

TEXTO ACADÊMICO

71

TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS PARA ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CLEITON ANTÔNIO NUNES

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS**

**TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS PARA
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Cleiton Antônio Nunes

**EDITORA UFLA 2013
LAVRAS - MG**

Os textos Acadêmicos visam a publicar trabalhos elaborados pelos docentes para uso em sala de aula. Os textos, de responsabilidade dos autores e respectivos departamentos, poderão ser aperfeiçoados para, em futuras edições, serem publicados sob a forma de livro.

Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, por qualquer meio ou forma, sem a autorização escrita e prévia da Editora/UFLA.



Editora UFLA

Campus UFLA - Pavilhão 5
Caixa Postal 3037 – 37200-000 – Lavras – MG
Fone: (35) 3829-1532 – Fax: (35) 3829-1551
e-mail: editora@editora.ufla.br
Homepage: www.editora.ufla.br

Diretoria Executiva: Renato Paiva (Diretor)

Conselho Editorial: Renato Paiva (Presidente), Luiz Antônio Augusto Gomes, Brígida de Souza, Flávio Meira Borém, Joelma Pereira

Administração: Sebastião Gonçalves Filho

Secretária: Késia Portela de Assis

Revisão de texto: Cleuza Carvalho Marques

Referencias Bibliográficas: Márcio Barbosa de Assis

Editoração Eletrônica: Renata de Lima Rezende, Patricia Carvalho de Moraes

Comissão Editorial Responsável Pela Análise e Avaliação dos Textos Acadêmicos Produzidos Pelo Departamento de Ciência dos Alimentos: Prof. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas (Presidente), Prof^a. Soraia Vilela Borges, Prof^a. Joelma Pereira, Prof. Wilson César de Abreu, Prof. João de Deus Souza Carneiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

REITOR: José Roberto Soares Scolforo

VICE-REITORA: Édila Vilela de Resende Von Pinho

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos
Técnicos da Biblioteca da UFLA**

Nunes, Cleiton Antônio.

Tecnologia de óleos e gorduras para engenharia de alimentos / Cleiton Antônio Nunes. –
Lavras : Ed. UFLA, 2013.
69 p. : il.

Texto acadêmico publicado pelo Departamento de Ciência dos
Alimentos da Universidade Federal de Lavras.
Bibliografia.

1. Óleos comestíveis. 2. Gorduras comestíveis. 3. Modificação. 4. Produção. 5. Refino. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.3

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	5
2 QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS.....	6
2.1 Ácidos Graxos.....	6
2.1.1 Ácidos Graxos Saturados.....	7
2.1.2 Ácidos Graxos Insaturados.....	8
2.1.3 Nomenclatura dos Ácidos Graxos.....	9
2.2 Acilgliceróis.....	10
2.3 Definição e Características dos Óleos e Gorduras.....	12
2.4 Não-Acilgliceróis nos Óleos e Gorduras.....	14
2.4.1 Não-Acilgliceróis de Maior Ocorrência.....	14
2.4.2 Não-Acilgliceróis de Menor Ocorrência.....	15
2.4.3 Não-Acilgliceróis Responsáveis pela Aparência.....	17
2.4.4 Não-Acilgliceróis Responsáveis pelo Sabor.....	18
2.4.5 Não-Acilgliceróis Estabilizantes.....	18
2.4.6 Não-Acilgliceróis Nutricionalmente Importantes.....	18
2.5 Processos de Degradação dos Óleos e Gorduras.....	19
2.5.1 Degradação por Hidrólise.....	19
2.5.2 Degradação por Oxidação.....	19
2.5.3 Degradação por Ação da Temperatura.....	24
3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS.....	26
3.1 Matérias Primas Fontes de Óleos e Gorduras.....	26
3.2 Extração de Óleos ou Gorduras Animais.....	28
3.3 Pré-Tratamentos de Matérias-Primas Vegetais.....	29
3.3.1 Pré-Limpeza e Armazenamento.....	29
3.3.2 Descascamento.....	30
3.3.3 Trituração e Laminação.....	31
3.3.4 Cozimento.....	32
3.4 Extração de Óleos ou Gorduras Vegetais.....	33
3.4.1 Extração por Prensagem Hidráulica.....	33
3.4.2 Extração por Prensagem Mecânica Contínua.....	35
3.4.3 Extração com Solvente.....	35
4 REFINO DE ÓLEOS E GORDURAS.....	37
4.1 Degomagem.....	38
4.1.1 Degomagem com Água.....	38

4.1.2 Degomagem Ácida.....	39
4.2 Neutralização.....	40
4.2.1 Neutralização Descontínua.....	40
4.2.2 Neutralização Contínua.....	41
4.3 Clarificação.....	42
4.4 Desodorização.....	43
5 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS.....	45
5.1 Hidrogenação.....	45
5.2 Interesterificação.....	50
5.3 Fracionamento.....	52
6 BIOTECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS.....	54
6.1 Óleos e Gorduras a Partir de Micro-Organismos.....	54
6.2 Obtenção de Ácidos Graxos Poli-Insaturados Específicos.....	56
6.3 Interesterificação Enzimática.....	57
6.4 Uso de Enzimas no Processamento de Óleos e Gorduras.....	58
6.4.1 Tratamento Enzimático Pré-Extração.....	58
6.4.2 Degomagem Enzimática.....	59
7 ENSAIOS DE QUALIDADE EM ÓLEOS E GORDURAS.....	60
7.1 Densidade.....	60
7.2 Ponto de Fusão.....	62
7.3 Índice de Saponificação.....	62
7.4 Índice de Iodo.....	64
7.5 Índice e Grau de Acidez.....	65
7.6 Índice de Peróxido.....	66
8 BIBLIOGRAFIA.....	67

TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS PARA ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Cleiton Antônio Nunes¹

1 INTRODUÇÃO

Os três principais nutrientes da alimentação humana são os carboidratos, as proteínas e as gorduras. A se julgar pela quantidade de informações preocupantes disseminadas pelos meios de comunicação populares, pode-se até imaginar que a gordura é uma “vilã” extremamente indesejável na alimentação. De fato, assim como os outros nutrientes, deve-se dar alguma importância com a quantidade e os tipos de gordura a serem ingeridos, mas trata-se de um componente indispensável à alimentação.

Do ponto de vista nutricional, o conteúdo calórico das gorduras é cerca de nove quilocalorias por grama; um valor consideravelmente alto quando comparado às quatro quilocalorias por grama fornecidas pelas proteínas e carboidratos. Essa característica torna as gorduras importantes fontes de energia, contribuindo para manter um volume reduzido de alimentos necessários à manutenção do organismo. Se os alimentos não contivessem gordura, o volume do trato gastrointestinal humano não teria capacidade suficiente para receber a quantidade de alimentos necessários à manutenção do organismo. Além de sua função principal de fornecer energia ao organismo, as gorduras também atuam como transportadoras de outros nutrientes lipossolúveis, como algumas vitaminas e hormônios.

Óleos e gorduras são extensamente consumidos na alimentação humana, seja na forma pura, como em saladas; ou como ingredientes em outras preparações, como produtos de panificação. Outra aplicação relevante é nos processos de fritura. Pode-se ainda usá-los como matéria-prima para obtenção de derivados, como margarinas e cremes vegetais.

A constituição principal dos óleos e gorduras são os ácidos graxos. Mas afinal, o que são ácidos graxos? Qual a diferença entre óleo e gordura? Como eles podem ser obtidos e processados?

Nos capítulos que se seguem são apresentados fundamentos sobre a composição e a tecnologia envolvida na produção destes importantes componentes

¹Universidade Federal de Lavras/UFLA – Departamento de Ciência dos Alimentos/DCA – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras – MG – cleitonunes@dca.ufla.br

dos alimentos: os óleos e as gorduras. Inicialmente é dada ênfase às suas características químicas, que é base fundamental para o entendimento dos processos tecnológicos envolvidos no seu processamento, os quais são apresentados na sequência. Por fim são descritos alguns dos principais parâmetros e métodos usados para avaliar a qualidade de óleos e gorduras. Também é apresentada uma lista de referências, as quais poderão complementar as informações sobre algum tema específico.

2 QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras fazem parte de um grupo de compostos denominados de lipídios e constituem os principais componentes insolúveis em água dos alimentos. São formados principalmente por triacilgliceróis, que são produtos de condensação entre o glicerol e ácidos graxos (Figura 1), podendo ser de origem animal ou de origem vegetal.

Antes de se destacar as características dos triacilgliceróis e de se definir as diferenças entre óleos e gorduras, deve-se abordar algumas particularidades dos ácidos graxos.

