmagamento de óleo tem na matéria-prima vegetal seu principal componente com influência direta nos custos, bem como na qualidade do produto final. Isso faz com que sejam necessários uma particular atenção e cuidado no tratamento dos insumos e itens principais dos processos industriais.

O processamento industrial de óleos e gorduras pode ser apresentado de modo simplificado nas seguintes fases: preparação da matéria-prima, extração do óleo bruto e refinação.

Cada fase, por sua vez, é constituída de diversas etapas e o conjunto de todas as operações permite a obtenção do produto final, ou seja, os óleos vegetais. A preparação das sementes para a extração pode variar bastante em função da matéria-prima. Encontram-se destacadas a seguir as etapas da preparação da matéria-prima de origem vegetal que serão abordadas neste capítulo.

5.2 Recepção

Visto que a colheita de grãos é sazonal, com época determinada pelo clima da região produtora, toda a matéria-prima a ser trabalhada no ano é recebida e armazenada durante o ano. Por isso, a recepção dos grãos, como de resto todo o manuseio de grãos de uma planta extratora é definitivamente dependente da logística de abastecimento e disponibilidade destes grãos em bases temporais e geográficas. A cada situação ou localização de uma unidade extratora corresponde um tipo de recepção que atenda adequadamente aos requerimentos da mesma.

As sementes colhidas nos campos de produção ou acumuladas nos centros de distribuição são transportadas por via rodoviária ou ferroviária até as fábricas.

Ao serem recebidas pela indústria, as sementes sofrem uma amostragem com o intuito de realização de testes de avaliação da

qualidade. São verificados o teor de umidade, os defeitos dos grãos e a acidez do óleo contido nas sementes. Para a soja, o Ministério da Agricultura estabelece os limites máximos de tolerância de defeitos, apresentados na Tabela 5.1. A acidez do óleo presente nas sementes é um indicativo do estado de conservação da matéria-prima até o momento da amostragem. Altos teores de acidez indicam a ação de lipases naturalmente presentes nas sementes, cuja atividade é favorecida pela umidade e temperatura dos grãos.

Tabela 5.1 – Tolerância de defeitos permitidos para o grão de soja.

Defeito	Limite Máximo (%)
Grãos Avariados	8,0
Grãos Quebrados	30,0
Grãos Esverdeados	10,0
Impurezas e Matérias Estranhas	1,0
Umidade	14,0

Os principais pontos a influenciar as características do sistema de recepção são:

- Capacidade da planta de extração e regime de operação da mesma;
- Se o produto tem entrada sazonal (safra) ou vem de armazéns/silos reguladores;
- Se o produto vem em umidade comercial (13 – 14% b.u.);
- Se o produto vem em grau de impureza aceitável;
- O tipo de transporte utilizado (caminhões, trens, etc.).

Este conjunto de fatores analisados e adequadamente equacionados permite definir um sistema de recepção que evite filas de caminhões/trens na planta extratora, que seja eficiente em termos de uso de mão-de-obra e energia, que preserve a qualidade da matéria-prima e que permita uma operação de acordo com os critérios exigidos de condições ambientais e de segurança.

5.3 Limpeza

A limpeza das sementes visa à retirada de impurezas como pedras, ramos, gravetos, folhas, terra e areia. Dessa forma, a limpeza diminui o risco de deterioração do material e evita o uso inadequado do espaço útil do silo. As impurezas podem ainda colocar em risco os equipamentos que ainda serão utilizados no processo, bem como comprometer a qualidade do óleo e subprodutos, como a torta ou farelo.

A eliminação das impurezas é realizada por máquinas especiais dotadas de peneiras vibratórias, ou através de outro dispositivo que separa os grãos dos contaminantes maiores.

Como regras gerais a serem observadas em setores de limpeza de plantas extratoras têm o seguinte:

- Capacidade adequada aos sistemas de recepção e/ou processamento instalados;
- Manuseio adequado dos rejeitos, que usualmente são em grande volume, com depósitos adequados e respectivos sistemas de despacho;
- Pisos, paredes, aberturas, escadas, etc., devem ser de construção simples e robusta e que permita a fácil limpeza do setor e uma possível ampliação;
- Quanto mais inicialmente forem eliminadas as impurezas, menos problemas haverá com a armazenagem de material indesejado.

5.4 Secagem

A composição dos produtos agrícolas é específica para cada um deles. Uns são ricos em óleos, outros têm concentração maior de amidos. Surgem aí diferenças de comportamento apresentado durante a secagem, quando se faz remoção de umidade até níveis seguros para armazenamento prolongado.

As sementes com teor de umidade acima da umidade crítica devem ser secas antes do armazenamento. A umidade crítica corresponde ao máximo teor de umidade que as sementes podem conter sem

sofrer alterações indesejáveis durante o armazenamento. A Tabela 5.2 apresenta a umidade crítica de algumas sementes oleaginosas.

Tabela 5.2 – Umidade crítica de sementes oleaginosas.

Sementes	Gordura (%)	Umidade Crítica (%)
Copra	67	6,0
Colza	40	7,0
Palma (caroço)	52	8,0
Girassol	43	8,5
Algodão	18	10,0
Açafrão	33	11,0
Amendoim	48	11,0
Soja	20	12,0

A secagem feita em altas temperaturas é um processo mais rápido, não somente porque usa ar quente, mas também por usá-lo em quantidades significativamente maiores que nos processos com ar ambiente. Pode ser do tipo estacionário ou contínuo.

A secagem é efetuada em secadores verticais onde os grãos descem em contracorrente sobre esteiras inclinadas, com ar quente introduzido pela parte inferior. A capacidade dos secadores varia de 10 a 40 t/h e a temperatura máxima recomendada para o ar é de 80°C.

5.5 Armazenamento

O armazenamento das sementes permite que as indústrias possam operar durante a maior parte do ano, aproveitando ao máximo o capital investido.

A matéria-prima é armazenada a granel em silos, com capacidade de até 100.000 toneladas. Os silos devem permitir a ventilação controlada do material, vedar a entrada de umidade e luz, assegurar cargas e descargas fáceis e permitir o revolvimento periódico das sementes. O fator principal que influencia o projeto de armazenamento é a natureza da semente. As sementes oleaginosas podem ser: pequenas e arredondadas (colza), grandes e redondas (soja e amendoim), ovais (girassol, açafrão, uva), arredondadas e com fibras (algodão) e granulares (germe de milho e farelo de arroz).

A taxa respiratória dos grãos não sadios, sujos ou danificados é bem mais elevada do que as das sementes sadias e limpas mantidas sob as mesmas condições. Para o armazenamento prolongado da semente, é muito importante observar sua umidade. Os grãos têm a propriedade de absorver e de ceder água para o ar que os envolvem, que corresponde de 40 a 45% do volume ocupado pelo grão. Essa troca de umidade tende para um ponto de equilíbrio, chamado de equilíbrio higroscópico. No equilíbrio higroscópico em qualquer nível de umidade relativa, as sementes mais ricas em óleos, apresentam teor de umidade mais baixo do que as de menor conteúdo de óleo. A Tabela 5.3 mostra a relação entre a umidade de equilíbrio de sementes de variado conteúdo de óleo a diferentes valores de umidade relativa do ar.

Tabela 5.3 – Umidade de equilíbrio de sementes de variado conteúdo de óleo a diferentes valores de umidade relativa do ar.

Sementes	Teor de Óleo (%)	Umidade de Equilíbrio (%)					
		UR (%) – Temperatura 25°C					
		15	30	45	60	75	90
Amendoim	54,0	2,6	4,2	5,6	7,2	9,8	13,0
Soja	20,0	4,3	6,5	7,4	9,3	13,1	18,8
Trigo	1,0	6,6	8,5	10,0	11,5	14,1	19,3

As condições que levam a uma intensa atividade respiratória da semente são igualmente favoráveis ao crescimento das bactérias e mofo e, nos dois casos, se produz similar deterioração nos grãos armazenados.

As sementes oleaginosas são melhores armazenadas com baixa umidade, onde a atividade enzimática e o crescimento do mofo estão mais inibidos, tal parâmetro é dito “umidade crítica”.

O manuseio e armazenamento inadequado das sementes, especialmente quando a umidade estiver acima da umidade crítica, podem causar degradação da qualidade por elevação da atividade celular (respiração) e aceleração de processos microbianos ou enzimáticos. Estas alterações influenciam não somente a parte protéica e dos carboidratos das sementes, mas também a gordura e substâncias acompanhantes, como clorofila, carotenóides, gossipol, tocoferóis e

tocotrienóis. Como consequência, pode ocorrer o aquecimento das sementes (devido à respiração e germinação), aumento da acidez do óleo (por hidrólise enzimática, formando ácidos graxos livres) e desenvolvimento de microrganismos (como o fungo *Aspergillus flavus*, produtor de aflatoxina).

5.6 Decorticação e descascamento

Quando as sementes oleaginosas estão envolvidas por uma camada de fibra como no caso do caroço de algodão, coco da Bahia e coco babaçu, são submetidas a um processo de retirada dessa fibra, chamado decorticação.

Os decortecedores mais comuns consistem de rolos estriados horizontais girando com velocidades diferentes e em sentidos contrários. Existem ainda, decortecedores com discos verticais, de barras e outros.

As sementes desfibradas e as que por natureza são limpas e sem fibras, passam para as máquinas de descascamento. As cascas das sementes normalmente apresentam baixo teor de óleo, são abrasivas e absorvem o óleo após a extração. Dessa forma, o descascamento aumenta a capacidade de extração do equipamento e o rendimento do processo. A Tabela 5.4 mostra as proporções de cascas e caroços em diversas sementes oleaginosas.

Durante o processo de separação das cascas e polpas, as sementes não devem sofrer compressão, caso contrário parte do conteúdo de óleo pode passar para a casca resultando em perdas no rendimento.

Os descascadores podem ser de barras batedoras ou facas giratórias que operam através de impacto, usados para girassol e algodão, ou moinhos trituradores para soja. As cascas são separadas das sementes em peneiras vibratórias e com insuflação de ar. No caso da soja, o descascamento nem sempre é feito, dependendo do teor de fibra que se deseja no produto final. As cascas podem ser aproveitadas como adubo, ração animal, misturadas ao farelo ou como combustível nas caldeiras.

Tabela 5.4 – Proporções aproximadas de cascas e caroços e teor de óleo em sementes oleaginosas.

Semente	Caroço (%)	Casca (%)	Teor de Óleo (%)		
			Grão Inteiro	Caroço	Casca
Geralmente Descascadas					
Palma	25	75		48	
Babaçu	9	91		67	
Cacau	88	12	50		
Algodão	62	38	19	30	1 – 2
Amendoim	75	25	38	50	0,5 – 1
Girassol	45 – 60	40 – 55	22 – 36	36 – 55	1 – 2
Açafrão	50	50	28 – 33	55 – 65	1,5 – 2
Soja	93	7	18	19	0,6
Geralmente Não Descascadas					
Colza	82	18	42		

5.7 Trituração

A trituração e laminação visam facilitar a saída do óleo durante a prensagem ou extração por solvente, pela quebra dos tecidos e das células e pela redução das distâncias que o óleo e o solvente devem atravessar, pelo aumento da superfície de extração.

A desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares, especialmente a lipase e a peroxidase, gerando efeitos negativos sobre a qualidade do óleo e da torta ou farelo. Sendo assim, a trituração da polpa e a laminação devem ser efetuadas o mais rápido possível, seguidas da inativação das enzimas.

A trituração é conduzida em pares de cilindros de aço estriados giratórios, cuja distância determina o tamanho das partículas; que deve ser de alguns milímetros. A soja passa inicialmente por moinhos quebradores, onde é reduzida na primeira passagem a 1/2 grão, e na segunda passagem a 1/4 de grão. Moinhos de martelo não são adequados, pois formam partículas muito pequenas, difíceis de eliminar após a extração do óleo.

5.8 Cozimento

O cozimento visa o rompimento das paredes das células para facilitar a saída do óleo. O cozimento se processa no aparelho chamado “cozinhador” ou “chaleira”, que pode ser vertical de diversos estágios ou horizontal de diversos tipos, com o uso de vapor direto ou vapor indireto e a temperaturas de 70 – 115°C e tempos de residência da ordem de 20 – 30 minutos, resultando na obtenção de massa com umidade recomendável próxima de 11%. Com o aumento da umidade da massa e rompimento das paredes das células, consegue-se ainda:

- Diminuir a viscosidade do óleo e sua tensão superficial, o que facilita a aglomeração das gotículas de óleo e sua subsequente extração;
- Coagular e desnaturar parcialmente substâncias protéicas;
- Inativar enzimas lipolíticas como lipases e lipoxigenases, o que diminuirá a produção de ácidos graxos livres e o conteúdo de compostos de enxofre;
- Aumentar a permeabilidade das membranas celulares facilitando a liberação do óleo na massa;
- Diminuir a afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente;
- Dar à massa certa plasticidade, necessária para permitir a laminação posterior;
- Ajustar a umidade da massa, para permitir a formação posterior de flocos de resistência mecânica apropriada;
- Reduzir a formação de finos e poeira na laminação posterior;
- Completar a quebra das células já trituradas, por expansão;
- Diminuir a tensão superficial das gotículas de óleo;
- Destruir microrganismos, como fungos;
- Modificar constituintes indesejáveis, chamados antinutrientes (gossipol, hemaglutinina, saponinas, tioglucosinolatos e também o fator inibidor de tripsina, uma proteína).