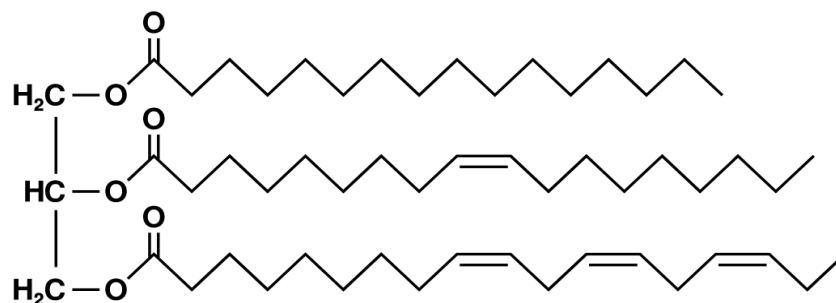


Figura 1 – Estrutura química de um triacilglicerol formado por uma molécula de glicerol e três ácidos graxos. De cima para baixo: ácido palmítico, ácido oleico, ácido α -linolênico.

2.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos, encontrados como componentes dos óleos e gorduras, são membros do grupo dos ácidos carboxílicos. Uma molécula de ácido graxo consiste de uma longa cadeia hidrocarbônica (CH₂), ligada a um grupo carboxílico em uma das extremidades (Figura 2). Com raras exceções, os ácidos graxos que constituem os triacilgliceróis dos óleos e gorduras dos alimentos possuem número par de

átomos de carbono dispostos em uma cadeia linear, em decorrência de sua bioprodução a partir de unidades acetato derivados da acetil coenzima A. A maioria dos ácidos graxos de óleos e gorduras comestíveis possui uma cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos, embora alguns alimentos apresentem ácidos graxos contendo 12,14, 20 ou 22 carbonos.

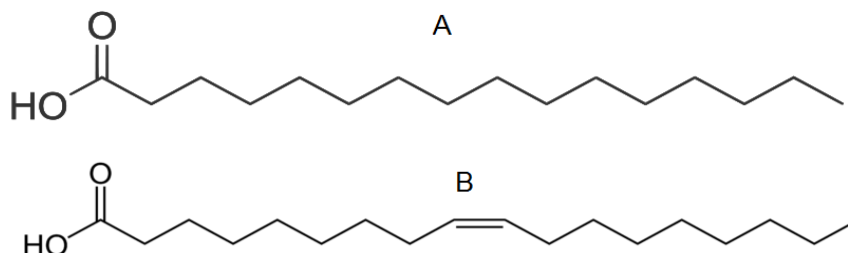


Figura 2 – Estrutura química do ácido palmítico (A) e ácido oleico (B).

Se na cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos, as unidades CH_2 estão unidas apenas por ligações simples, o ácido graxo é dito saturado (por hidrogênio) (Figura 2-A). Entretanto, se em algum ponto da cadeia, há a presença de uma ou mais duplas ligações, o ácido graxo é denominado de insaturado (Figura 2-B).

2.1.1 Ácidos Graxos Saturados

A ausência de ligações duplas na cadeia hidrocarbônica contribui para uma maior estabilidade do ácido graxo diante de processos degradativos. Ácidos graxos saturados de cadeia curta (inferior a 10 carbonos) normalmente são líquidos à temperatura ambiente. Contendo acima de 10 carbonos na cadeia, estes ácidos graxos passam a ser sólidos, ocorrendo um aumento no ponto de fusão com o aumento no comprimento da cadeia.

A seguir são descritos os principais ácidos graxos saturados encontrados em alimentos:

Ácido láurico: possui 12 átomos de carbono (C12). É comumente encontrado em proporções entre 40 e 50 % dos ácidos graxos de frutos de algumas espécies de palmeiras, como coco, babaçu e tucum.

Ácido mirístico: possui 14 átomos de carbono (C14). Encontrado com teores entre 15 e 30 % dos ácidos graxos do coco, 8 a 12 % na gordura de leite, e inferiores a 5 % em outros óleos e gorduras animal ou vegetal.

Ácido palmítico: possui 16 átomos de carbono (C16). É um dos mais amplamente distribuídos na natureza, tendo ocorrência em praticamente todos os óleos e gorduras vegetais ou animais. As fontes mais relevantes são o óleo de dendê (30 a 50 %), gordura de porco (20 a 30 %), gordura de cacau (cerca de 25 %) e gordura de leite (25 a 40 %).

Ácido esteárico: possui 18 átomos de carbono (C18). Também está amplamente distribuído na natureza, principalmente nos óleos vegetais. As principais fontes são as gorduras de porco e leite com cerca de 10 %, e a manteiga de cacau com cerca de 35 %.

Os ácidos araquídico (C20), behênico (C22) e lignocérico (C24) não são encontrados em quantidades significativas em óleos e gorduras comestíveis. Ácidos graxos com número de carbonos acima de 24 raramente são encontrados em alimentos.

2.1.2 Ácidos Graxos Insaturados

Para haver a formação de uma ligação dupla na cadeia hidrocarbônica é necessária a abstração de um par de átomos de hidrogênio; um átomo de hidrogênio de cada átomo de carbono adjacente. As ligações duplas nos ácidos insaturados estão normalmente localizadas na cadeia de forma não conjugada, ou seja, separadas por grupos metileno (CH_2) (ácido α -linolênico na Figura 1). Com base no número de duplas ligações na cadeia, os ácidos graxos podem ser mono (apenas uma dupla ligação) ou poli (mais de uma dupla ligação) insaturados.

Os ácidos graxos insaturados possuem uma menor estabilidade frente a processos degradativos em relação aos saturados, principalmente a oxidação. De modo geral, esta instabilidade aumenta na medida em que o número de insaturações aumenta.

Os ácidos graxos insaturados podem ser classificados em *cis* ou *trans* dependendo da orientação geométrica dos átomos de hidrogênio unidos aos átomos de carbono que compartilham a dupla ligação. Se estes átomos de hidrogênio estiverem orientados para um mesmo lado teremos a configuração *cis* (Figura 3-A), e se estiverem em lados opostos teremos a configuração *trans* (Figura 3-B). Este tipo de classificação é conhecido como isomeria geométrica. Em virtude da tensão provocada pelos dois seguimentos volumosos presentes do mesmo lado da ligação dupla, os isômeros *cis* são termodinamicamente menos estáveis. Apesar disso,

devido à estereoespecificidade das enzimas, na natureza, os isômeros *cis* são formados preferencialmente na biossíntese dos lipídios. Os isômeros *cis* são encontrados com maior frequência em gorduras e óleos comestíveis vegetais; já os isômeros *trans* são encontrados somente em pequenas quantidades em gorduras animais, sendo a maioria obtida durante o processamento dos óleos e gorduras.

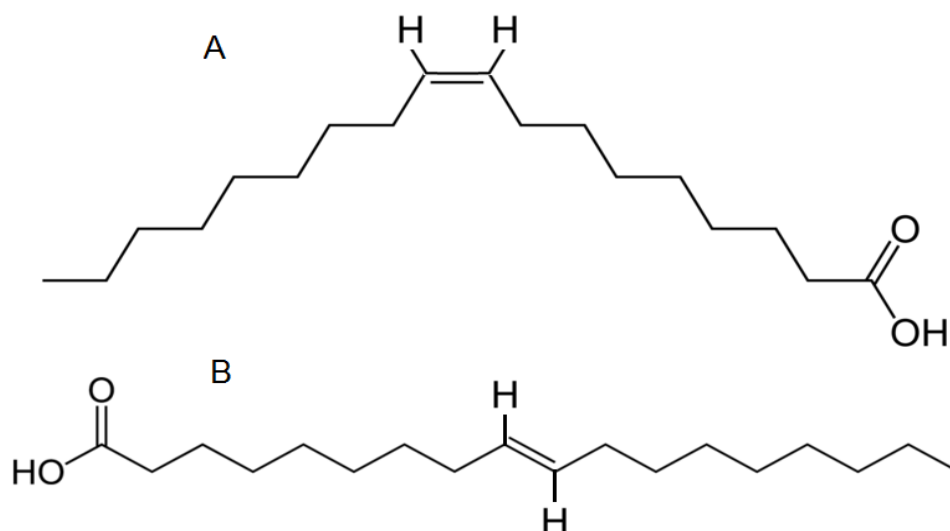


Figura 3 – Ácido oleico com configuração *cis* (A) e eláidico com configuração *trans* (B).

2.1.3 Nomenclatura dos Ácidos Graxos

Uma simbologia muito utilizada para representar os ácidos graxos se baseia em um sistema alfanumérico, iniciado pela letra C, seguido pelo número de átomos de carbono na molécula, o número de ligações duplas entre átomos de carbono e as posições das insaturações na cadeia carbônica com indicação das que forem *trans*.

Outro fator usado para diferir os ácidos graxos insaturados é a posição das insaturações (duplas ligações) na cadeia. Comumente esta classificação é feita com base na nomenclatura ω (ômega). Nessa nomenclatura, o número correspondente à posição da primeira dupla ligação a partir da metila terminal é apresentado após a letra ω . Assim os principais ácidos graxos insaturados encontrados nos alimentos podem ser classificados como ω -9, ω -6 e ω -3.