5.9 Laminação

A laminação é realizada entre pares de cilindros lisos, formando flocos ou lâminas finas regulares (0,2 – 0,4 mm de espessura por 1 – 2 cm² de superfície). Laminadores com cinco cilindros têm capacidade de até 3.500 kg/h de sementes, como algodão, amendoim, milho, babaçu, gergelim, girassol e soja.

A espessura dos flocos e seu tamanho são de extrema importância, pois são eles que vão determinar principalmente as características da velocidade de extração, percolabilidade, retenção estática e drenabilidade.

A laminação é a etapa fundamental do condicionamento e dela depende, mais do que de qualquer outra, o desempenho adequado da fábrica. Em relação à laminação é preciso ter-se em mente que:

- A alimentação do laminador com partículas muito grandes aumenta o consumo de energia e resulta em flocos muito grandes e quebradiços;
- A alimentação do laminador com partículas muito pequenas reduz o consumo de energia, mas resulta em formação de partículas muito finas;
- A laminação à temperatura mais elevada aumenta a plasticidade do material e reduz o consumo de energia no laminador, implicando, porém, em maior consumo de vapor no cozimento;
- Uma temperatura excessiva ou aquecimentos localizados, decorrentes da falta de agitação apropriada, podem afetar a qualidade dos produtos finais obtidos;
- Os flocos mais finos aumentam a velocidade de extração, mas reduzem a percolabilidade e aumentam a retenção estática do solvente;
- Flocos mais grossos reduzem a velocidade de extração, resultam em óleo residual mais elevado, aumentam a percolabilidade e diminuem a retenção estática.

5.10 Expansão

Uma outra maneira de preparar o material para a extração é por meio da expansão. A extrusora consiste de um compartimento

contendo um eixo helicóide, sendo que na descarga há matriz de saída, responsável pela expansão. O grão moído é umedecido, aquecido com o auxílio da fricção do eixo e sofre a expansão na saída, pela diferença de pressão antes e depois da placa da matriz. A propriedade de expansão é característica do amido contido no grão.

Assim, a extrusão consiste basicamente em: 1º) comprimir o material moído com teor adequado de umidade por pressões da ordem de 80.100 kg/cm², de modo a provocar uma difusão uniforme da água em toda a massa; 2º) permitir a descompressão do material por meio de bocais de extrusão adequados.

O princípio do condicionamento por extrusão pode ser explicado da seguinte forma:

- A difusão forçada da água a introduz nos bolsões de óleos e capilares;
- A descompressão do material umidificado e quente (por fricção) provoca a vaporização explosiva da água, que rompe os bolsões liberando o óleo;
- A gelatinização de amidos existentes ou de proteínas origina um aglomerante.

A vaporização da água promove a expansão do material, criando uma estrutura porosa pelo escapamento dos vapores, enquanto o aglomerante tende a colar as partículas; o resultado dessa combinação é a obtenção de um aglomerado permeável de boa resistência mecânica, sem tendência a formar finos, peso específico elevado e características adequadas para extração por solvente.

A extrusão exige a existência de partículas de dimensões apropriadas, teor de umidade apropriado, plasticidade adequada e, evidentemente, pressões corretas. A plasticidade pode ser controlada pelo teor de água e pela temperatura, a qual se desenvolve seja por fricção interna, seja por aquecimento externo com vapor. A umidade pode ser controlada pela adição de água ou vapor em uma câmara de ajuste.

Esta massa tem maior densidade aparente e maior capacidade de percolação, aumentando, assim, a capacidade do extrator. Em seguida, a massa é seca e resfriada até a temperatura de 50°C.

As extrusoras têm capacidade de até 1.000 toneladas de sementes/dia, sendo o tempo de residência da matéria-prima no equipamento

de apenas 30 segundos.

As vantagens do processo são: maior contato com o solvente (o material é poroso), dessolventização do farelo mais fácil, maior resistência à formação de partículas finas e aumento de até 40% na capacidade dos extratores, além de dispensar o cozimento.

5.11 Referências bibliográficas

BERNARDINI, E. **Tecnología de aceites y grasas**. Madrid: Alhambra, 1981.

DORSA, R. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. Campinas: GEA, Westfalia Separator do Brasil, 1988.

GIOIELLI, L. A. **Modificação industrial de óleos e gorduras**. São Paulo: USP, FCF, 1998.

GROFF, R. Recepção, limpeza, secagem e armazenagem de grãos. In: SEMINÁRIO – PREPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E EXTRAÇÃO DE ÓLEOS, 1., 1995, Campinas. **Apostila...** Campinas: ITAL/SBOG, 1995. p. 1-16.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras Vegetais**. Série Tecnologia Agroindustrial, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.

HUI, Y. H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, 2, 3, 4, 5.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

RHOR, R. **Óleos e gorduras vegetais – seus produtos protéicos**. 3. ed. Campinas: Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1976.

Capítulo 6 – EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

6.1 Introdução

Existem diferentes maneiras de se extrair óleo. As mais utilizadas em grande escala são a prensagem mecânica e a extração por solvente, sendo as extrações mecânicas para baixa capacidade e as extrações por solvente para elevada capacidade.

Como regra geral, sementes oleaginosas e outros materiais gordurosos com menores teores de óleo ($< 20 - 25\%$) são diretamente submetidos à extração do óleo por solvente. Os materiais com maiores teores de óleo ($> 25\%$) são pré-prensados, obtendo-se tortas com $10 - 15\%$ de óleo, que posteriormente é extraído por solvente.

As seguintes denominações são normalmente empregadas:

- Torta: é o subproduto na extração do óleo por prensagem;
- Farelo: é o subproduto na extração do óleo por solvente;
- Solvente: líquido utilizado na extração;
- Miscela: mistura do óleo extraído com o solvente orgânico.

6.2 Extração por prensagem

A extração por prensagem é conduzida em prensas contínuas tipo parafuso, em que o eixo helicoidal gira num cesto composto por barras de aço retangulares espaçadas por meio de lâminas cuja espessura varia de acordo com a semente. O espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e ao mesmo tempo agir como filtro para as partículas do resíduo de prensagem (torta).

A prensagem mecânica sob alta pressão reduz o conteúdo de óleo na torta até 5% , o que dispensa a subsequente extração por solvente. Num processo misto, a prensagem mecânica é utilizada para remoção parcial de óleo, seguida por extração com solvente.

O material condicionado entra na prensa ou *expeller*, por meio de um eixo alimentador que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo.

A pressão é regulada por meio de um cone de saída, sendo que a pressão inicial é de 300 – 400 kg/cm², aumentando gradativamente até a pressão final de 1.000 – 1.400 kg/cm². A capacidade de prensas em operações de pré-prensagem varia de 100 a 460 toneladas/dia.

6.3 Extração por solvente

Neste tipo de extração, a obtenção da matéria oleosa é feita por meio de solvente. O processo de extração à base de solvente é mais complexo do que a extração por meio de prensas, e abrange em detalhes:

- Os principais métodos de extração;
- A destilação da miscela, que é a recuperação do solvente da mistura óleo/solvente;
- A dessolventização do farelo (recuperação do solvente do farelo) e seu tratamento posterior;
- Recuperação do solvente.

Pela utilização de um solvente orgânico, o farelo obtido apresenta teor de óleo muito baixo, normalmente inferior a 1%. O solvente é recuperado da miscela e do farelo e volta novamente ao circuito de extração.

Diversos solventes podem ser empregados. As características do solvente ideal são as seguintes, embora nenhum preencha todos os critérios:

- Faixa de ebulição estreita e não muito alta;
- Deve permanecer líquido em temperaturas baixas;
- Ser neutro ao óleo, com dissolução fácil e seletiva;
- Ser estável e inerte quando em contato com superfícies metálicas;
- Baixos valores de calor específico e de vaporização, viscosidade e densidade;
- Insolúvel em água;

- Não tóxico;
- Não inflamável e não explosivo;
- Disponível em baixos preços e em quantidades adequadas.

O solvente mais utilizado é um hidrocarboneto de petróleo leve, chamado hexana, contendo de 45 – 90% de n-hexano e o restante sendo constituído por 2- e 3-metil-pentano, 2,3-dimetil-butano, metil-ciclopentano e ciclohexano. A faixa de ebulição é de 63 – 69°C e este solvente preenche a maioria dos critérios, exceto inflamabilidade e explosividade.

Outros solventes podem ser empregados, como tricloroetileno, etanol, acetona, azeótropos de isopropanol e etanol, misturas de álcoois com hexano e acetona. O uso de gases supercríticos, como CO₂ liquefeito (pressão crítica 73 bar, temperatura crítica 31,3°C, ponto de ebulição -78,5°C a 1 atm), como solventes não inflamáveis para a extração de óleos de sementes está em fase experimental de planta piloto. As altas pressões (200 – 350 atm) necessárias para conseguir razoável solubilidade do óleo no CO₂ líquido exigem instalações de alto custo. Devido a isso, é duvidoso se o método será competitivo, apesar de muitas vantagens, com os outros solventes normais de extração.

A extração do óleo pelo solvente consiste de dois processos distintos: dissolução de uma camada de óleo ao redor das partículas das sementes (mais rápida e fácil) e difusão da mistura óleo-solvente através da parede celular semipermeável de células intactas (mais demorada).

O princípio utilizado nos processos de extração é de contracorrente. A extração do material contendo maior teor de óleo inicia com mistelas mais concentradas, que são substituídas por mistelas mais diluídas à medida que o teor de óleo no material diminui. Finalmente, quando o teor de óleo for muito baixo, emprega-se o solvente puro, que vai retirar os últimos resíduos possíveis de óleo, deixando o farelo com 0,5 – 0,6% de óleo. A miscela final que deixa os extratores contém 20 – 35% de óleo.

Os extratores comerciais normalmente operam pela percolação da miscela e solvente através da massa oleaginosa, produzindo uma miscela com conteúdo mínimo de partículas sólidas. A capacidade

pode atingir 4.000 toneladas de material extraído/dia, em sistemas contínuos ou semi-contínuos.

6.3.1 Métodos de extração

O desenvolvimento da técnica de extração de óleo é marcado pelo constante aperfeiçoamento do processo e aumento da capacidade, com simultânea simplificação do sistema de trabalho e redução do custo. Na seqüência podem-se distinguir dois tipos básicos de processos e quatro métodos de extração.

6.3.1.1 Sistema descontínuo

Neste sistema de extração são destacados dois métodos: infusão e de enriquecimento ou concentração, descritos a seguir.

• Método de infusão

O método de infusão se resume originariamente com um ou mais recipientes fixos, como extratores. Estes eram carregados com o material a extrair, previamente preparado, e a seguir fechados. Introduzia-se então o solvente sobre esse material, mexia-se a mistura com um dispositivo de movimentação, e a mistura solvente/óleo, ou miscela, era a seguir drenada. Este procedimento era repetido tantas vezes até que o material ficasse suficientemente exaurido de óleo. Em seguida, no mesmo aparelho e com a injeção de vapor direto, às vezes também com aquecimento indireto, o material era dessolventizado e retirado. A miscela dele proveniente era diluída de infusão para infusão, para a próxima carga. Melhorado e isolado, esse método é usado até hoje, através do desenvolvimento de extratores rotativos, cilindros horizontais, que, para injeção de vapor e esvaziamento, giram sobre roletes ou eixos.

• Método de enriquecimento ou concentração

Esse método utiliza principalmente extratores-panels, que são recipientes estacionários verticais, com um sistema misturador na parte inferior. Sobre o fundo do recipiente, em forma de calota,

existe uma peneira, com tela de filtro ou filtro de arame de malha fina, embutido, que suporta o material a extrair, e permite a passagem da miscela. Estes extratores-panels são normalmente agrupados em baterias de 6 a 8 unidades que, em casos especiais, podem ser em maior ou menor número. Os extratores são carregados em série e o solvente transita por eles, um após outro; primeiro, com solvente puro, sobre o que se encontra no processo em mais adiantada fase de extração; em seguida, sobre o que vai receber vapor e esvaziar e, por fim, sobre o que acaba de ser carregado com material para extração. Aqui, desvia-se uma parte da miscela concentrada para destilação, enquanto o fluxo seguinte é conduzido sobre o próximo recipiente com novo material. Durante a extração o material fica estacionário. O misturador está parado. Na injeção de vapor (dessolventização do farelo), na secagem (exaustão do vapor excedente e liberado) e no esvaziamento, o misturador funciona. Também no enchimento, para a distribuição homogênea do material, o misturador é ligado momentaneamente e depois desligado. O seu funcionamento permanente causaria a precipitação de finos no fundo do extrator e dificultaria a passagem da miscela. O farelo, após a injeção de vapor, torna-se muito úmido e é encaminhado para o respectivo secador.

As instalações desse tipo tinham boa capacidade e hoje já não são mais encontradas. Exigem, no entanto, uma equipe de operadores habilitados. O ritmo de operações consome 16 minutos, isto é, todas as funções, do enchimento e esvaziamento, bombeamento, circulação e drenagem, injeção de vapor e secagem, à abertura e fechamento de válvulas, ocorre num ritmo contínuo de 16 minutos.

6.3.1.2 Sistema contínuo

Os complexos atendimentos que as instalações de processo descontínuo exigem são enormemente facilitados com a introdução de instalações de processo contínuo que, com o aperfeiçoamento entrementes alcançado, só necessitam do operador nas partidas e paradas, para ligar e regular chaves, válvulas e dosadores do material a extrair. Durante o funcionamento da instalação, que muitas vezes nem em fim de semana é interrompido, a incumbência do operador se restringe à observação dos inúmeros instrumentos, assistindo o controle da instalação e do processo em si, com eventuais correções

das regulagens.