Os ácidos graxos insaturados ω -9, ω -6 e ω -3 desempenham importantes papéis no organismo humano, sobretudo na construção da estrutura celular. Entretanto apenas os do tipo ω -9 podem ser biosintetizados pelo organismo. Então, diante de

sua importância, os do tipo ω -6 e ω -3 devem ser ingeridos através dos alimentos e por isso são comumente chamados de ácidos graxos essenciais.

Ácidos graxos insaturados ω -9: normalmente monoinsaturados com a dupla ligação entre os carbonos 9 e 10 (posição 9). O principal ácido dessa classe presente nos alimentos é o ácido oleico, que possui 18 carbonos e uma insaturação na cadeia (C18:1), com a insaturação apresentando configuração *cis*. É encontrado em praticamente todos os óleos e gorduras, sendo o principal componente do azeite de oliva (cerca de 75 %) e podendo ultrapassar 40 % nas gorduras animais. O isômero *trans* do ácido oleico, o ácido elaídico (C18:1 (9 *trans*)), pode ser encontrado em quantidades pequenas em algumas gorduras animais. Normalmente não estão presentes nos óleos e gorduras vegetais. Os ácidos gondoico (C20:1 (9 *trans*)) e erúico (C22:1 (9 *trans*)) são pouco comuns, mas podem ser encontrados em óleos de semente das plantas da família Crucífera, principalmente do gênero *Brassica*, como o óleo de colza.

Ácidos graxos insaturados ω -6: os ácidos mais relevantes dessa classe são o linoleico (C18:2 (9,12)), γ -linolênico (C18:3 (6,9,12)) e araquidônico (C20:4 (5,8,11,14)); todos com as insaturações na configuração *cis*. As principais fontes do ácido linoleico são óleos de sementes como açafrão (~70 %), milho (~60 %), soja (~50 %), algodão (~50 %), gergelim (~40 %), arroz (~30 %) e amendoim (~30 %). O ácido γ -linolênico é encontrado principalmente em algas das espécies *Spirulina platensis* (cerca de 10%) e *Clorella kessleri* (cerca de 5 %), podendo ser encontrado também nos óleos de fígado de bacalhau e de prímula. O ácido araquidônico é menos comum, com ocorrência principalmente em fontes animais em nível de aproximadamente 1%.

Ácidos graxos insaturados ω -3: os ácidos α -linolênico (C18:3 (9,12,15)), eicosapentaenoico ou EPA (C20:5 (5,8,11,14,17)) e docosahexaenoico ou DHA (C22:6 (4,7,10,13,16,19)), todos com insaturações *cis*, são os mais expressivos. O α -linolênico é encontrado em óleos vegetais, principalmente de soja e canola (5 a 10 %); os outros dois, com maior número de insaturações, são encontrados basicamente em fontes de pescados, como peixes e crustáceos.

2.2 Acilgliceróis

Os acilgliceróis são produtos de condensação entre uma molécula de glicerol e uma, duas ou três moléculas de ácido graxo, ou seja, são ésteres de glicerol. De acordo

com o número de ácidos graxos ligados ao glicerol, os acilgliceróis podem ser divididos em monoacilgliceróis (1 ácido graxo), diacilgliceróis (2 ácidos graxos) e triacilgliceróis (3 ácidos graxos), conforme Figura 4. Os triacilgliceróis, por sua vez, podem ser simples – quando compostos por apenas um tipo de ácido graxo (Figura 4-C), ou misto – quando apresenta mais de um tipo de ácido graxo (Figura 4-B).

Nos óleos e gorduras vegetais ou animais, os ácidos graxos estão, em sua maioria, presentes na forma de uma mistura de triacilgliceróis simples e mistos. Entretanto pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis podem ser encontradas. Também podem estar presentes traços de ácidos graxos livres, ou seja, ácidos graxos não condensados com a molécula de glicerol.

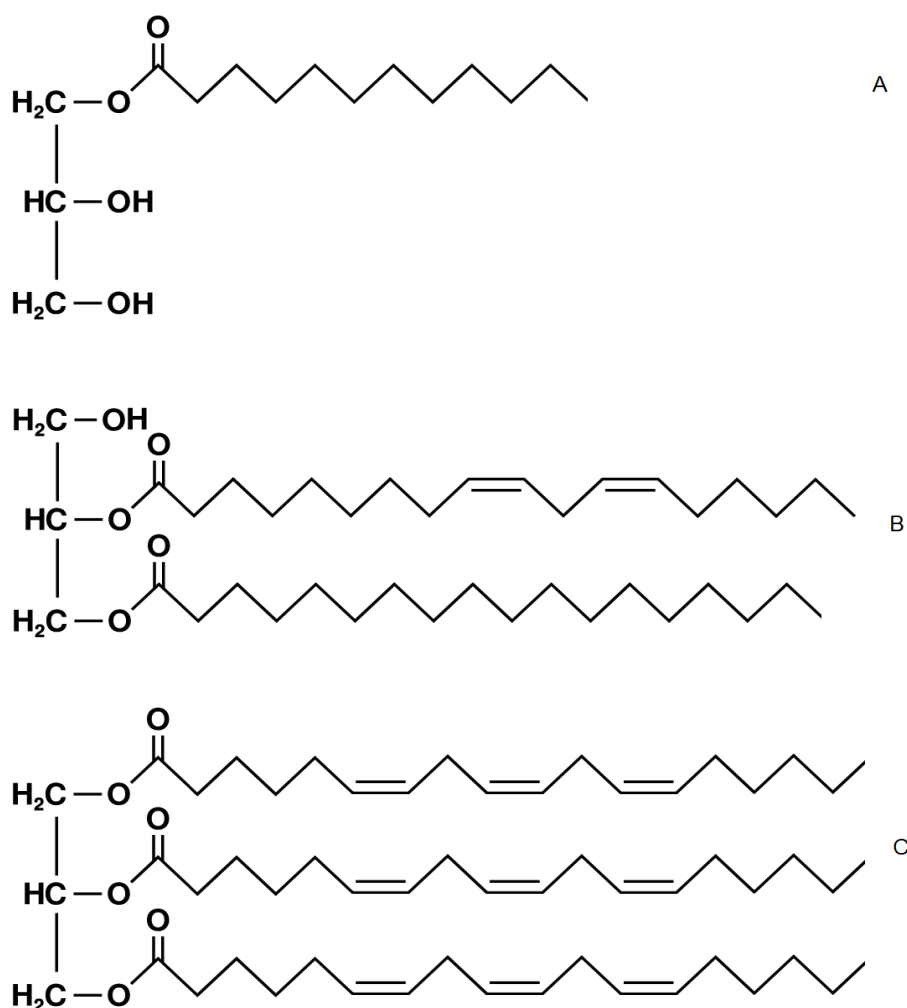


Figura 4 – Monoacilglicerol de ácido láurico (A), diacilglicerol de ácidos linoleico e esteárico (B) e triacilglicerol (C) de ácido γ -linolênico.

2.3 Definição e Características dos Óleos e Gorduras

Sabe-se que a composição principal dos óleos e gorduras são os triacilgliceróis. Mas afinal, qual é a diferença entre óleo e gordura? Em um nível macroscópico os óleos são líquidos à temperatura ambiente, enquanto as gorduras são sólidas nas mesmas condições. Outro termo também muito comum é o azeite, que deve ser usado somente para óleos provenientes de frutos, como azeite de oliva e azeite de dendê (polpa de palma).

Mesmo com a constituição básica dos óleos e gorduras sendo os triacilgliceróis, são características moleculares as responsáveis pelas diferentes características físicas. Por exemplo, o aumento do número de átomos de carbono na cadeia dos ácidos graxos eleva o ponto de fusão em função do aumento nas interações de van der Waals entre as moléculas. Por sua vez, para um mesmo número de átomos de carbono, a presença de insaturações diminui o ponto de fusão, sendo esse efeito mais pronunciado na forma *cis*, visto que sua curva rígida dificulta a aproximação das moléculas, reduzindo as interações de van der Waals (Figura 5). O comportamento de alguns ácidos graxos em relação ao ponto de fusão pode ser percebido através da Tabela 1.

Assim, gorduras são constituídas por misturas de triacilgliceróis que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente). De maneira análoga, os óleos, por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente). Em outras palavras: nas gorduras há predominância de ácidos graxos saturados, e nos óleos uma predominância de ácidos graxos insaturados.

Além de alterações no ponto de fusão, a estrutura dos triacilgliceróis podem ocasionar mudanças em outras propriedades físicas dos óleos e gorduras. A viscosidade é alterada em função de alterações estruturais dos ácidos graxos, sendo observadas viscosidades mais elevadas com o aumento do comprimento das cadeias. Por outro lado, é verificada uma diminuição da viscosidade com o aumento das insaturações. Este comportamento, assim como as alterações nos pontos de fusão, é explicado pelas interações de van der Waals, as quais aumentam com o tamanho das cadeias, e diminuem com o aumento das insaturações, influenciando assim, a mobilidade das moléculas.

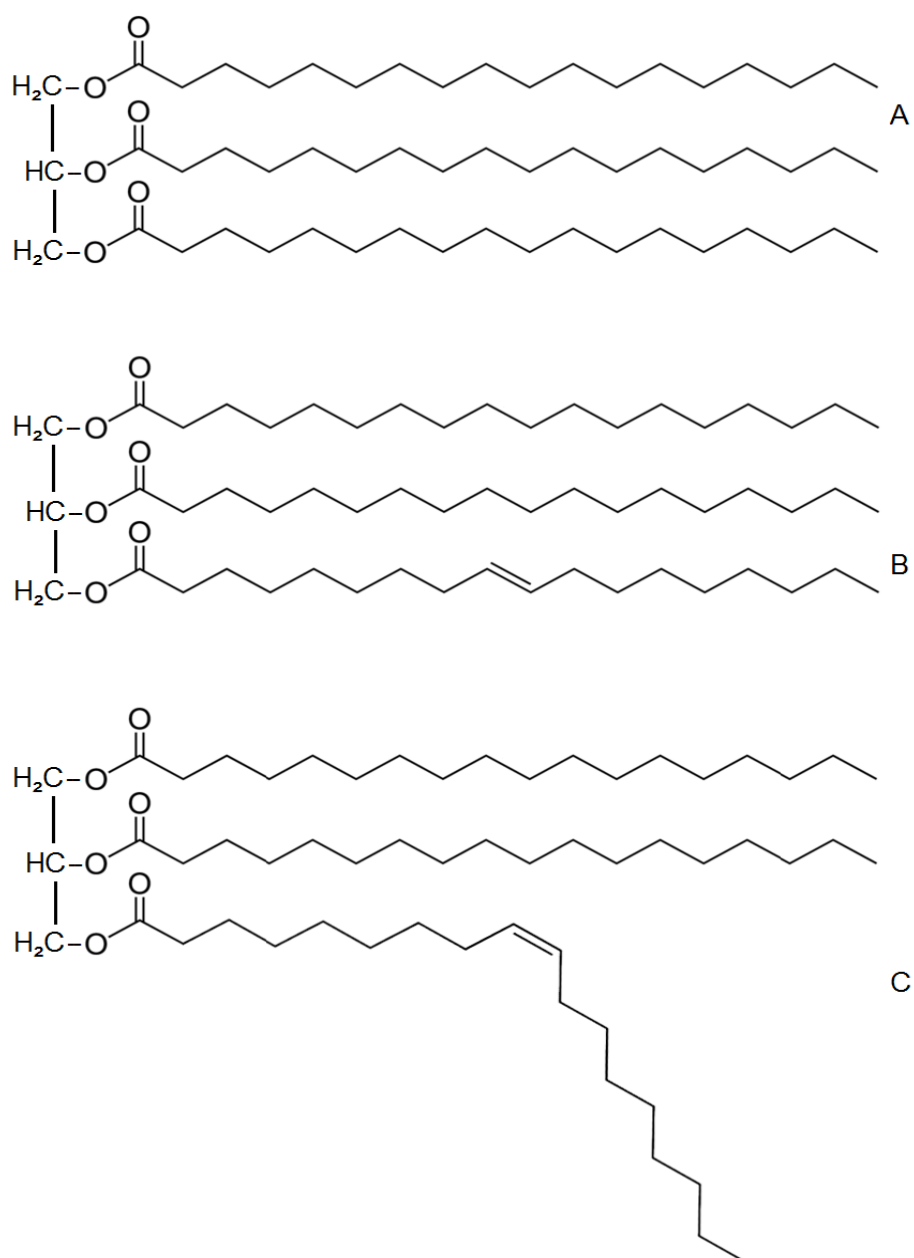


Figura 5 – Triacilgliceróis com ácidos graxos esteárico (A, saturado), eláídico (B, insaturados *trans*) e oleico (C, insaturados *cis*).

Tabela 1 – Alguns ácidos graxos comuns na natureza e seus pontos de fusão.

Nome oficial	Nome usual	Símbolo	PF (°C)
butanoico	butírico	C4:0	-5,3
hexanoico	caproico	C6:0	-3,2
octanoico	caprílico	C8:0	16,5
decanoico	cáprico	C10:0	31,6
dodecanoico	láurico	C12:0	44,8
tetradecanoico	mirístico	C14:0	54,4
hexadecanoico	palmítico	C16:0	62,9
octadecanoico	esteárico	C18:0	70,1
eicosanoico	araquídico	C20:0	76,1
docosanoico	beênico	C22:0	80,0
cis-hexadec-9-enoico	palmitoleico	C16:1(9)	0
cis-octadec-9-enoico	oleico	C18:1(9)	16,3
cis,cis-9,12-octadecadienoico	linoleico	C18:2(9,12)	5,0

Fonte: MORETOE, FETT R., 1998.

2.4 Não-Aciligliceróis nos Óleos e Gorduras

Pequenas quantidades de componentes não-aciligliceróis podem ser encontradas nos óleos e gorduras, totalizando até 5% de seu peso. A presença de alguns deles, mesmo que em nível traço, podem alterar certas características dos óleos ou gorduras, como odor, sabor ou cor. Entretanto, durante o processo de refino, esses componentes podem ser eliminados ou reduzidos. Estes constituintes podem ser reunidos em alguns grupos principais, os quais são descritos a seguir.

2.4.1 Não-Aciligliceróis de Maior Ocorrência

Os principais componentes dessa classe são os fosfatídeos. Sua estrutura é caracterizada pela presença de um poliálcool, geralmente glicerol, esterificado com ácidos graxos e um grupo fosfato, o qual pode estar ligado à colina (fosfatidilcolina ou lecitina) ou à etanolamina (fosfatidiletanolamina) (Figura 6).

A presença dessas substâncias nos óleos ou gorduras é indesejável, pois elas podem formar precipitados durante a estocagem e contribuem para a proliferação de microrganismos.

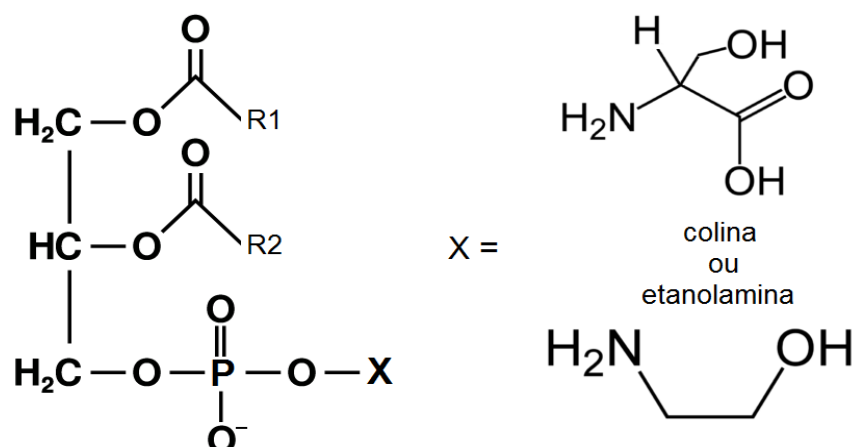


Figura 6 – Fosfatídeos normalmente encontrados em óleos e gorduras. R1 e R2 são ácidos graxos.

O teor de fosfatídeos em alguns óleos vegetais brutos é apresentado na Tabela 2. Alguns derivados fosfatídeos têm grande valor comercial, como a lecitina obtida do óleo de soja.

Tabela 2 – Teor aproximado de fosfatídeos em alguns óleos vegetais.

Óleo	Teor de fosfatídeos (%)
soja	1,8
milho	1,5
arroz	0,5
amendoim	0,4
canola	0,1

Fonte: MORETOE, FETT R., 1998.

2.4.2 Não-Aciligliceróis de Menor Ocorrência

Alguns componentes não-aciligliceróis são incolores, inodoros, insípidos e quimicamente inertes, não contribuindo para alterações organolépticas dos óleos ou gorduras, como os esteróis, as ceras e os hidrocarbonetos incolores.

As ceras são ésteres de álcoois graxos (álcoois de cadeia longa) com ácidos graxos (Figura 7-A). Apesar do conteúdo de cera nos óleos ser baixo e de influenciarem pouco as suas características, alguns óleos vegetais, como de milho e de soja, podem ter quantidade de cera (0,005%) capaz de turvá-los em temperaturas mais baixas.

Os hidrocarbonetos incolores são de cadeia longa e podem apresentar insaturações. Entre eles, o de maior ocorrência é o esqualeno (Figura 7-B). Esses compostos estão presentes em pequenas quantidades. O conteúdo de esqualeno em alguns óleos comestíveis é apresentado na Tabela 3.