Outra diferença fundamental em relação ao processo descontínuo consiste na maneira de dessolventização do farelo. Neste, a eliminação do solvente, em continuação à extração do óleo, é feita por meio de vapor dentro do próprio extrator. As primeiras instalações de processo contínuo de extração, que tiveram sucesso, eram dos sistemas Hildebrandt e Bollmann.

• Método de submersão

O sistema Hildebrandt baseia-se no princípio de submersão. O extrator consiste de duas torres verticais, atravessando diversos andares, ligadas embaixo por uma peça horizontal, dentro das quais as roscas perfuradas arrastam lentamente o material através do solvente. O solvente se movimenta contra o sentido do material a extrair e é retirado embaixo da entrada do material, através de um coador com tela fendida.

Uma circunstância de grande desvantagem deste sistema consiste do fato do material estar em constante movimentação através das roscas. Com isso, as partes finas são mantidas em suspensão e, apesar do coador de tela fendida, com aberturas de 0,25 mm, são arrastadas com a miscela, o que exige uma dispendiosa e complexa instalação de filtragem.

• Método de passagem ou percolação

Extrator Bollmann

O pioneiro do princípio de passagem ou percolação em sistemas de extração foi o extrator vertical de caçambas desenvolvido por Bollmann. Dentro de uma carcaça do tipo torre, com corte do formato retangular, corre, como em um elevador, um par de correntes sem fim com caçambas (canecas) perfuradas. Em cima, do lado descendente, as caçambas são carregadas com material. Após um circuito, cai o material extraído, ao virar a caçamba que está no meio, em cima, do dispositivo de despejo. As caçambas são banhadas por solvente na subida, antes do despejo, que passa de caçamba em caçamba através do material, sendo bombeado embaixo como meia miscela, e em cima, no lado da descida, novamente servindo de banho para o novo

material nas caçambas, onde passa através destas, e, finalmente, é bombeado embaixo como miscela saturada para a destilação.

O princípio do fluxo contrário existe nesta construção, porém somente de um lado, do lado de subida das caçambas. Do outro lado, material e solvente movimentam-se paralelamente, de muito menor efeito. Porém, as repetidas passagens do solvente pelo material estacionário dentro das caçambas produzem uma boa filtragem, de forma que, em muitos casos a miscela não necessita de nova filtragem.

Extrator De Smet

O extrator De Smet é do tipo longo, horizontal, e consta de um corpo de chapas de seção retangular, com uma tremonha de entrada e outra de saída. Não tem divisões ou canecas, de forma que a massa laminada é transportada em uma esteira de tela fina de aço inoxidável, suportada por roletes nas laterais. Assim, a massa desliza nas chapas laterais, diminuindo a zona de menor resistência, que já é a metade dos outros dois tipos, por ser somente as duas chapas do corpo do extrator. O material entra pelo funil e enche o corpo do extrator, limitado pela comporta, e ali permanece subindo na tremonha até uma altura aproximada de 2 metros acima da superfície superior da massa do extrator. Dois controles elétricos, um abaixo do outro, mantêm o nível da massa. Se a altura atinge o nível inferior, o contato pára a esteira até que normalize; se atingir o nível superior, o sistema elétrico pára a preparação. Assim, com essa massa se consegue manter sempre a mesma altura e vedação mais perfeita possível, podendo mantê-lo estanque e ter uma boa depressão, evitando-se a entrada de ar, para não se obter a mistura ideal – solvente + ar – perigosa. Essa depressão é feita com um injetor de vapor.

Uma parte de miscela que vai para a destilação faz a limpeza da tela, melhor que solvente, porque contém óleo. Quando a massa entra no corpo do extrator, existe uma comporta que regula a altura da massa, podendo esta atingir até 2 metros. Isto faz com que a recirculação intensa de miscela forme um auto filtro, saindo uma miscela límpida para a destilação, sem necessidade de filtros adicionais.

Extrator Lurgi

Extrator longo, mecanicamente complicado. Este sistema que poderia se chamar de “semi-canecas” pertence ao tipo de esteira

horizontal. É assim chamado por não ter fundo, mas somente chapas laterais articuladas. Movimentam-se independentemente do fundo, sendo este um sistema de barras de seção retangular justapostas com um espaçamento como grelhas, onde se mantém a massa e permitem a passagem da miscela. O movimento dessa esteira é igual e no mesmo sentido das semi-canecas. Para extratores de capacidade acima de certo limite, existem duas esteiras, sendo uma delas a que suporta a massa no movimento de ida das semi-canecas, e a outra no movimento de volta.

Extrator rotocel

Por enquanto, o mais recente extrator é do tipo com carcaça estacionária e numa roda de células girando ao redor de um eixo vertical. Também com base neste princípio há alguns que se distinguem entre si por ligeiras modificações na sua construção. Dentre estes está o extrator denominado “Rotocel”. Neste caso, o material a extrair permanece imóvel nas células durante o processo.

A matéria-prima é carregada no extrator onde os compartimentos chamados células são cheios. As células se movimentam constantemente em sentido anti-horário. O sistema de células é fechado por uma grade na parte inferior e que, em determinado ponto se abre, provocando a descarga do compartimento. O material cai em uma moega e é transportado para o dessolventizador-tostador.

O solvente é projetado em forma de aspersão sobre o material a extrair e em contracorrente ao fluxo deste. As últimas células antes da descarga não recebem mais o banho de solvente para que este possa ser drenado ao máximo. Antes da zona de gotejamento, o banho é dado com solvente puro recuperado embaixo no piso da carcaça e, desta maneira, várias vezes, de etapa em etapa, é bombeado como miscela cada vez mais concentrada sobre as células, ao final sobre o material novo, imediatamente após a sua saída da rosca de alimentação do extrator. Após este último procedimento, a miscela concentrada, até 30%, é conduzida para a destilação, antes passando por uma tela filtrante.

Nos processos modernos de extração, com fluxo ininterrupto de material, pressupõe-se que todos os componentes da linha de processamento estejam convenientemente sintonizados entre si e que não haja interrupção em nenhuma de suas etapas, o que causaria uma

imediate sobrecarga de um lado e esvaziamento de outro. Como uma falha acidental não pode ser totalmente evitada, vai-se de encontro às suas conseqüências, introduzindo na seqüência um bloqueio elétrico entre as diversas máquinas e elementos de transporte: preparação, extração e tratamento do farelo. Isto significa que os motores estão ligados de tal maneira que, ao falhar um, todos os demais colocados antes desse, no fluxo de fabricação, são automaticamente desligados; enquanto os posicionados após continuarão funcionando.

A coordenação das diversas máquinas, assim como da quantidade de solvente, vapor e água de refrigeração em relação à quantidade de matéria-prima e às temperaturas e pressões, são controladas, quase que totalmente, por instrumentos de medição e, em parte, por instrumentos de registro gráfico. A regulação, os ajustes e os controles devem ser confiados aos operadores. A capacidade e rentabilidade da fábrica dependem da qualificação dos operadores e do contínuo controle e manutenção de toda a instalação. A velocidade do extrator é determinada pela quantidade de material a extrair.

O solvente deverá ser absolutamente isento de água. A quantidade de solvente é regulada por meio de medidor de fluxo. Um pré-aquecedor de solvente o aquece a 40°C ou mais e mantém sua temperatura por meio de termostato.

A quantidade necessária de solvente é dependente da quantidade de material a ser extraído, de seu teor de óleo e do tempo de gotejamento. A maior parte do solvente é carregada pelo óleo, como miscela e a outra é levada pelo farelo.

Em grande produção, o extrator gira a uma velocidade maior e o tempo de gotejamento é menor do que com menor produção. A parte de solvente que sai embebido no farelo, varia ente 25 a 35%.

O grande esforço é no sentido de não se usar mais solvente do que é necessário na extração do óleo, para se alcançar correto teor residual de óleo no farelo com matéria-prima convenientemente preparada. O teor de óleo residual e a concentração da miscela devem ser obtidos em laboratório. As amostras de farelo para determinação do teor de óleo e umidade são coletadas depois do extrator. A Tabela 6.1 mostra o teor residual de óleo no farelo para as diferentes matérias-primas.

O solvente é recuperado por destilação da miscela, por dessolventização do farelo e a partir da mistura incondensável formada com

o ar, por refrigeração ou passagem por colunas de absorção com óleo mineral.

Tabela 6.1 – Teores residuais de óleo no farelo para diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Teor residual de óleo no farelo (%)
Soja	0,6
Amendoim	0,7
Colza	0,9 – 1,0
Copra (coco)	1,0
Algodão	0,7
Girassol	0,8
Linhaça	0,9 – 1,0
Palma	0,8

6.3.2 Destilação da miscela

Depois de extraída e com uma concentração de 20 – 30%, a miscela deve ser filtrada para remover pequenas partículas, formadas nas etapas de preparação da matéria-prima.

A destilação da miscela, isto é, a separação do solvente do óleo, ocorre com o aquecimento após atingir o ponto de ebulição do solvente. Esta separação é realizada por aquecimento a vácuo, em destilador, que recebe a miscela isenta de finos. O conteúdo de solvente no óleo é reduzido até cerca de 5%, à temperatura de 70 a 90°C. A hexana residual é destilada em um evaporador de filme com insuflação de vapor direto.

As colunas de destilação são aparelhos altos, constituído de diversos andares onde ocorre o processo. O aparelho recebe a miscela pela parte superior, ininterruptamente e sem variação da quantidade, que percorre os compartimentos superiores, um após o outro, com uma elevação constante da temperatura, propiciada por serpentinas e, assim, já se elimina a maior parte do solvente.

A miscela já concentrada corre em fina camada sobre chapas quentes e volta a se acumular altamente concentrada no fundo da co-

luna, no chamado “pântano de óleo”, onde o tratamento final é feito com vapor direto. Esse vapor direto, após passar através do pântano de óleo, ainda atravessa um grande número de aberturas, cobertas em forma de sino, nas chapas de aquecimento, e é conduzido às camadas de miscela, agitando-as e propiciando a evaporação, evitando ainda a queima nas chapas quentes. O óleo dessolventizado é constantemente bombeado do pântano de óleo. Esse processo é realizado a vácuo (300 a 100 mmHg), e emprego de hexano como solvente, com temperaturas finais de 80 a 85°C.

Nas instalações modernas o processo de destilação é efetuado em três etapas, cada uma delas em um aparelho especial: o pré-evaporador ou evaporador principal, o evaporador posterior e a coluna *stripping*. Esse método permite maior produção e uma economia de calor, com o aproveitamento dos vapores saturados da dessolventização, uma mistura de solvente e vapor de água, para aquecimento do primeiro evaporador.

Após o primeiro evaporador, a miscela tem uma concentração de aproximadamente 67%. Após o segundo evaporador, a miscela entra no evaporador de filme com insuflação de vapor direto com 94 – 97%. O teor residual de solvente de 3 – 6% exige a maior despesa para sua evaporação. Para evitar essa inconveniência foi desenvolvida a coluna *stripping*, que é uma coluna alta e estreita, equipada com instalações internas, sobre as quais a miscela corre, enquanto é soprado contra seu fluxo o vapor direto, que arrasta consigo o solvente.

O óleo destilado é bombeado para os depósitos de óleo bruto, para posterior refino, ou para tratamento na instalação de lecitina. A prova do óleo, quanto a vestígios de solvente, é feita durante o processo. O nível de hexano residual no óleo deve ser menor que 500 mg/kg. Nos últimos anos, em alguns países, são exigidos exames analíticos quanto ao armazenamento seguro do óleo, que determinam o “ponto de fulgor”. O conceito de ponto de fulgor de um óleo é o ponto mais baixo da temperatura em que os vapores saídos do líquido, misturados com ar, e em contato com uma chama, queimam explosivamente na superfície desse líquido. O ponto de fulgor consiste de uma referência segura para a característica inflamável de um óleo. O ponto de fulgor de um óleo de extração, na Alemanha, não deve estar abaixo de 150°C, e na França, não abaixo de 140°C.

6.3.3 Dessolventização do farelo

Depois da extração, o farelo retém 30% ou mais de seu peso em solvente, que precisa ser removido para possibilitar seu uso como ração e outras finalidades. Além disso, é necessário um tratamento térmico para reduzir seus fatores anti-nutricionais, tóxicos, e substâncias de sabor indesejável, quando não foi realizado o cozimento da massa antes da extração por solvente. O farelo embebido em solvente, saindo do extrator, é dessolventizado por meio de calor por vapor indireto, bem como por meio de vapor direto.

Dessolventizar significa retirar o solvente, e tostar é um tratamento prolongado à base de calor, com alto teor de umidade. A tostagem é muito importante, em especial para o farelo de soja, onde são destruídos fatores anti-nutricionais do farelo, perturbadores da digestão, melhorando, portanto, sua digestibilidade.

Há alguns anos atrás, a dessolventização do farelo era efetuada em secadores de roscas horizontais, mas atualmente o equipamento mais utilizado é o chamado dessolventizador-tostador (DT), um aparelho vertical que combina a evaporação do solvente com uma cocção úmida, seguida de secagem do farelo até aproximadamente 10% de umidade, para melhor conservação. O tempo de tostagem situa-se ao redor de 30 minutos, a temperatura para o farelo tostado na descarga em 100°C e a umidade em 20%.