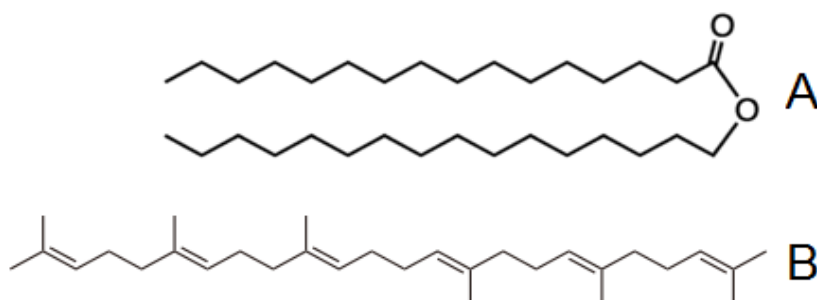


Figura 7 – Não acilgliceróis de menor ocorrência em óleos e gorduras. Palmitato de cetila (A) esqualeno (B).

Tabela 3 – Teor aproximado de esqualeno em alguns óleos vegetais.

Óleo	Teor de esqualeno mg/100g
oliva	380
milho	30
amendoim	30
canola	25
soja	12

Fonte: MORETOE, FETTR., 1998.

Os esteróis são álcoois de estrutura complexa com elevado ponto de fusão. O colesterol (Figura 8-A) é o principal esterol de origem animal. Já os esteróis de origem vegetal são denominados de fitosteróis. Os de maior importância são sitosterol, campesterol e estigmasterol (Figura 8).

É comum encontrar textos relacionando colesterol e algumas doenças cardiovasculares. Entretanto, o colesterol é encontrado naturalmente nos organismos animais (inclusive no humano) e desempenha funções essenciais, como formação de membranas celulares e síntese de hormônios. Ele também pode ser ingerido através de alimentos de origem animal, mas o seu nível em um organismo sadio será sempre controlado. O colesterol não é hidrossolúvel, e para ser transportado pelo sangue ele se liga a lipoproteínas (complexos de lipídios e proteínas), que são hidrossolúveis. Dois tipos importantes de lipoproteínas são as de baixa densidade

(LDL – low-density lipoprotein) e de alta densidade (HDL – high-density lipoprotein). As LDL, que contêm mais lipídios que proteínas, transportam colesterol do fígado até os tecidos, e as HDL, mais ricas proteínas que lipídios, transportam colesterol dos tecidos até o fígado, contribuindo assim para o equilíbrio dos níveis de colesterol no organismo. Ocorre que alguns estudos têm relatado que a ingestão de certas quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados *trans*, por algum motivo, contribui para a elevação nos níveis de LDL. Esse aumento de LDL leva à formação de ateromas, que são lesões nas paredes dos vasos sanguíneos com formação de placas pela deposição de LDL. Os ateromas então vão obstruindo as artérias e levando às doenças cardiovasculares. Portanto, o problema não está simplesmente ligado a um aumento nos níveis de colesterol, mas importantemente aos níveis da lipoproteína LDL.

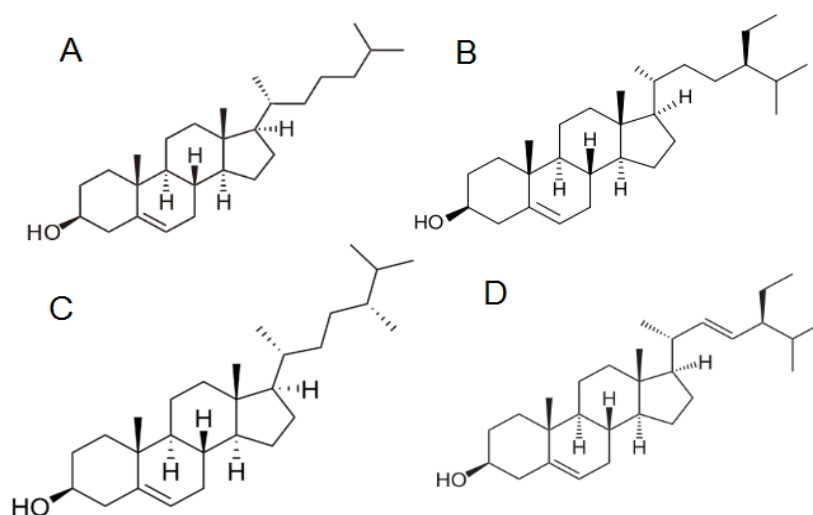


Figura 8 – Esteróis de ocorrência em óleo e gorduras. Colesterol (A), sitosterol (B), campesterol (C) e estigmasterol (D).

2.4.3 Não-Acilgliceróis Responsáveis pela Aparência

Essas substâncias são pigmentos naturais responsáveis por conferir coloração aos óleos ou gorduras, principalmente a esverdeada como no azeite de oliva devido à presença de clorofila, ou a amarela avermelhada como no azeite de dendê devido ao β -caroteno. O azeite de dendê é o óleo vegetal que apresenta um dos mais altos teores de carotenoides, que varia de 0,05 a 0,2 %.

2.4.4 Não-Acilgliceróis Responsáveis pelo Sabor

Diferentes cetonas, aldeídos e álcoois são responsáveis pelo sabor em óleos e gorduras. Geralmente os compostos naturais conferem sabores mais agradáveis do que aqueles gerados por reações químicas de degradação (como a oxidação), cujos produtos geram gostos e odores indesejáveis no produto. Grande parte desses constituintes pode ser removida através de processos especiais como será apresentado mais adiante.

2.4.5 Não-Acilgliceróis Estabilizantes

A estabilidade dos óleos e gorduras em relação à oxidação está relacionada com o grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem os seus acilgliceróis: de forma geral, quanto mais saturado (menos duplas ligações), maior a estabilidade. Entretanto, mesmo com um maior grau de insaturação em relação às gorduras animais, os óleos vegetais apresentam boa resistência aos processos oxidativos. Este fato se deve à presença de antioxidantes naturalmente presentes nas fontes vegetais, entre os quais se destacam os tocoferóis, que fazem parte da classe vitamina E (Figura 9).

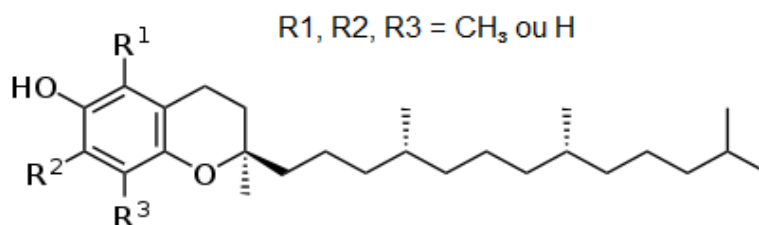


Figura 9 – Estrutura química geral dos tocoferóis.

2.4.6 Não-Acilgliceróis Nutricionalmente Importantes

As vitaminas lipossolúveis A, D, E e K são facilmente encontradas em óleos e gorduras. Processos de degradação dos óleos e gorduras como a oxidação, podem afetar a composição nutricional além das características organolépticas.

2.5 Processos de Degradação dos Óleos e Gorduras

Durante o seu processamento, estocagem ou uso, os óleos e gorduras podem sofrer alterações em sua estrutura glicerídica, que podem ser causadas pelo seu contato com agentes externos: a água, que leva a alterações hidrolíticas; o oxigênio atmosférico, que leva a alterações oxidativas; e a temperatura, que provoca alterações como a isomerização. As principais consequências da deterioração são alterações indesejáveis de gosto e aroma, conhecidas genericamente como ranço.

2.5.1 Degradação por Hidrólise

Também chamada de rancidez hidrolítica, este processo ocorre devido à hidrólise dos acilgliceróis liberando os ácidos graxos, os quais passarão para a forma livre, ou seja, não ligados ao glicerol (Figura 10). A formação dos ácidos graxos livres pode-se dar por ação enzimática das lipases provenientes das sementes das oleaginosas que deram origem ao óleo, ou pela presença de microrganismos.

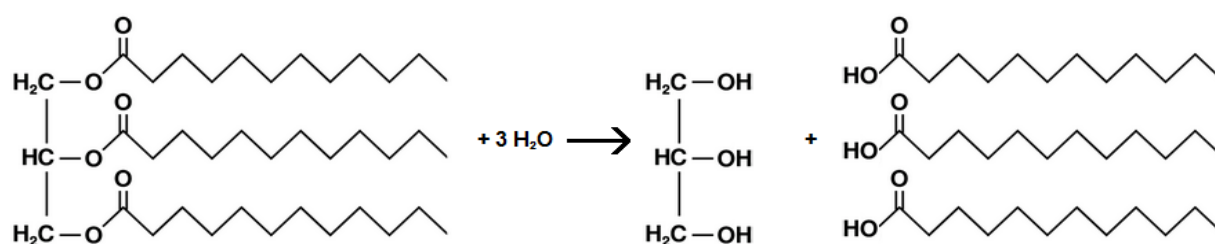


Figura 10 – Esquema da reação de rancidez hidrolítica dos acilgliceróis.

2.5.2 Degradação por Oxidação

Este processo é comumente conhecido por rancidez oxidativa. A reação de oxidação é iniciada pela formação de peróxidos e hidroperóxidos (organolepticamente imperceptíveis), os quais, através uma série de reações secundárias, levará à produção de compostos voláteis como álcoois, cetonas e aldeídos responsáveis pelos gostos e odores indesejáveis. A formação dos peróxidos e hidroperóxidos pode ocorrer basicamente por três mecanismos: radicais livres, foto-oxidação e ação enzimática pelas lipooxidasas.

Mecanismo Via Radicais Livres

Um esquema geral para este processo é mostrado na Figura 11. O primeiro passo é a iniciação, onde os radicais (espécies com elétrons de valência desemparelhados, sendo altamente reativos) são formados a partir de ácidos graxos. Acredita-se que o processo se inicia pela reação de um grupo acila insaturado com oxigênio atmosférico, dando origem a um radical livre ($R\cdot$). Essa reação é termodinamicamente desfavorável (possui energia de ativação elevada) e necessita de um catalisador para evoluir. Neste caso, os catalisadores podem ser íons metálicos eventualmente presentes no óleo, principalmente os derivados de Fe, Cu e Cr. A iniciação também pode ser catalisada por ação da luz (foto-oxidação). Após a iniciação, o processo segue por uma etapa de reação em cadeia (propagação), onde o radical livre gerado se liga ao oxigênio atmosférico formando o radical peróxido ($ROO\cdot$), que por sua vez pode dar origem a um hidroperóxido ($ROOH$). Estes peróxidos e hidroperóxidos formados é que irão se decompor e dar origem a álcoois, cetonas e aldeídos causadores do ranço. Quando os radicais livres combinam entre si, formam moléculas mais estáveis, inibindo a propagação e dando lugar à terminação do processo. As reações de iniciação ocorrem mais lentamente em comparação com as reações de propagação. Assim, diz-se que as reações de oxidação por radicais livres apresentam um período de indução, que é o período de iniciação durante o qual pouca mudança ocorre nos ácidos graxos. Após o término do período de indução, a deterioração oxidativa ocorre mais rapidamente durante a etapa de propagação.

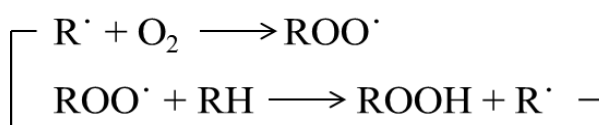
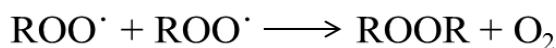
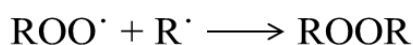
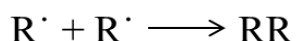
Iniciação:**Propagação:****Terminação:**

Figura 11 – Esquema da reação de oxidação de ácidos graxos via radicais livres. RH = radical ácido graxo do acilglicerol.

Mecanismo Via Foto-Oxidação

Uma rota alternativa ao mecanismo de radicais livres é a formação de hidroperóxidos através da foto-oxidação (Figura 12). Nesse caso, a excitação do oxigênio ocorre na presença de luz e de um sensibilizante, que pode ser pigmentos vegetais como a clorofila, ou animais como a riboflavina (vitamina B2). O processo se inicia com a excitação do sensibilizante pela luz. A interação do sensibilizante excitado com o oxigênio, o leva do estado fundamental oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), onde os dois elétrons de maior energia têm rotações paralelas e se encontram em orbitais distintos, para o estado excitado oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), onde os dois elétrons de maior energia têm rotações opostas e se encontram em um mesmo orbital (ou em dois orbitais distintos). Ocorre que este oxigênio

singlete é mais eletrofílico que o triplete e por isso é consideravelmente mais reativo com zonas de densidade eletrônica alta, como ligações C=C presentes nos ácidos graxos insaturados. Dessa reação com as regiões de insaturação são então gerados os hidroperóxidos, dos quais originam os produtos de degradação característicos do ranço, como álcoois, aldeídos e cetonas. Ao contrário do mecanismo de radicais livres, na foto-oxidação não há um período de indução.

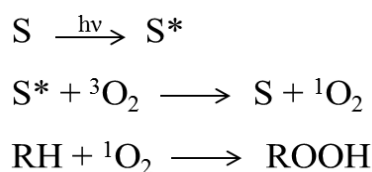


Figura 12 – Esquema da reação de foto-oxidação de ácidos graxos. RH = radical ácido graxo do acilglicerol.

Mecanismo Via Oxidação Enzimática

As lipoxigenases (metaloproteínas com Fe(II) no centro ativo) são enzimas capazes de catalisar a adição do oxigênio molecular ao sistema *cis, cis, 1,4* - pentadieno dos ácidos graxos poli-insaturados, formando hidroperóxidos dos ácidos graxos correspondentes. O processo (Figura 13) se inicia com a oxidação do Fe(II) a Fe(III), que ocorre através da incorporação de oxigênio ao pentadieno, formando um complexo enzima/peroxo-pentadieno conjugado. Para que isso ocorra é preciso a liberação de um átomo de hidrogênio do sistema pentadieno. A fixação de hidrogênio ao peróxido libera o produto hidroperóxido e a enzima com o Fe(III). Agora, o Fe(III) pode reduzir novamente a Fe(II) através da retirada de hidrogênio de um novo sistema pentadieno, iniciando assim uma reação em cadeia.

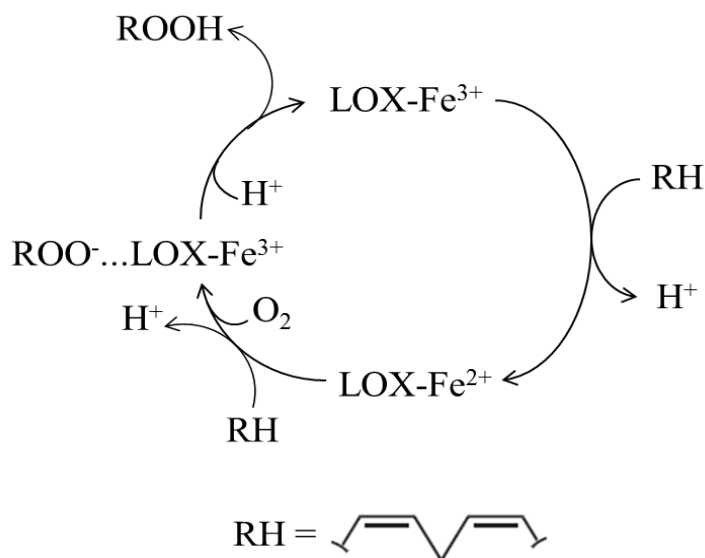


Figura 13 – Esquema da reação de oxidação enzimática de ácidos graxos.

Decomposição dos Hidroperóxidos

Os radicais alcoxil formados pela decomposição de hidroperóxidos podem se decompor para liberar cetonas, álcoois ou aldeídos (Figura 14). É importante ressaltar que estes compostos não estão mais ligados à estrutura do glicerol no acilglicerol. Os aldeídos voláteis são particularmente importantes como contribuintes para o aroma dos óleos oxidados. O hexanal, que normalmente é formado em quantidades relativamente grandes, é comumente monitorado para avaliar a formação de produtos secundários da oxidação durante a oxidação lipídica.

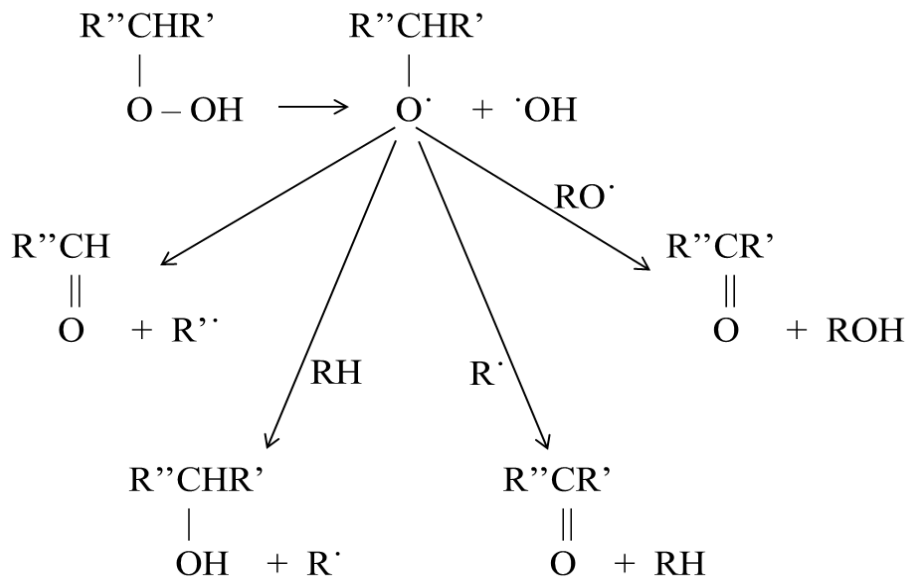


Figura 14 – Formação de produtos secundários pela decomposição dos hidroperóxidos em óleos e gorduras.