O aparelho consiste de sete estágios. O vapor direto entra no terceiro estágio, sendo distribuído pelo farelo no segundo estágio através das venezianas laterais. O solvente é eliminado quase completamente nos dois primeiros estágios, com simultânea umidificação do farelo que adquire teor de 18 a 20% de umidade. Nos estágios seguintes, o farelo é tostado, a fim de reduzir esse teor ao limite desejado. Alguns aparelhos têm altura total de 10 metros.

O farelo sai do tostador muito úmido e quente para ser armazenado; além disso, boa parte apresenta-se em forma de torrões. Estes são separados por peneiras, triturados em moinhos de martelo e o produto moído reconduzido ao transportador. O farelo passa, então, pelo secador de farelo, onde a umidade é reduzida para 10 – 12%. Em seguida, o produto final é armazenado em silos.

Os secadores de farelo são, na maioria das vezes, aparelhos rotativos horizontais com um feixe de tubos em seu interior aquecidos

por vapor indireto. Ventiladores ou chaminés propiciam um constante fluxo de ar para eliminação da umidade.

6.3.4 Recuperação do solvente

A dessolventização da miscela e do farelo remove praticamente todo o solvente usado durante a extração. A solubilidade da hexana em água proveniente do vapor direto usado durante a dessolventização e tostagem é mínima. A principal causa de perda do solvente é a mistura incondensável formada entre seus vapores e o ar. A recuperação do solvente contido nesta mistura é efetuada com o emprego de instalações que empregam colunas de absorção com óleo mineral. Isso é possível devido à maior solubilidade de hexana em óleo mineral do que no ar. Nestas instalações, os gases incondensáveis entram na parte inferior da coluna e o óleo mineral no topo, formando, desta forma, um sistema contracorrente, sendo o contato aumentado por meio de anéis *Raschig* ou por atomização do óleo mineral. A mistura incondensável formada pelo ar e solvente, subindo pela coluna em contato constante com o óleo mineral, vai diminuindo seu conteúdo de solvente, até que no topo da coluna apareça somente ar, praticamente sem solvente.

Aquecendo o óleo mineral saturado com solvente que deixa a parte inferior da coluna, o solvente é recuperado e reconduzido à instalação de extração por solvente. O óleo mineral assim removido do solvente é resfriado e reutilizado na coluna de absorção. Opera-se na faixa de temperaturas de 35°C na entrada da coluna e é aquecido até 120°C para separá-lo do solvente absorvido. Desta forma, o óleo mineral pode ser resfriado até 35°C com água à temperatura ambiente e recuperado sem limitações de tempo, tendo em vista não ser volátil e nunca perder sua capacidade de absorção de solvente.

Apesar de água e solvente não se misturarem, uma pequena parte deste é absorvida pela água. Calcula-se em 0,2% a uma temperatura da água de 20°C; isto representa 2 kg de solvente em cada m³ de água eliminada. Em grandes instalações, essa quantidade também é recuperada, bombeando-se a água, que sai do separador, para evaporador especial, tipo *stripper* de água.

Esta água, após passar por um trocador de calor, é aquecida a

100°C, por meio de calor indireto através de uma serpentina de vapor. Vapor direto injetado arrasta, então, os vestígios de solvente, esses gases vão ao condensador, e o condensado retorna novamente ao tanque-separador.

6.4 Referências bibliográficas

BERNARDINI, E. **Tecnología de aceites y grasas**. Madrid: Alhambra, 1981.

DORSA, R. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. Campinas: GEA, Westfalia Separator do Brasil, 1988.

GIOIELLI, L. A. **Modificação industrial de óleos e gorduras**. São Paulo: USP, FCF, 1998.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Série Tecnologia Agroindustrial, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.

HUI, Y. H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, 2, 3, 4, 5.

MASIERO, P. B. Extração de óleos vegetais. In: SEMINÁRIO – PREPARAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E EXTRAÇÃO DE ÓLEOS, 1., 1995, Campinas. **Apostila...** Campinas: ITAL/SBOG, 1995. p. 1-16.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

RHOR, R. **Óleos e gorduras vegetais – seus produtos protéicos**. 3. ed. Campinas: Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1976.

Capítulo 7 – REFINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

7.1 Introdução

A refinação pode ser definida como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis, removendo os componentes indesejáveis com o mínimo dano ao óleo e tocoferóis e com a menor perda possível de óleo. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite dendê e outros, sem processo de refinação, estes são casos isolados. A grande maioria dos óleos e gorduras destinadas ao consumo humano é submetida à refinação, cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor pela remoção do óleo bruto dos seguintes componentes:

- Substâncias coloidais, proteínas, fosfolipídios e produtos de sua decomposição;
- Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- Corantes tais como clorofila, xantofila, carotenóides;
- Substâncias voláteis como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- Substâncias inorgânicas a exemplo dos sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros.

Entre os componentes presentes, os ácidos graxos livres, fosfolipídios e certos corantes são indesejáveis, tornando o óleo escuro, susceptível à formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeito à precipitação de material sólido quando o óleo é aquecido durante as etapas do processamento. Por outro lado, os tocoferóis são geralmente desejáveis, em função de sua atividade antioxidante, enquanto os esteróis são relativamente inertes.

As principais etapas do processo a serem abordadas neste capítulo são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização (destilação).

7.2 Degomagem

Esse processo tem como finalidade remover ou separar do óleo

bruto as gomas, que são constituídas principalmente por fosfolipídios, proteínas e substâncias coloidais, além de açúcares, resinas e traços de metais e, produzir óleos brutos capazes de serem refinados, por via química ou física com a mínima contaminação ambiental. Os fosfolipídios, devido sua propriedade emulsificante, causariam aumento nas perdas durante a neutralização do óleo e precipitariam com o tempo, por hidratação pela umidade do ar.

Assim, os principais motivos que levam à degomagem do óleo bruto são os seguintes:

- Facilitar o armazenamento e o transporte do óleo bruto;
- Produzir fosfolipídios como um subproduto valioso;
- Facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo);
- Eliminar fosfolipídios e outros compostos não desejados de forma eficiente para a refinação física.

Existem dois tipos de gomas: as hidratáveis e as não hidratáveis. Os fosfolipídios hidratáveis podem ser facilmente removidos pela adição de um volume de água equivalente ao volume de gomas. As gomas hidratáveis são insolúveis no óleo e podem ser separadas. Os fosfolipídios não hidratáveis são sais de ferro, sódio e magnésio do ácido fosfatídico e somente podem ser condicionados a uma fase hidratável e, portanto, insolúvel no óleo, por tratamento com um ácido concentrado. O conteúdo de gomas não hidratáveis é muito diferente nos diversos óleos e também depende da qualidade das sementes, das quais o óleo foi extraído. O conteúdo de fosfolipídios não hidratáveis cresce, por exemplo, durante a estocagem, nas sementes danificadas ou úmidas.

Os principais processos existentes para degomagem de óleos brutos são a degomagem com água e a degomagem ácida.

7.2.1 Degomagem com água

A degomagem com água é a forma mais simples de redução de fosfolipídios. Entretanto, apenas as gomas hidratáveis podem ser removidas com este método. Se o óleo for, a seguir, refinado quimica-

mente, este processo é normalmente adequado, pois os fosfolipídios não hidratáveis são removidos com os sabões durante a neutralização dos ácidos graxos livres com soda cáustica.

A degomagem com água deve sempre ser aplicada se a lecitina for recuperada, o que é o caso normal do óleo de soja. O processo é realizado pela adição de água quente ou vapor ao óleo, provocando a hidratação dos fosfolipídios, que são eliminados por centrifugação e posteriormente secos.

Este método consiste na adição de 1 a 3% de água ao óleo aquecido a 60 a 70°C e agitação durante 20 a 30 minutos. Forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação a 5.000 – 6.000 rpm. As gomas, assim obtidas, que contêm cerca de 50% de umidade são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mmHg de pressão absoluta) à temperatura de 70 – 80°C. O produto chamado lecitina comercial consiste em cerca de 60% de mistura de fosfolipídios (lecitina, cefalina e fosfatidil inositol), 38% de óleo e 2% de umidade. A partir do óleo de soja, a lecitina comercial bruta obtida tem composição típica apresentada na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Composição da lecitina comercial bruta.

Componente	(%)
Fosfolipídios	60 – 70
Óleo de soja	27 – 37
Umidade	0,5 – 2
Impurezas	0,3 – 2

A lecitina comercial apresenta diversas propriedades, como emulsificante, inibidor de cristalização, desmoldante, umectante, antioxidante e sinergista com outros emulsificantes. Dessa forma, é um aditivo largamente empregado na indústria alimentícia, em margarinas, biscoitos, leite em pó, chocolates e caramelos. Também é utilizada como suplemento dietético e na formulação de rações, tintas e cosméticos.

A redução desses componentes está ligada à solubilidade dos mesmos na água e ao efeito de hidratação que sofrem os fosfolipídios, também denominados de fosfatídios, os quais absorvem

outros compostos ao hidratarem-se como, por exemplo, açúcares, proteínas, sais de ferro, etc. As Tabelas 7.2 e 7.3 apresentam o conteúdo típico de gomas de alguns óleos brutos e óleos degomados com água e os componentes minoritários do óleo bruto de soja, respectivamente.

Tabela 7.2 – Conteúdo típico de gomas de alguns óleos brutos e óleos degomados com água.

Óleo	Fosfolipídios (ppm P)	
	Óleo bruto	Óleo degomado com água
Soja	700 – 1000	150 – 200
Colza	450 – 500	150 – 200
Milho	250 – 300	–
Girassol	300 – 1000	80 – 120
Arroz	450 – 700	–
Palma	20 – 30	–

Tabela 7.3 – Componentes minoritários do óleo bruto de soja.

Componentes	Óleo bruto	Degomagem com água
Fosfolipídios (%)	2,00 – 3,00	0,30 – 0,80
Glicolipídios (%)	0,15 – 0,30	0,02 – 0,03
Açúcares livres (%)	0,10 – 0,15	0,02 – 0,03
Ca (ppm)	70 – 200	50 – 120
Mg (ppm)	50 – 150	20 – 100
Fe (ppm)	1 – 5	0,5 – 3

A quantidade de fosfolipídios não hidratáveis em um óleo bruto depende de muitos fatores como: a qualidade da semente, o tipo de semente, as condições climáticas durante o desenvolvimento da semente e sua colheita e, o armazenamento, acondicionamento, moagem e extração.

Uma alternativa recente para o processo de degomagem se baseia na hidrólise enzimática. A enzima fosfolipase A2 catalisa a

hidrólise do ácido graxo esterificado na posição sn-2 da molécula fosfatídica. A lisolecitina resultante é solúvel em água e pode ser separada do óleo por centrifugação. Este processo está em operação na Alemanha, com capacidades de 400 e 540 toneladas por dia para os óleos de soja e colza, respectivamente.

7.2.2 Degomagem ácida

Como mencionado anteriormente, somente os fosfolipídios hidratáveis podem ser removidos com instalações de degomagem com água. Quando se deseja remover também gomas não hidratáveis, estas devem ser condicionadas para uma forma hidratável. Isto significa que os complexos metal/fosfolipídios são separados através de ácidos em sais metálicos insolúveis em óleo e ácido fosfatídico. O ácido fosfórico tem demonstrado ser a melhor alternativa entre os vários ácidos. Deve-se ressaltar que somente ácido fosfórico recuperado termicamente é usado, pois contém menor quantidade de cloretos e, portanto, é menos corrosivo. Ácidos clorídrico e sulfúrico são comparativamente mais agressivos e causam reações secundárias indesejáveis no óleo. Se for utilizado ácido cítrico para a degomagem, as gomas separadas podem ser utilizadas como lecitina em certas condições.

O processo de degomagem ácida simples é aplicado para óleos que têm conteúdo de fosfatídios relativamente baixo, porém contém outras impurezas, como pigmentos, proteínas, etc. Óleos de palma, coco, palmiste e oliva são os que pertencem a esta categoria, porém, gorduras animais também são representadas. Antes do refino físico ou hidrólise, estes produtos devem ser degomados com ácido e lavados de forma a serem processados economicamente no estágio subsequente de branqueamento.

Dependendo do produto e requerimentos, este tratamento pode reduzir o consumo de terra de branqueamento em até 30%, o que significa um rápido retorno do investimento. É de conhecimento geral que os custos de operação de plantas de branqueamento são altos, tanto devido ao custo de aquisição das terras como o custo para dispor do material exaurido.

O óleo bruto é inicialmente aquecido a 80 – 90°C com vapor saturado e a seguir é adicionado 0,1 a 0,3% em volume de ácido

fosfórico concentrado, usualmente a 75%. Após intensiva mistura do ácido com o óleo em um misturador centrífugo, segue-se um tempo de reação de cerca de 5 minutos. Finalmente é adicionada ao óleo 2 a 5% de água quente e intensivamente misturada em um segundo misturador centrífugo. Óleos e gorduras com baixo conteúdo de fósforo podem ser alimentados diretamente ao separador centrífugo; no caso de óleos com um conteúdo elevado de fosfatídios, é recomendado incorporar-se um tanque de residência com cerca de 20 minutos de tempo de retenção e agitação, após a adição da água.

A centrífuga utilizada na separação das gomas deve ser preferivelmente uma centrífuga auto limpante, pois os sólidos do óleo bruto e os produtos precipitados pelo ácido (por exemplo, proteínas) podem rapidamente bloquear os tambores dos separadores de parede fixa.