2.5.3 Degradação por Ação da Temperatura

O aquecimento dos óleos e gorduras (como no processo de fritura), sobretudo na presença de oxigênio, também pode ocasionar alterações químicas que levarão á alterações físicas, como o aumento da viscosidade. As reações envolvidas nesse processo são caracterizadas pela formação de polímeros a partir dos ácidos graxos. A polimerização térmica ocorre via duplas ligações e forma produtos mais saturados, podendo ainda ter uma estrutura cíclica. As reações de polimerização são do tipo radiculares. Os radicais alílicos são formados pela remoção de um hidrogênio do carbono metilênico adjacente à dupla ligação (Figura 15).

Outra reação indesejável que ocorre quando o óleo é aquecido a altas temperaturas leva à formação de acroleína, um composto muito volátil de considerável toxicidade, que pode causar desde irritações nos olhos e mucosas, até efeitos carcinogênicos. Devido à alta volatilidade desse composto, as maiores quantidades de acroleína são encontradas na atmosfera sobre o óleo que está sendo usado na fritura. Um esquema para a formação da acroleína a partir de um acilglicerol é apresentado na Figura 16. A formação pode ocorrer via desidratação do glicerol ou por fissão homolítica via radical livre.

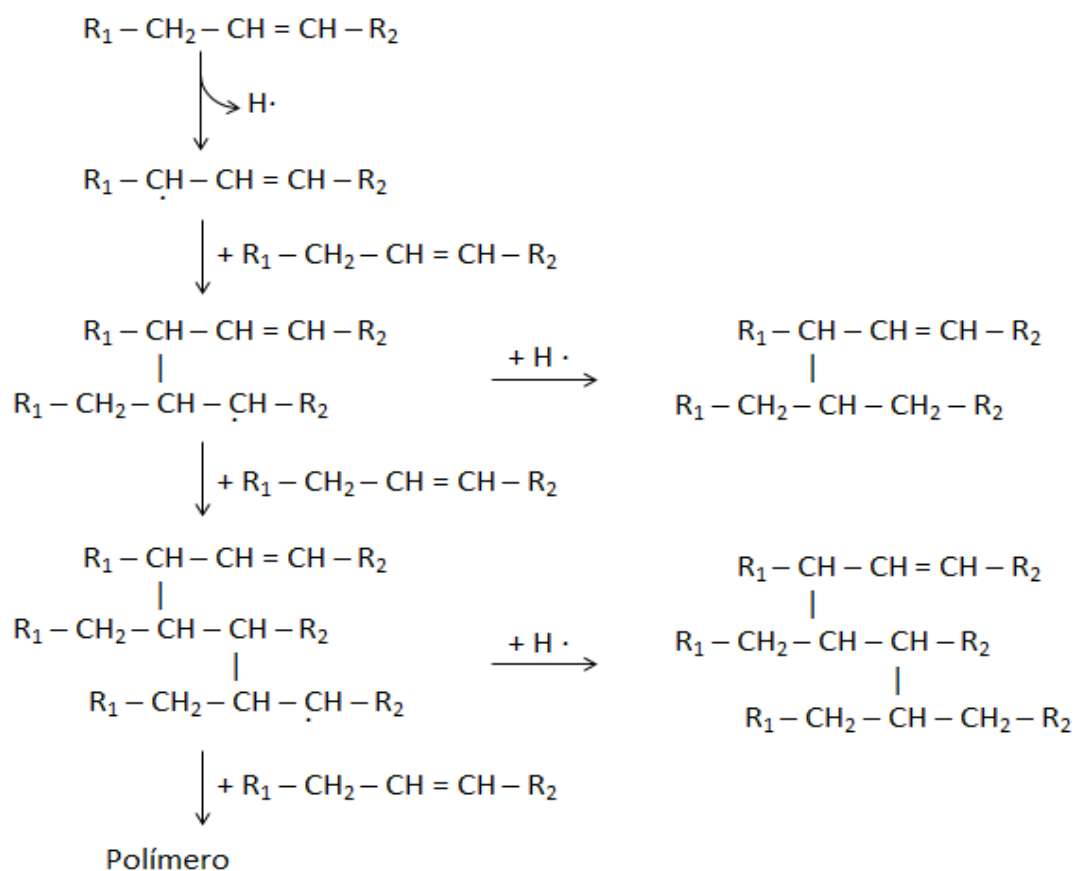


Figura 15 – Formação de polímeros a partir de ácidos graxos insaturados.

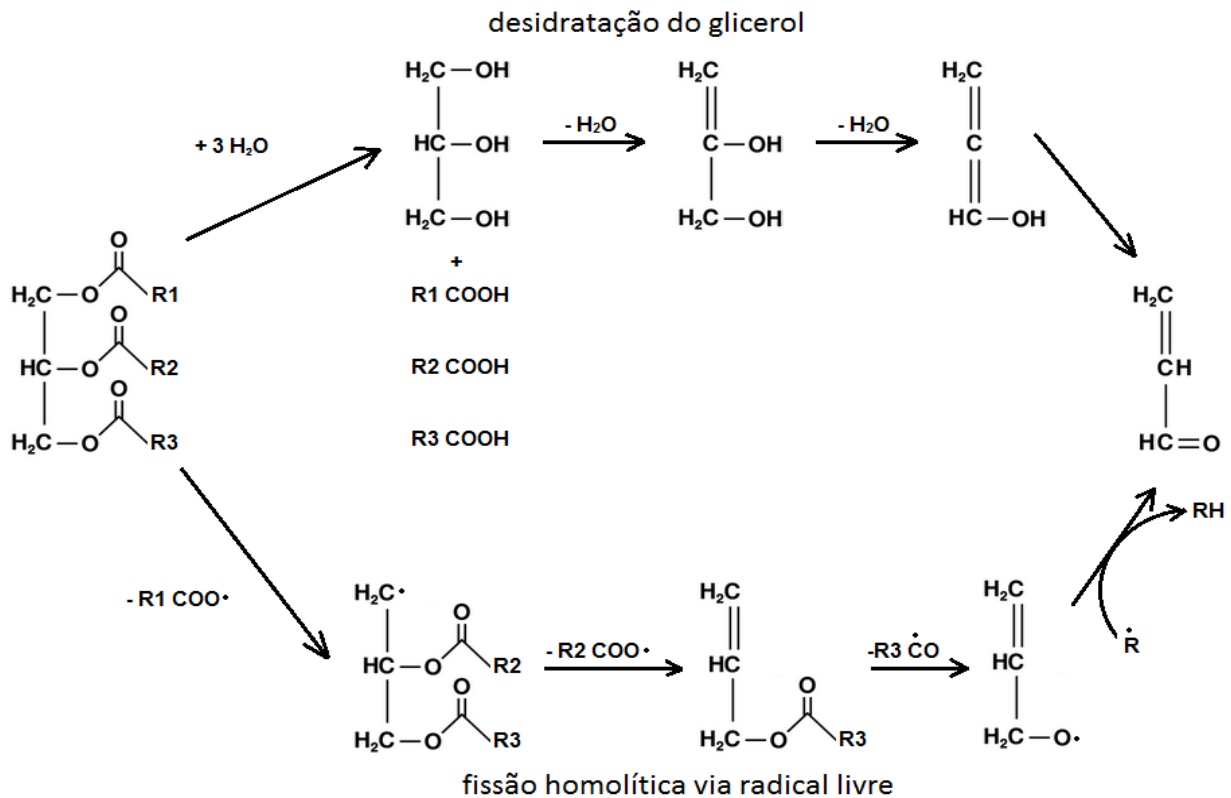


Figura 16 – Esquema para a formação de acroleína a partir de um acilglicerol.

3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Os processos de extração têm como objetivo separar o óleo ou a gordura da matéria bruta de sua fonte, obtendo um produto isento de impurezas o quanto possível. Diversas fontes vegetais e animais podem ser usadas para a obtenção dos respectivos óleos ou gorduras.

3.1 Matérias Primas Fontes de Óleos e Gorduras

A fonte de gordura animal mais comum são os suínos, mas as gorduras extraídas de bovinos, ovinos e aves (principalmente galináceas) também são usadas para fins comestíveis. Um tipo de gordura animal muito consumido é a gordura do leite, que é extraída e processada por processos especiais que se diferem dos métodos clássicos empregados para as gorduras dos tecidos adiposos animais, gerando um produto conhecido como manteiga. As gorduras animais são às vezes consumidas diretamente (como a manteiga do leite), mas frequentemente elas são utilizadas

como ingredientes em formulações e na fritura de alimentos. Os depósitos de gordura em animais incluem a gordura subcutânea (localizada sob a pele) e gordura intermuscular (localizado entre os músculos). Quantidades apreciáveis de gordura também são encontradas na cavidade abdominal e outros locais internos. A distribuição da gordura no corpo do animal pode variar com a espécie, raça, clima e dieta, entre outros. Tipicamente as gorduras animais têm a predominância de ácidos graxos com 16 ou 18 carbonos, sendo a maior parte saturada (Tabela 4). Também é encontrada alguma quantidade de ácidos graxos mono e di insaturados com uma considerável proporção de isômeros *trans*. Além das gorduras animais mencionadas anteriormente, o óleo de peixe é reconhecido como alimento e tem sido cada vez mais consumido. Quimicamente o óleo de peixe difere das gorduras animais principalmente devido ao alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, especialmente os do tipo ω -3 (Tabela 4), aos quais têm sido atribuídas propriedades preventivas contra algumas doenças como câncer, depressão, problemas cardiovasculares, doenças de Alzheimer e Parkinson, entre outras. O óleo de peixe é normalmente usado como um aditivo em alimentos e suplementos alimentares.