Antes da estocagem ou de processamentos subseqüentes, o óleo degomado deve ser seco a vácuo. As gomas ácidas podem ser adicionadas ao farelo, destinado à ração animal.

7.3 Neutralização

As principais impurezas solúveis que se pretende eliminar no processo de neutralização são: ácidos graxos livres, fosfolipídios e seus complexos metálicos (especialmente ferro, cálcio e magnésio). Secundariamente pode-se obter também a remoção parcial de pigmentos e esteróis.

A presença de ácidos graxos livres é responsável pela formação de fumaça e espuma quando o óleo é aquecido a altas temperaturas, como nas operações de fritura. Isto é decorrência dos menores pontos de fumaça, faísca e combustão dos ácidos graxos livres em relação aos triacilgliceróis.

Os pontos de fumaça, faísca e combustão de materiais gordurosos são medidas de sua estabilidade térmica quando aquecidos em contato com o ar. O ponto de fumaça é a temperatura em que a amostra emite um filete contínuo de fumaça formada por produtos de decomposição do óleo. O ponto de faísca é a temperatura em que os produtos voláteis são formados em tal velocidade que são capazes de sofrer ignição, sem manter a combustão. O ponto de combustão é a temperatura em que os produtos voláteis suportam a combustão

continuada.

Os ácidos graxos livres também aceleram a velocidade de autooxidação e a decomposição dos hidroperóxidos, devido o efeito catalítico dos grupos carboxila na formação de radicais livres por decomposição homolítica dos hidroperóxidos. Além disso, a presença de ácidos graxos livres em óleos e gorduras pode aumentar a incorporação de traços de metais catalíticos, como ferro e cobre provenientes dos equipamentos ou tanques de armazenamento. Estes metais, por sua vez, aumentam a velocidade de oxidação lipídica por aceleração da decomposição dos hidroperóxidos, por reação direta com o substrato não oxidado ou por ativação do oxigênio molecular (tripleto) formando oxigênio singleto.

A tecnologia de refinação de óleos e gorduras está relacionada principalmente com a minimização das perdas de óleo ao invés da purificação completa. No caso da neutralização, as perdas podem ocorrer por saponificação do óleo neutro, arraste do óleo neutro pelo sabão ou emulsões formadas durante o processo. Como o valor econômico do óleo neutro é superior ao do sabão formado, os ácidos graxos devem ser neutralizados com a menor perda possível de óleo.

A seleção das condições de processo, como a concentração da solução de NaOH e a temperatura, leva em consideração os seguintes aspectos:

- Teor de ácidos graxos livres do óleo;
- Qualidade do sabão formado pela neutralização;
- Quantidade de óleo neutro degradado (geralmente perdido por emulsificação);
- Velocidade de sedimentação do sabão formado;
- Cor exigida do produto final.

Geralmente, melhores resultados são obtidos com soluções alcalinas diluídas em óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e com soluções alcalinas mais concentradas em óleos mais ácidos, conforme mostrado na Tabela 7.4.

A legislação brasileira, através da Resolução n. 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) estabelece que a acidez máxima em ácido oléico (% p/p) para óleos ou

gorduras virgens, exceto azeite de dendê, deve ser de 2,0%, enquanto óleos ou gorduras refinados devem ter acidez máxima de 0,3%. Na prática, os óleos e gorduras refinados apresentam normalmente acidez inferior a 0,1%. O conteúdo máximo em sabão permitido para óleos e gorduras refinados é de 0,005% (p/p).

Tabela 7.4 – Teores de ácidos graxos livres e respectivas concentrações de NaOH.

Ácidos graxos livres (%)	Solução de NaOH (%)
< 1	3,2
1 – 2	16
2 – 3	20
> 3	36

A neutralização pode ser do tipo descontínuo (batelada) ou contínuo. O processo por batelada é mais antiquado e não apresenta vantagem sobre o processo contínuo. Podem-se relacionar algumas desvantagens do processo por batelada:

- Lentidão do processo – aplica-se a pequenas quantidades de óleo a tratar;
- Perdas altas por se tratar de separação de fases (borra de sabão e óleo neutralizado, por gravidade, favorecem arraste por oclusão de óleo bruto com sabões);
- Mão-de-obra solicitada – necessidade de se ter um operador à disposição para manuseio de produtos, controle de válvulas e temperaturas.

No processo contínuo, existem as seguintes formas de tratamento: química e física. O tratamento químico pode ser realizado das seguintes maneiras: soda cáustica, soda cáustica – soda barrilha, neutralização processo Zenith e neutralização em miscela. No tratamento físico, a neutralização é feita por destilação em corrente de vapor e à pressão reduzida.

7.3.1 Processo soda cáustica

A neutralização tem a finalidade principal de eliminar os ácidos graxos livres do óleo sob a forma de sais (chamados sabões), pela utilização de uma solução alcalina, normalmente de NaOH. O processo também remove fosfolipídios residuais e parte dos compostos corantes. É o tratamento tradicional, utilizado em todo o mundo pela simplicidade com que se apresenta.

Considera-se para fins de neutralização, um óleo degomado com teor de goma inferior a 0,3% como o produto a ser tratado. Este óleo é recebido na fábrica, em tanques-depósitos, normalmente de vários fornecedores, com características diferentes. Destes tanques de recepção para alimentação da refinaria, faz-se uso de um tanque-pulmão, para uniformização do produto, garantindo uma melhor uniformidade e composição definida.

O álcali mais usado na neutralização é a soda cáustica, cuja ação paralela de branqueamento é mais efetiva que a dos demais álcalis, porém possui a desvantagem de saponificar uma pequena parte de óleo neutro, paralelamente à neutralização dos ácidos graxos livres.

A concentração a ser usada na neutralização depende de vários fatores, como a acidez e as substâncias estranhas presentes, as gomas. Normalmente trabalha-se na faixa de 12 a 20°Bé. Para cálculos estequiométricos, considera-se como ácido graxo livre, o oléico. Com isso, tem-se, teoricamente, o consumo de 40 kg de soda anidra para cada 282 kg de ácido oléico.

O óleo degomado e a soda diluída (12 a 20°Bé) são misturados no neutralizador e deixados durante um tempo de retenção de 7 – 10 minutos, à temperatura de 85°C. A quantidade de soda é calculada estequiometricamente e, ainda, um excesso se faz necessário, exatamente para eliminação das gomas, já que a presença destas prejudica o ataque da soda nos ácidos graxos livres. As gomas, se não eliminadas, passarão pela desodorização e o produto final ficará com características desagradáveis no paladar e odor durante o aquecimento em frituras.

Sabe-se que um excesso de soda provocaria saponificação do óleo bruto, mas caso as gomas não sejam atacadas na neutralização com excesso de soda, poderão arrastar o óleo, retido nas mesmas, proporcionando perdas ainda maiores do que a saponificação pelo

excesso. O excesso de soda, além de hidratar as gomas, torna-as insolúveis no óleo; assim como os sabões resultantes da neutralização dos ácidos graxos pela soda. Este conjunto de produtos insolúveis forma uma pasta, chamada de *soaps stock*, que tem também o poder de adsorção de alguns pigmentos, arrastando-os junto durante a separação do óleo.

Dependendo do tratamento aplicado com soda, algumas gomas, constituídas de fosfatídios de cálcio e magnésio, não hidratáveis, podem permanecer no óleo neutro, resistindo às lavagens com água quente e serem medidas como sabões. Portanto, quando se quer assegurar a qualidade do óleo, opta-se por ataque violento, visando à saponificação destes fosfatídios alcalinos, sabendo-se que está se arriscando à saponificação de óleo, aumentando, assim, as perdas.

A quantidade exata de excesso de soda a ser usada na prática é relativa, pois o binômio perdas-qualidade deve ser analisado. Em geral, esse valor é um excesso de soda de 0,1 – 0,2% em relação ao óleo.

Após o tempo de retenção, tem-se uma mistura de óleo neutro, sabões e soda livre, na forma de emulsão. Para a separação faz-se necessário um aquecimento; do trocador de calor, o óleo, saindo a mais ou menos 80°C, para quebra de emulsão, é levado para centrífugas separadoras. As centrífugas tubulares, com rotação de ± 15.000 rpm ou as de disco, com ± 5.000 rpm de rotação são as mais usadas.

O óleo já neutralizado é separado dos sabões, que saem em forma de uma pasta gordurosa, composta de água, soda livre, sabões e óleo bruto retido. Este óleo neutralizado, com sabões na faixa de 700 – 1.500 ppm, é succionado com água quente à razão de 10% em relação ao óleo, para uma bomba misturadora. Esta mistura é aquecida a 90°C e centrifugada por uma centrífuga-lavadora, chamada de primeira lavagem, onde duas fases serão separadas: a água com sabões (pois estes se dissolvem mais na água que no óleo) e o óleo com algum teor de sabões. Se o teor de sabões encontrado estiver dentro dos padrões estabelecidos, pode-se encaminhar o produto para a secagem, realizada sob vácuo de 650 – 700 mmHg.

O óleo neutro tem ainda uma umidade residual (0,5%) após a separação final, que é reduzida no secador a vácuo. Para o óleo neutro, quanto mais seco, melhor, pois quando estocado, a umidade poderá provocar hidrólise e elevar a acidez; e quanto maior o teor de

umidade, mais afetado o sistema de vácuo do desodorizador, o que poderá provocar oxidação no óleo aquecido a alta temperatura.

As gomas resistentes à separação na degomagem, constituídas de cálcio e magnésio, e que também resistiram ao tratamento de lavagem na neutralização, aparecendo como sabões, podem ser eliminadas completamente se o óleo degomado for tratado com auxílio de ácido fosfórico.

Normalmente, usa-se 0,1 – 0,2% de ácido fosfórico a 85% de concentração, em mistura com óleo degomado a 80°C e, após um tempo de contato, adiciona-se a soda cáustica para a neutralização. Este tratamento é feito se o teor de gomas for superior a 0,3% ou se, dentro deste limite, as gomas trouxerem problemas provocando aparecimento de sabões não laváveis, ou seja, de cálcio e magnésio.

Este tratamento assegura que não se terá interferências dos sabões na qualidade, em termos de gosto, odor ou estabilidade.

No tratamento com soda caustica, precisa ser levada em consideração a quantidade para neutralizar tanto os ácidos graxos livres, quanto o ácido fosfórico.

Pode-se dizer que, para cada 0,1% de ácido fosfórico a 85% de concentração, adicionado em relação ao óleo, obterá uma acidez, expressa como oléico, aumentada em 0,5%, devido ao ácido fosfórico.

7.3.2 Processo soda barrilha

Não tem grande interesse seu uso, pois exige tecnologia e equipamentos mais complexos em relação ao processo com soda cáustica.

O carbonato de sódio (barrilha) adicionado ao óleo degomado em grande excesso tem a finalidade de neutralizar a acidez e combater as gomas existentes. Também seu excesso favorece a formação de bicarbonatos durante a neutralização, eliminando a existência de dióxido de carbono. Esse gás em contato com os sabões provoca formação de espumas e oclusão de gás no sabão formado, o que prejudica sua sedimentação ou separação.

A vantagem de seu uso é não atacar o óleo neutro. Porém, além da desvantagem do aparecimento de dióxido de carbono, não possui condições de baixar a cor do óleo e sua ação de neutralização é rela-

tiva, pois dificilmente se consegue óleo neutro com acidez inferior a 0,1% após o tratamento.

7.3.3 Processo Zenith

O processo Zenith compõe-se de três etapas de purificação do óleo, ligadas entre si, formando um processo contínuo, baseado na automação. É limitado para processos de capacidade até 200 toneladas/dia.

1ª etapa – Tratamento com ácido fosfórico concentrado

Tem a função de auxiliar na precipitação de substâncias não hidratáveis no processo simplificado da degomagem, possibilitando purificar o óleo de fosfatídios, corantes, cálcio e magnésio. Estas impurezas ou prejudicam as etapas posteriores do processo ou alteram a qualidade do produto final.

A unidade P, do processo Zenith, trabalha com ácido fosfórico (0,1 a 0,4% em relação ao óleo comestível), à temperatura de 40°C. Os sabões formados são separados por centrífugas. Esta etapa é processada a vácuo de 20 mmHg e o tempo de reação é de 20 minutos.

2ª etapa – Neutralização propriamente dita

Esta etapa é realizada numa unidade chamada neutralizador. O óleo a ser neutralizado, isento de gomas, é introduzido em forma de gotículas no fundo do tanque neutralizador quase cheio com uma solução alcalina diluída, normalmente soda cáustica diluída para evitar a saponificação do óleo neutro, ocasionando perdas na neutralização. Geralmente, as soluções têm concentrações abaixo de 8°Bé. O tamanho das gotículas de óleo é fundamental e deve ser em torno de 1 a 2 mm de diâmetro.

O neutralizador, cuja área é calculada para um fluxo de 1 a 1,5 t/h por m², tem altura de 3,5 metros. O óleo a ser neutralizado entra pela parte inferior, distribuído em gotículas. Devido à diferença de peso específico, as gotas de óleo já neutralizadas e isentas de ácidos graxos livres sobem para o topo cônico do neutralizador, formando um depósito de óleo, onde o conteúdo de água é de 0,3% após um tempo de assentamento de 20 minutos. Vestígios de sabões até 100 ppm são encontrados, em condições de trabalho de 70 a 90°C.

3ª etapa – Branqueamento

O branqueador é um recipiente com 3 a 4 bandejas de aço inox que trabalha a vácuo, por um período de 30 minutos. A primeira bandeja recebe o óleo continuamente do neutralizador, onde é adicionado ácido cítrico para complexar os sabões ainda existentes. Nesta bandeja, sob temperatura e vácuo, o óleo é aquecido e seco.

O branqueamento ocorre na 2ª e 3ª bandejas. A terra clarificante é introduzida automaticamente na 2ª bandeja. A maioria dos óleos exige uma quantidade de 0,2 a 1,0% de terra, chegando a 3%, conforme a qualidade do óleo a tratar. A terra é alimentada após ser desaerada, para evitar a oxidação do óleo. Após 30 minutos, a carga é descarregada para a 4ª bandeja, que serve como pulmão para a filtração, que se dá por meio de filtros.

7.3.4 Processo de neutralização em miscela

O refino na fase miscela é um tipo especial de neutralização projetado primariamente para óleos de algodão. Entretanto, é atualmente utilizado para alguns outros tipos de óleos. Devido ao alto conteúdo de gossipol, o óleo de algodão é muito difícil de refinar. Se o óleo é excessivamente aquecido, o gossipol pode fazer com que o óleo fique quase negro e esta cor para ser removida trará um grande grau de dificuldade e perdas significativas de rendimento.

É processada dentro da instalação de extração de óleos com solventes, ou seja, antes de o óleo ser aquecido no estágio de evaporação do solvente. É praticada num processo, cuja concentração de óleo na miscela está em torno de 30 a 70%.

Em comparação com o processo tradicional de neutralização com soda cáustica, os benefícios são: baixa perda por refinação, baixa cor do óleo refinado e eliminação da etapa de lavagem do óleo.

A refinação em miscela é um processo simples. A miscela é ajustada a uma concentração adequada de óleo através da evaporação parcial do solvente, e deve conter normalmente, de 40 a 60% de óleo em peso. O sistema mais empregado é o por processo contínuo.

Determinada a acidez livre do óleo contido na miscela, adiciona-se solução de soda cáustica, com excesso que depende das condições de trabalho e da qualidade do produto final desejado. Após a mistura, a miscela passa por um ou mais tanques de retenção

dotados de agitação. Um tempo de residência de aproximadamente 6 minutos é normalmente suficiente. Em seguida, a miscela é enviada à centrífuga, onde são separadas as duas fases: o *soap stock* e a solução óleo neutro-solvente, devido a grande diferença de peso específico. A solução de soda usada é de 16 a 26°Bé.

A fase leve da centrifugação, constituída por óleo-solvente é, então, filtrada em filtros com pré-camada de terra diatomácea e clarificante. A miscela neutralizada e filtrada é, então, levada à destilação, onde o solvente é recuperado e o óleo neutro está disponível para seu uso. Isto resulta num conteúdo de sabões no óleo neutro menor que 100 ppm após a destilação da hexana, ou seja, isto significa que o óleo não precisa ser lavado. O óleo neutro nos sabões é também menor que o resultante no método convencional de refino.

7.3.5 Processo refinação física

Os ácidos graxos livres podem ser eliminados em processo alternativo, chamado refinação física. Consiste na destilação dos ácidos graxos livres por arraste de vapor, sob pressão reduzida, aplicável em certos casos, como para o óleo de palma e gorduras láuricas. As vantagens desse processo são: a redução nas perdas de óleo e a produção de ácidos graxos de alto grau de pureza (80 – 90%), ao invés da borra. Por outro lado, a refinação física exige degomagem prévia o mais completa possível, além de não ser tão vantajosa para óleos brutos de baixa acidez (0,3 – 1,0%).

Assim, este processo se divide em três etapas: degomagem, clarificação e desodorização. É eliminada a etapa de neutralização com solução alcalina e a principal vantagem deste processo sobre a neutralização com soda cáustica se dá quando o óleo trabalhado possui alto teor de acidez livre, ou seja, em torno de 3 a 5% de ácidos graxos livres.

O processo se resume em tratar o óleo com ácido cítrico ou fosfórico, hidratar as gomas para precipitá-las e torná-las insolúveis no óleo, clarificar com terra, na proporção de 1,5 a 1,8% em relação ao óleo, sob vácuo e com agitação, durante 20 minutos e subsequente filtração.

Este óleo é levado a um desodorizador que possibilita recuperar os destilados pela desodorização.

Um dos inconvenientes desse processo é não poder processar sob altas temperaturas no desodorizador um óleo com traços de metais, especialmente ferro. Outra importante consideração é que o óleo que entra no processo precisa ter um teor muito baixo de corantes fixados, como o β -caroteno, sob pena de necessitar um tratamento rigoroso no branqueamento, com a conseqüente redução da estabilidade do óleo.

Este processo, para óleos com teor de acidez livre de 3,5% e 500 ppm de β -caroteno, permitiu a produção de óleo desodorizado com 0,02% de acidez livre e cor Lovibond 1,5 a 2,5 de vermelho.

O método tradicional de soda cáustica se aplicado em óleos com alto teor de acidez provocaria uma produção de *soaps stock* (pasta de sabão) muito grande, o que causaria poluição durante seu tratamento. Na verdade isso não ocorre no Brasil, pois dificilmente se produz óleos com altos teores de acidez. É possível, portanto, aplicar toda a produção de *soaps stock* na fabricação de sabões. Essa seria a principal vantagem da refinação física.

7.4 Clarificação

O processo de clarificação, também chamado de branqueamento ou descoramento, visa à redução na quantidade de corantes naturais (carotenóides e clorofila) nos óleos neutros, atendendo à preferência dos consumidores. Também são removidas parcialmente impurezas como sabões residuais, metais pró-oxidantes, compostos de enxofre, peróxidos e traços de aldeídos e cetonas provenientes da decomposição de hidroperóxidos. Como conseqüências, são melhorados o odor, o sabor e a estabilidade à oxidação do óleo desodorizado posteriormente.

A clarificação se baseia na adsorção dos corantes por argilas ativadas, constituídas por óxidos como SiO_2 (58 – 68%), Al_2O_3 (9 – 15%), Fe_2O_3 (2 – 7%), MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 e SO_3 . A adsorção é um fenômeno de superfície, dependendo da afinidade específica entre o soluto e o adsorvente. Carvão ativo também pode ser empregado, em mistura com as terras clarificantes.

O processo de clarificação pode ser contínuo ou descontínuo. O óleo é seco até o máximo de 0,2% de umidade, quando se adiciona a terra clarificante (0,2 – 2,0% p/p). A temperatura do óleo é mantida

a 80 – 100°C, normalmente sob pressão reduzida. Após o tempo de contato de 10 – 30 minutos a terra é separada do óleo, usualmente em filtro-prensa. Equipamentos contínuos têm capacidade de até 350 toneladas/dia.

7.4.1 Definição

O termo clarificação ou branqueamento é empregado impropriamente para designar o processo de adsorção que tem por objetivo remover substâncias coloridas e impurezas que afetariam negativamente na etapa de desodorização e na estabilidade do produto acabado.

7.4.2 Tipos

Vários são os meios pelos quais se obtêm em fabricação os efeitos sobre a redução da cor do óleo. O aquecimento, por exemplo, pode destruir pigmentos tais como os carotenóides. Porém, o aquecimento em presença de ar, pode levar à formação de produtos de degradação coloridos como a croman 5,6 quinona a partir do γ -tocoferol presente na maioria dos óleos vegetais.

A clarificação química, por envolver reações de oxidação que modificariam os triacilgliceróis, além das substâncias coloridas, tem sua aplicação limitada a óleos vegetais.

A luz ultravioleta também possui poder clarificante, mas afeta negativamente a estabilidade sensorial do óleo. Com maior eficiência utiliza-se técnica de adsorção de pigmentos por terras naturais, terras ativadas, carvão ativado ou sílica gel sintética.

No caso específico do óleo de soja em que, salvo no que se refere à clorofila, a redução de cor era satisfatoriamente alcançada em outras etapas (hidrogenação, desodorização), a adsorção de outras impurezas que não os pigmentos, assumem importância preponderante no processo de clarificação que mais propriamente, deveria ser chamado de "purificação por adsorção".

7.4.3 Substâncias contaminantes

As principais impurezas removidas do óleo durante o processo de clarificação são as seguintes: pigmentos, fosfolipídios, sabões, produtos de oxidação e metais, as quais serão abordadas a seguir.

7.4.3.1 Pigmentos

Os carotenóides são parcialmente adsorvidos durante a clarificação, mas podem ser destruídos em processos posteriores (hidrogenação e desodorização) por ação do calor.

A clorofila, em contrapartida, deve ser eliminada no processo de clarificação, uma vez que a sua concentração não é afetada pelo calor nem pelos processos subseqüentes.

O caroteno residual pode mascarar níveis elevados de clorofila no óleo neutro. Entretanto, à medida que se reduz a concentração em função da destruição térmica durante a hidrogenação ou desodorização, a clorofila presente em concentrações superiores a 50 – 100 ppb determina uma coloração verde intenso indesejável, além de prejudicar a estabilidade do óleo pela sua ação pró-oxidante.

A remoção dos carotenóides depende fundamentalmente das propriedades catalíticas da terra clarificante. Terras mais ácidas são mais eficientes na sua eliminação. Para se reduzir a clorofila a níveis aceitáveis é necessário um adsorvente com uma pronunciada capacidade de troca iônica, bem como uma elevada acidez que, neste caso, são muito favoráveis: os átomos centrais do magnésio são substituídos pela terra clarificante.

7.4.3.2 Fosfolipídios

A clarificação por adsorção é a última oportunidade de remover fosfolipídios. Além de interferirem no processo de hidrogenação envenenando o catalisador e promovendo, conseqüentemente, fenômenos indesejáveis de isomerização, os fosfolipídios determinam escurecimento irreversível do óleo na etapa de deso-

dorização.

A terra clarificante atua como um ácido com certa capacidade de troca iônica. Acrescentando-se, além do adsorvente, água ao óleo, os fosfolipídios não hidratáveis são transformados em hidratáveis e adsorvidos na superfície da terra clarificante. O teor de fosfolipídios deve ser inferior a 3 ppm.

7.4.3.3 Sabões

Devem ser totalmente eliminados no processo de clarificação por afetarem o processo de hidrogenação atuando como veneno do catalisador e reduzindo a estabilidade do produto final. Os sabões são retirados pelas terras ácido-ativadas que se combinam com os seus centros ácidos, neutralizando-os e dando, conseqüentemente, origem a ácidos graxos livres. Esta é uma das causas do aumento da acidez livre do óleo em decorrência do processo de clarificação.

7.4.3.4 Produtos de oxidação

É muito importante remover, durante a clarificação, os produtos de oxidação primária, expressos analiticamente pelo índice de peróxidos. São formados principalmente por hidroperóxidos e compostos resultantes da sua composição e devem ser evitados pelo controle de tempo/temperatura de clarificação e pela eliminação máxima possível de oxigênio do sistema.

Embora o índice de peróxidos seja também reduzido no processo de desodorização, é fundamental que o óleo tenha índice de peróxidos muito baixo à entrada do desodorizador, pois produtos de oxidação primária eventualmente presentes no óleo a desodorizar dariam origem, durante a desodorização, a compostos que afetam negativamente a estabilidade do óleo.

Podem estar presentes nos óleos vegetais compostos orgânicos de degradação, em geral procedentes de sementes avariadas. São normalmente, produtos de degradação de proteínas, carboidratos, substâncias mucilaginosas, fosfolipídios,

constituindo-se em dispersões coloidais de difícil remoção por adsorção.

Também são difíceis de serem removidos por adsorção os compostos coloridos formados por oxidação de precursores incolores, tais como as croman 5,6 quinonas, formadas a partir do γ -tocoferol.

É sabido que, à medida que aumenta o tempo de estocagem de um óleo, ele se torna gradativamente mais difícil de ser clarificado. Se o óleo envelhecido se apresenta mais escuro que o fresco, a dificuldade de clarificação decorre provavelmente da formação de novas substâncias de difícil adsorção. Se, pelo contrário, o óleo se apresentar mais claro, os pigmentos poderão ter sido fixados, provavelmente por oxidação, tornando-se de mais difícil adsorção.

Assim, reações de oxidação podem exercer efeitos antagônicos sobre o processo de clarificação: de um lado, redução de cor por destruição de determinados pigmentos; de outro lado, formação de substâncias coloridas, a partir de precursores incolores e "fixação" de determinados pigmentos, ambos prejudiciais à clarificação por adsorção.

7.4.3.5 Metais

A concentração de metais, principalmente ferro e cobre, é drasticamente reduzida por ação do tratamento ácido, prévio à refinação. A clarificação por adsorção constitui-se na última oportunidade para redução desses compostos, sendo os limites geralmente aceitos para não haver prejuízo à qualidade do produto final: ferro, máximo de 0,15 ppm; cobre, máximo de 0,05 ppm. A remoção é explicada pela propriedade de troca iônica das terras clarificantes.

7.4.4 Critérios gerais

A redução de cor proporcionada pelo processo de clarificação, bem como pelo processo de desodorização é apenas coincidentemente obtida no caso do óleo de soja. Mesmo assim, os padrões de cor

podem ser utilizados para monitorar tais processos – valores típicos são apresentados na Tabela 7.5 – não se constituindo, entretanto, em medida absoluta da eficiência dos mesmos.

Tabela 7.5 – Padrões de cor.