Tabela 4 – Composição típica (%) dos ácidos graxos de algumas gorduras e óleos animais.

Fonte	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	Outros
bovina	4	24	5	19	43	1	4
ovina	2	21	2	25	35	3	12
suína	2	26	5	11	44	11	1
galinácea	1	22	6	7	40	20	4
pescado	9	17	12	3	11	1	47*

*EPA= 15, DHA=9.

Fonte: O'BRIEN, R., 2009; GUNSTONE F., 2008.

A maior parte dos óleos vegetais é extraída das sementes de plantas de clima temperado. Os de maior interesse são os óleos de soja, canola, milho, amendoim e girassol. Os óleos também podem ser extraídos da polpa de frutos, sendo comumente referidos como azeites. Os mais comuns são os azeites de oliva e dendê. Gorduras também podem ser extraídas de sementes, como a gordura de cacau. Tipicamente os óleos vegetais apresentam altos teores de ácidos graxos mono e di insaturados (Tabela 5) predominantemente com 16 ou 18 carbonos. Ao

contrário dos óleos e gorduras animais, os de origem vegetal normalmente não contêm ácidos graxos insaturados com configuração *trans*. As aplicações dos óleos vegetais incluem seu uso como meio de fritura e como matéria-prima para fabricação de produtos sólidos como margarinas e cremes vegetais. Alguns deles também são ingeridos diretamente, especialmente adicionados a saladas ou outras preparações.

Tabela 5 – Composição típica (%) dos ácidos graxos de alguns óleos e gorduras vegetais.

Fonte	% de óleo	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
milho	3-6	13	3	30	52	1	1
oliva	15-35	10	2	78	7	1	2
cacau	18-22	26	34	35	-	-	5
girassol	35-45	6	5	20	60	-	9
soja	18-20	11	4	22	53	-	10
coco	65-68	9	2	7	2	-	80*
dendê	45-50	44	4	39	11	-	2

*C8:0=8, C10:0=7, C12:0=48, C14:0=16

Fonte: O'BRIEN, R., 2009; GUNSTONE, F., 2008.

3.2 Extração de Óleos ou Gorduras Animais

Os tecidos adiposos separados durante o abate dos animais consistem de gordura depositada em uma matriz de tecido conjuntivo que contém proteínas e água. O processo usado para separar a gordura dos outros componentes baseia-se na fusão da gordura e sua remoção da matriz. O processo pode ser realizado com ausência ou presença de água/vapor.

No processo que utiliza água, ela é adicionada à matéria-prima e aquecida até o seu ponto de ebulição. No processo a vapor, ele é adicionado diretamente sobre o material e a pressão é mantida no sistema. O equipamento típico usado é um recipiente cilíndrico em aço. O recipiente é preenchido com o material graxo e fechado. Água/vapor é injetado até que temperatura e pressão de processo sejam atingidas. Após o cozimento, a gordura se separa dos sólidos e sobrenada no topo do recipiente. A pressão é então liberada e a gordura é retirada e separada por decantação, filtração ou centrifugação.

No processo a seco, os tecidos gordurosos são aquecidos entre 120 e 140 °C em um recipiente cilíndrico em aço, geralmente horizontal e equipado com sistema de agitação. Depois de 4 a 5 horas, a gordura é liberada da parte sólida. O material

é prensado ou filtrado para separação da gordura. Este processo pode ser realizado a pressão atmosférica, a vácuo ou a pressão elevada, sendo a extração à pressão atmosférica mais comum.

3.3 Pré-Tratamentos de Matérias-Primas Vegetais

A extração dos óleos vegetais requerem processos mais avançados em relação à extração animal, uma vez que as sementes oleaginosas possuem grande quantidade de material sólido associado com óleo, o que dificulta a sua separação. Assim algumas etapas de pré-processamento anteriores ao processo de extração contribuem para um maior rendimento e para a obtenção de um produto final de melhor qualidade. Esses cuidados vão desde o armazenamento até tratamentos físicos na matéria-prima.

3.3.1 Pré-Limpeza e Armazenamento

A matéria-prima recebida dos campos de produção pode apresentar um alto teor de umidade e conter certa quantidade de grãos avariados e de outros materiais estranhos, como folhas, galhos, areia e materiais metálicos. Portanto, antes do armazenamento, o material recebido deve passar por uma pré-limpeza, que pode ser feita através de peneiras vibratórias e eletroímãs. O esquema de uma máquina limpadora de grãos baseada em peneiras vibratórias é apresentado na Figura 17. Nesse tipo de equipamento, o material mais leve, como folhas e palha, é removido através de uma corrente de ar que passa através dos grãos. As outras partículas são separadas com base no tamanho e peso através uma série de peneiras vibratórias.

As condições de armazenamento refletem diretamente no rendimento e qualidade do óleo extraído. As reações químicas envolvidas no processo de respiração celular dos grãos são influenciadas pela umidade e pela temperatura. Um aumento da umidade e da temperatura acelera esse processo, que causa a deterioração do material. Além disso, umidade e temperatura altas são favoráveis ao desenvolvimento de fungos e bactérias, que também levam à deterioração dos grãos. Então é recomendável proceder à secagem dos grãos antes do armazenamento, o qual deve ser feito sob baixas umidade e temperatura.

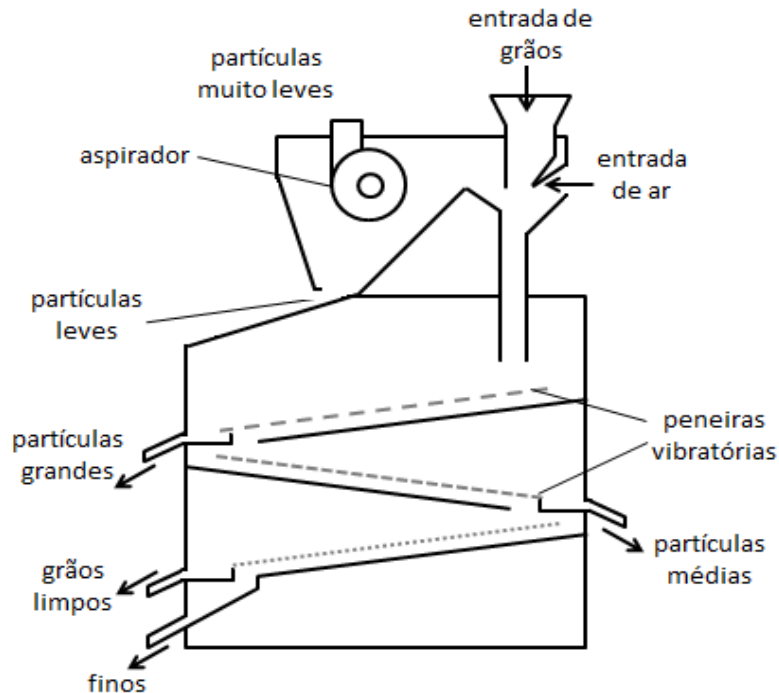


Figura 17 – Esquema de uma máquina limpadora de grãos baseada em peneiras vibratórias.

Quando os grãos são armazenados em más condições podem ocorrer algumas alterações indesejáveis na matéria-prima e no óleo extraído. Um aumento de temperatura dos grãos pode ser observado devido ao aumento de sua taxa respiratória. Este aumento de temperatura pode levar até à carbonização dos grãos. Um aumento da acidez do óleo devido à hidrólise dos acilgliceróis também pode ocorrer devido ao excesso de umidade. Alguns óleos podem apresentar escurecimento devido à formação de compostos de coloração escura. Também podem ser formados compostos que alteram o gosto e aroma dos óleos.

3.3.2 Descascamento

A quase totalidade do óleo se encontra na polpa do grão. Assim, a eliminação da casca expõe a polpa e evita a absorção de óleo em sua superfície durante a trituração do grão. Além disso, o descascamento diminui o volume de matéria-prima no extrator. Vários modelos de descascadores estão disponíveis. Na Figura 18 é apresentado o esquema de um descascador, onde os grãos são descascados através da sua passagem por rolos giratórios, que através de sua superfície emborrachada, força a remoção da casca. As cascas são então separadas por insuflação de ar.