Cor Lovibond 5 ¼	Valores ideais
Óleo degomado	9 v
Óleo neutro	7 – 8 v
Óleo clarificado	3 v
Óleo desodorizado	< 1,0 v

7.4.5 Terras clarificantes

Na clarificação do óleo de soja, as terras naturais e carvão ativo não são efetivos para a remoção da maior parte das impurezas críticas. Portanto, a prática recomenda a aplicação de terras clarificantes ativadas que são produzidas a partir da bentonita cálcica, genericamente definida como uma terra que contém cerca de 85% do mineral montmorilonita, um silicato de alumínio hidratado.

A ativação da terra consiste em promover artificialmente a retirada de átomos de alumínio, ferro e magnésio mediante tratamento com ácido mineral.

Atualmente encontra-se também no mercado produto sintético produzido através da reação de silicato de sódio com ácido mineral. É uma sílica gel amorfa, cuja estrutura é constituída de poros microscópicos intercomunicáveis propiciando volume e área superficial, tal que haja adsorção seletiva dos contaminantes do óleo.

A título ilustrativo, a Tabela 7.6 apresenta as características típicas de alguns adsorventes empregados no branqueamento de óleos.

Tabela 7.6 – Características dos adsorventes.

Características	Natural	Ativada	Carvão
Densidade (kg/m ³)	800	720	480
Retenção de óleo	0,2 – 0,3	0,3 – 0,5	1,0 – 1,5
Atividade relativa	1,0	1,5 – 2,0	–
Remoção de sabões	boa	melhor	superior
Filtração	–	–	difícil
Flavor	–	–	nenhum
Área (m ² /g)	68	165 – 310	500 – 900
pH	8	2,8 – 6,0	6,0 – 10,0

7.4.6 Fatores que influem na clarificação

7.4.6.1 Qualidade do óleo

O teor de impurezas presentes no óleo a clarificar provoca restrições no seu tratamento. Assim, a capacidade de adsorção da terra fica sensivelmente reduzida se o óleo contiver sabões em excesso, que neutralizam os centros ácidos, deixando-os inativos. Se o óleo contém alto teor de ácidos graxos livres, a capacidade de adsorção fica diminuída porque uma parte da superfície fica tomada pelos ácidos graxos fortemente polares. O mesmo se dá com as gomas, que bloqueiam a superfície e, com isso, os centros ativos da terra clarificante.

Também se explica por que as terras subitamente saturadas são de difícil filtração: as partículas saturadas se tornam praticamente esféricas, a torta do filtro fica mais densa, a perda de carga aumenta.

Por último, a clarificação do óleo úmido tem efeito particularmente favorável na remoção da clorofila e fosfolípidios. Por esta razão, nas instalações mais modernas os processos de neutralização e clarificação são integrados e o óleo é colocado em contato com a terra clarificante ainda úmido, na condição em que sai da última centrífuga lavadora.

Posteriormente, a dispersão terra-óleo passa por um secador a vácuo, onde o teor de umidade é ajustado.

7.4.6.2 Qualidade da terra clarificante

Em função da qualidade do óleo e, portanto, dos objetivos a serem atingidos utilizam-se terras ativadas com propriedades específicas. Da mesma forma, o nível de uso deverá ser ajustado para o mínimo necessário e suficiente para se obter o efeito desejado.

De uma maneira geral, pode-se dizer que não é possível compensar a baixa atividade de uma terra clarificante pelo uso de uma maior quantidade, sendo geralmente preferível utilizar pequena quantidade de terra muito ativa tanto sob o ponto de vista de qualidade do óleo clarificado como de custo.

Muitas vezes ocorre a passagem de sólidos mais finos através das aberturas relativamente grandes da malha ou tela do filtro, muitas partículas maiores se quebram de encontro à tela, obstruindo as aberturas, diminuindo ou paralisando inteiramente o fluxo do filtro. Recomenda-se o uso de terras como auxiliar de filtração prévia à clarificação, onde as partículas que devem ser movidas são lodosas, sem rigidez, ou de forma coloidal.

O sistema consiste da adição de 0,1 a 0,5% do material filtrante, formando uma pré-capa sobre a região filtradora. Durante a operação adicionam-se pequenas quantidades de terra para manter a superfície de filtração. Essa prática contribui para o aumento da vida útil dos filtros e a eficiência no processo de filtração.

A dosagem mínima de terra clarificante utilizada é da ordem de 0,2 a 0,5% para um óleo de soja de boa qualidade, sendo a dosagem máxima da ordem de 1,5 a 2,0% para elevado teor de impurezas, particularmente clorofila.

7.4.6.3 Efeito do vácuo

Experimentalmente os óleos comestíveis têm sido clarificados a pressões que variam desde o vácuo até pressão super atmosférica e sob atmosfera inerte.

A clarificação sob pressão reduzida ou inerte resulta em me-

lhores características de estabilidade oxidativa e sensorial do produto final devido à redução do efeito prejudicial da oxidação que ocorre durante a clarificação à pressão atmosférica.

A clarificação a vácuo oferece ainda outras vantagens:

- A terra pode ser desaerada;
- A clarificação pode ser levada a termo em uma faixa mais ampla de temperatura, já que a desidratação ocorrerá à temperatura inferior a 100°C e o óleo pode ser aquecido às temperaturas bem mais elevadas, 150°C, por exemplo, sem o prejuízo da oxidação excessiva.

A clarificação a vácuo permite, em geral, atingir maior redução de cor em relação à clarificação à pressão atmosférica, nas mesmas condições de tempo, temperatura, tipo e quantidade de adsorvente. Por outro lado, em determinadas condições de tempo e temperatura, pode-se atingir a mesma redução de cor com uma quantidade menor de terra clarificante.

7.4.6.4 Tempo e temperatura

A temperatura recomendada depende, em geral, do tipo de terra utilizada bem como da pressão de trabalho, clarificação a vácuo ou à pressão atmosférica.

Para o óleo de soja citam-se temperaturas de 80 a 120°C, o tempo adotado é geralmente de 20 minutos à temperatura máxima, embora se admita que 10 – 15 minutos são suficientes em uma instalação industrial provida de sistema adequado de agitação; o erro mais comum é estender o tempo de clarificação além do necessário.

Devido ao aumento da concentração de ácidos graxos livres e da possível oxidação do óleo a altas temperaturas, reações essas que são aceleradas em presença de terra clarificante e, devido à fixação indesejável de alguns pigmentos em função do aquecimento, adotam-se as condições de tempo e temperatura que permitam atingir a redução desejada da concentração de impurezas, com o mínimo de prejuízos às demais características do óleo, decorrentes de reações paralelas.

Salienta-se a importância de adicionar a terra ao óleo frio, sendo a mistura posteriormente aquecida à temperatura de clarificação. O benefício dessa prática em relação à adição da terra ao óleo previamente aquecido à temperatura de clarificação, advém de dois fatores:

- A adição da terra ao óleo previamente aquecido reduziria sua capacidade de adsorção, devido à rápida perda de umidade da terra e, conseqüente redução de sua área de superfície, antes que a mesma tivesse tido tempo de adsorver as impurezas;
- Aquecimento do óleo em presença da terra determina uma lenta liberação da umidade que, no caso de clarificar-se à pressão atmosférica, protege a superfície do óleo com uma camada de vapor, impedindo reações de oxidação.

7.4.6.5 Agitação

Se a agitação for suficiente para promover contato adequado entre óleo e adsorvente e o ar for excluído do sistema, o grau de agitação não afeta os resultados da clarificação.

7.4.7 Práticas industriais de clarificação

O processo de clarificação de óleos consiste basicamente das seguintes etapas:

- Mistura da quantidade requerida de adsorvente com a de óleo;
- Secagem e desaeração da mistura óleo/adsorvente;
- Aquecimento da mistura à temperatura de clarificação;
- Manutenção da determinação tempo de contato óleo/adsorvente à temperatura de clarificação;
- Resfriamento da mistura;
- Separação do adsorvente do óleo por filtração.

A sequência das duas últimas etapas pode ser invertida, neste caso, a filtração deve obrigatoriamente ser feita em filtro de tal forma

a evitar o contato do óleo clarificado ainda quente com o oxigênio atmosférico, devendo ser imediatamente resfriado.

Sob o ponto de vista tecnológico, o processo pode ser realizado por três tipos de sistemas: descontínuo, semi-contínuo e contínuo.

Na seção de branqueamento as substâncias contidas no óleo como fosfolipídios e corantes serão removidas tanto quanto possível pela utilização de ácido mineral (ácido fosfórico) como adsorvente natural (terra de branqueamento). O branqueamento contínuo é efetuado sob vácuo.

O óleo previamente desaerado e seco é bombeado ao misturador óleo-terra. Um sistema de dosagem ajustável adiciona continuamente 0,2 a 2,5% de terra de branqueamento proveniente do silo para que seja intensivamente misturada com o óleo. É possível adicionar outras substâncias de um segundo silo, por exemplo, carvão ativo, para o refino de óleo de palma. O reator succiona a mistura óleo-terra que foi pré-aquecida por trocador de calor.

O óleo que entra no circuito é também aquecido pela mistura com o óleo em recirculação. O aquecimento até a temperatura de branqueamento de 90 a 120°C é realizado sob pressão reduzida, num tempo de retenção uniforme. Em seguida, a mistura é encaminhada para a filtração. Um dos filtros é periodicamente drenado de forma que a terra de branqueamento possa ser removida. Vapor é intensivamente soprado através do bolo filtrante para recuperar a maior parte do óleo adsorvido. Um vibrador acionado com ar comprimido é usado para desprender o bolo seco da tela filtrante. O vácuo necessário é gerado por um sistema de ejetores a vapor.

Caso o óleo branqueado não seja imediatamente enviado à desodorização, um resfriador reduz a temperatura do óleo para a temperatura de estocagem.

7.5 Desodorização

A desodorização elimina substâncias responsáveis por sabores e odores indesejáveis. São removidos compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, corantes (carotenóides) e ácidos graxos livres. Além, disso, remove também traços de pesticidas organoclorados utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração.

A operação é importante porque, embora a concentração destes compostos seja baixa, normalmente de 200 – 1.000 ppm, muitas destas substâncias têm um limiar de percepção sensorial de 1 – 30 ppm. Como exemplo, o decadienal, formado pela decomposição de hidroperóxidos, pode ser detectado ao nível de 0,5 ppb.

A remoção de sabores e aromas é paralela à redução de ácidos graxos. Normalmente, o óleo está desodorizado quando os ácidos graxos livres diminuíram até 0,01 – 0,03%. Geralmente, os ácidos graxos livres não podem ser reduzidos abaixo de 0,005% porque, neste ponto, a hidrólise do óleo pelo vapor injetado no processo está continuamente produzindo mais ácidos graxos livres.

A legislação brasileira (Resolução n. 22/77 da CNNPA) estabelece que o índice de peróxido máximo de óleos ou gorduras brutos deve ser de 20 meq/kg, enquanto que para óleos ou gorduras refinados deve ser de 10 meq/kg. Na prática, os produtos refinados normalmente apresentam índice de peróxido inferior a 1 meq/kg, evidenciando a eficiência dos processos de desodorização.

A operação de desodorização consiste numa destilação de componentes voláteis por arraste de vapor, sob pressão reduzida. Os compostos responsáveis pelo sabor e aroma são mais voláteis sob pressão reduzida e altas temperaturas e passam para o vapor de arraste por difusão, sendo eliminados do óleo.

As variáveis importantes no processo são: pressão, temperatura, tempo e vapor. A quantidade de vapor necessário é diretamente proporcional à pressão absoluta no desodorizador. A maioria dos equipamentos opera a 3 – 8 mmHg. O alto vácuo reduz o consumo de vapor direto, o tempo de processo e os problemas de oxidação e hidrólise do óleo. A pressão de vapor dos componentes voláteis aumenta com a temperatura, de modo que a operação a altas temperaturas diminui o tempo de desodorização. As temperaturas normalmente usadas são 220 – 250°C. Na maioria dos desodorizadores, o vapor injetado é usado tanto para agitação do óleo como para arraste de compostos voláteis. Usualmente, a quantidade de vapor usado é de 3 – 8% do peso do óleo processado.

O processo pode ser descontínuo, semi-contínuo ou contínuo. Neste último, o óleo aquecido em trocadores de calor com óleo térmico entra no desodorizador onde flui continuamente por 4 a 6 bandejas através de canais de transbordamento. O óleo recebe injeção de vapor direto em cada bandeja. O óleo desodorizado é imediatamente res-

friado em trocador de calor, passa através de um filtro de polimento e é armazenado. Equipamentos contínuos têm capacidade de até 300 toneladas/dia.

O ácido cítrico, devido sua ação quelante de metais pró-oxidantes como ferro e cobre, e antioxidantes são adicionados no estágio final de resfriamento do óleo, para aumentar a estabilidade.

7.5.1 Definição

A desodorização nada mais é do que uma destilação efetuada com auxílio de vapor direto, utilizado como veículo de arraste dos voláteis. A utilização do vapor direto (*stripping*) permite uma redução na pressão de volatilização dos componentes a serem removidos, de forma que o processo seja realizado a uma temperatura que não cause dano ao óleo ou gordura.

A desodorização é efetuada, dependendo do tipo de óleo, a uma temperatura entre 180 até 270°C e pressão residual (vácuo) de 2 a 6 mmHg. O tempo de retenção (permanência do produto no desodorizador nas condições de processo) varia de 15 até 80 minutos, sendo o mais usual 45 a 60 minutos.

O tempo de desodorização é importante não só para máxima eliminação das substâncias voláteis, assim como para a redução da cor. A cor nos óleos é provocada pelos carotenóides que, na desodorização se decompõem pela ação da temperatura, em cadeias curtas e conseqüentemente voláteis. Na desodorização observa-se uma grande redução na cor amarela do óleo.

7.5.2 Finalidades

Busca-se eliminar as substâncias que, baseadas na grande diferença que existe na volatilidade, comparada aos componentes fixos do óleo de soja, podem ser combatidas em condições especiais.

A desodorização baseia-se na destilação, em corrente de vapor, no qual as substâncias voláteis se separam do óleo não volátil.

O processo se dá em alta temperatura, baixa pressão absoluta, o que favorece na aceleração da destilação, protege o óleo contra oxidação, impede a hidrólise do óleo pela ação do vapor e diminui a quantidade necessária deste vapor.

A estabilidade de um produto final depende da eliminação das substâncias voláteis indesejáveis. São aquelas que resistiram ao tratamento da neutralização, portanto, não se saponificaram, sendo conhecidas como insaponificáveis. Além destas, uma quantidade de ácidos graxos livres também são eliminados na desodorização. Quando se tem um teor de ácidos graxos livres no óleo desodorizado, a partir de um óleo neutralizado, e constata-se que houve uma redução entre as duas etapas do processo, com certeza se eliminou grande parte dos voláteis, já que estes são removíveis mais facilmente que os ácidos graxos, nas mesmas condições de tratamento (alta temperatura e pressão reduzida).

As substâncias eliminadas pela desodorização são: os ácidos graxos livres, em função da pressão; os peróxidos, que são instáveis, produtos de oxidação do óleo, e que se transformam em substâncias estáveis que provocam alteração no gosto e odor do óleo; cetonas e aldeídos; terpenos; ácidos graxos de baixo peso molecular (butírico, capróico), que transmitem fortes odores; além dos pigmentos naturais, cuja eliminação durante a desodorização indica uma relativa eficiência nesta etapa do processo. Junto a este grupo de substâncias, também são arrastados hidrocarbonetos, esteróis e tocoferóis, cuja presença no óleo não é prejudicial, pelo contrário, já que estes últimos são antioxidantes naturais; um pouco de óleo neutro também é eliminado por arraste.

Portanto, o gosto, o odor, a cor e a estabilidade (o que significa uma duração maior no óleo antes de iniciar-se a rancificação) são fatores afetados pela desodorização. A alteração destes fatores não depende tão somente das substâncias que estão presentes ao natural no óleo, como também daquelas que se formam durante o armazenamento e do próprio processamento.

7.5.3 Condições do processo

A remoção dos materiais indesejáveis dependerá: da pressão do vapor dos materiais a serem removidos; da pressão absoluta reduzida do processo; da temperatura; do tempo de desodorização; da quantidade de vapor direto em relação ao óleo e da eficiência do equipamento.

As condições a que normalmente são submetidos os óleos em processos de desodorização e algumas considerações sobre estas condições de trabalho serão abordadas a seguir.

- Pressão absoluta = 1 a 6 mmHg;
- Temperatura de desodorização = 210 a 270°C;
- Tempo de residência para desodorização
 - Sistema descontínuo ou batelada = 2 a 6 horas
 - Sistemas semi-contínuos = 15 a 120 minutos;
- Vapor direto (% em relação ao peso de óleo)
 - Sistema descontínuo = 5 a 15%
 - Sistemas semi-contínuos ou contínuos = 1 a 5%;
- Produtos ácidos graxos livres
 - Alimentação, incluindo refinação física = 0,05 a 6%
 - Óleo desodorizado = 0,02 a 0,05%.

7.5.4 As etapas do processo

O processo de desodorização é constituído de quatro etapas básicas: desaeração, aquecimento, retenção e resfriamento.

A desaeração tem por finalidade a remoção do oxigênio dissolvido assim como da umidade residual do produto. É feita normalmente a uma temperatura de cerca de 80°C e sob alto vácuo. Evita que durante a etapa de aquecimento o óleo se oxide ou sua acidez aumente por hidrólise dos triacilgliceróis.

Na etapa de aquecimento o óleo é levado até a temperatura de desodorização através de regeneração de calor (trocando calor com o óleo já desodorizado) e finalmente com um fluido de aquecimento, preferivelmente com vapor de água a alta temperatura.

Na etapa de retenção ou desodorização propriamente dita, o óleo é submetido a tratamento com injeção de vapor direto por um tempo determinado, de maneira que as frações voláteis sejam eliminadas e a cor reduzida.

Na etapa de resfriamento, a temperatura do óleo é reduzida até a temperatura de armazenagem. Para que não haja reversão do processo e perda da qualidade, recomenda-se que o resfriamento seja efetuado sob alto vácuo e injeção de vapor direto até pelo menos 110°C (preferivelmente 80°C). O resfriamento é feito em parte por regeneração (trocando calor com o óleo a desodorizar) e finalmente com água de resfriamento.

7.5.5 Os tipos de desodorizador

Os tipos básicos de desodorizador são: descontínuos ou por batelada, semi-contínuos e contínuos.

Os desodorizadores descontínuos são bastante simples, constituindo-se de um único tanque dentro do qual são realizadas sucessivamente todas as etapas do processo. São aplicáveis somente em pequenas produções, por exemplo, para óleos especiais onde as condições de processo devem ser específicas e rigidamente seguidas e a contaminação com outros tipos de produtos não é permitida. Hoje são raramente utilizados devido à baixa produtividade e alto custo de produção (inviabilidade da recuperação do calor) ficando sua utilização restrita a plantas piloto.

Os desodorizadores semi-contínuos são aparelhos mais complexos, constituindo-se de diversos estágios em série, nos quais cada etapa do processo é executada. O óleo ou gordura passa de estágio a estágio de forma intermitente e programada. São aplicados em fábricas que trabalham com grande variedade de produtos e, portanto, sujeita as várias mudanças diárias de produto. Apresentam, porém, uma alimentação e descarga contínuas, uma razoável recuperação de calor e podem alcançar grande produção, desde que dimensionados de forma a prever as perdas de capacidade advindas da troca de produto.

Os aparelhos contínuos, por sua vez, são de relativa simplicidade e grande produtividade, porém não permitem grande variação de produtos a serem desodorizados, visto os maiores riscos de misturas.

O óleo ou gordura neste equipamento passa seqüencial e continuamente por todas as etapas do processo, sendo somente necessário o controle da vazão de processo e da temperatura de operação o que

torna sua operação bastante simples e confiável.

A planta de desodorização é adequada para evaporar e remover substâncias que apresentem algum odor e/ou sabor nos óleos degomados e branqueados.

O óleo a ser tratado é conduzido por bomba do tanque de óleo branqueado diretamente ao desaerador-secador. Um trocador de calor a placas para aquecimento é instalado entre a bomba e o desaerador, a fim de garantir uma boa temperatura de desaeração (70 a 90°C).

O nível de vazão é estabelecido pelo controlador de vazão e pelo sistema Controlador Lógico Programável (CLP) para alimentação de óleo do secador. O secador tem uma conexão com a unidade de vácuo. O óleo desaerado é seco e descarregado, trocando calor com o óleo acabado.

Desta forma, o óleo pré-aquecido atinge a primeira bandeja do desodorizador, onde o mesmo é aquecido até a temperatura final de processo. Isto é feito via serpentina instalada na primeira bandeja, através de vapor de alta temperatura.

O óleo quente flui em espiral através das bandejas do desodorizador, ao mesmo tempo em que é tratado por vapor de arraste. O transbordamento de uma bandeja à outra ocorre por meio de uma tubulação interna. Para esvaziamento, as bandejas são equipadas com válvulas, as quais podem ser abertas de acordo com a necessidade. O óleo desodorizado é descarregado por bomba, sendo resfriado até a temperatura de filtração. Neste momento, o óleo passa por filtro e segue até o tanque de produto acabado.

No distribuidor de vapor direto, a quantidade de vapor de arraste é ajustada separadamente para cada bandeja. A unidade de vácuo produz o vácuo necessário para desodorização.

A unidade lavadora de vapores serve para condensar os ácidos graxos e para recuperá-los. Estes são recirculados através de bomba, resfriados no trocador e reenviados ao lavador.

O óleo excedente proveniente de respingos do desodorizador retorna através de bomba para a bandeja superior, bandeja de aquecimento do desodorizador.

7.5.6 Perdas na desodorização

O total de perdas na desodorização está normalmente entre 0,40 e 0,60% do material processado. As perdas podem ser por destilação e por arraste.

7.5.6.1 Perdas por destilação

Inclui os compostos voláteis, os ácidos graxos livres originais, os ácidos graxos livres produzidos por hidrólise bem como os mono- e diacilgliceróis correspondentes. As perdas tendem a aumentar com a maior quantidade de vapor direto e com a elevação da temperatura. Os óleos que possuem ácidos graxos de cadeia mais curta como óleo de coco ou babaçu tendem a produzir maiores perdas.

7.5.6.2 Perdas por arraste

É constituída pelo arraste mecânico das gotículas de óleo e depende fundamentalmente de características mecânicas de projeto do equipamento, em especial da velocidade dos gases. Em um equipamento existente a operação a pressões absolutas mais baixas e/ou maiores quantidades de vapor direto tendem a aumentar a velocidade dos gases e, conseqüentemente, as perdas por arraste. Essas perdas são excepcionalmente altas em desodorizadores descontínuos, devido aos longos tempos de desodorização e elevadas quantidades de vapor direto podendo chegar a 1,5% do óleo processado.

7.5.7 Recuperação do destilado

O processo de desodorização tem por objetivo remover, por destilação, as substâncias voláteis presentes no óleo, que produzem odor, cor e sabor indesejáveis. Estas substâncias voláteis têm como componente principal os ácidos graxos livres.

Os ácidos graxos livres têm razoável valor comercial, principalmente pelo tocoferol (vitamina E), presente em quantidade significativa na fração volátil. Além disso, os ácidos graxos não recuperados irão se constituir em substância contaminante ou poluente no sistema

de vácuo da desodorização. Estes irão se acumular na torre de resfriamento prejudicando a troca térmica e, conseqüentemente, o próprio nível de vácuo.

Por estes motivos o desempenho do sistema de recuperação de ácidos graxos é extremamente importante para o ótimo desempenho do processo de desodorização como um todo.

Os sistemas de recuperação de ácidos graxos são projetados visando: máxima recuperação do destilado, mínima perda de carga no sistema de vácuo, mínima necessidade de manutenção e limpeza e funcionamento eficiente em ampla faixa de vazões.

Os desodorizadores modernos são equipados com um sistema de condensação e recuperação do destilado constituído normalmente por um condensador de contato direto (por exemplo, uma coluna recheada), onde o condensado resfriado é colocado em contato com os gases promovendo a condensação dos voláteis.

Os recuperadores de destilado foram introduzidos no final dos anos 50 com a finalidade básica de evitar a poluição das águas dos condensadores barométricos. Posteriormente, durante os anos 60 e início dos anos 70, os destilados de óleo de soja adquiriram valor muito interessante como fonte de esteróis e tocoferol. Oscilações de preço no mercado intencional devido à produção destes compostos por síntese provocaram, posteriormente, uma queda nos preços.

A composição do destilado depende basicamente das condições de desodorização. Para se obter concentrações elevadas de tocoferóis é necessário trabalhar em temperaturas elevadas.

Para produtos derivados de óleo de soja, as concentrações normais de tocoferol ficam entre 10 e 14%. Detalhes mecânicos do equipamento podem também influir na composição. Se, por exemplo, as perdas por arraste de óleo neutro são elevadas, o condensado será diluído.

Este fato pode ser facilmente identificado pela redução do teor de ácidos graxos livres do destilado que normalmente está entre 35 – 45%. Uma eventual deficiência no sistema de condensação também pode afetar a composição.

7.5.8 Aditivos usados no óleo desodorizado

Atualmente é prática comum adicionar ácido cítrico (50 a 100 ppm) para inativar traços de contaminação metálica, especialmente ferro e cobre. A prática correta é adicionar o ácido cítrico em solução aquosa durante a etapa de resfriamento sob vácuo do óleo à temperatura de aproximadamente 130°C.

Quantidades superiores a 50 ppm não podem ser dissolvidas no óleo a esta temperatura e formarão precipitados nos tanques de estocagem ou serão separadas nos filtros. Existem indicações que mesmo quantidades de 10 ppm já seriam suficientemente eficazes.

7.6 Referências bibliográficas

BERNARDINI, E. **Tecnología de aceites y grasas**. Madrid: Alhambra, 1981.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução n. 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos. Rev.3. São Paulo: ABIA, 1989. v. 1/A, p. 7.10-7.14.

DORSA, R. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. Campinas: GEA, Westfalia Separator do Brasil, 1988.

GIOIELLI, L. A. **Modificação industrial de óleos e gorduras**. São Paulo: USP, FCF, 1998.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Série Tecnologia Agroindustrial, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.

HUI, Y. H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley, 1996. v. 1, 2, 3, 4, 5.

LAWSON, H. **Food oils and fats**: technology, utilization, and nutrition. New York: Chapman & Hall, 1995.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

O'BRIEN, R. D. Raw materials. In: O'BRIEN, R. D. **Fats and oils**: formulating and processing for applications. Lancaster: Technomic, 1998.

ZILLER, S. **Grasas y aceites alimentarios**. Zaragoza: Acribia, 1994.

Sobre a autora

Graduada em Engenharia de Alimentos e mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa, doutora em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas com pós-doutorado na Universidad de Chile. Professora dos cursos de Graduação e Pós-Graduação do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Atua na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos.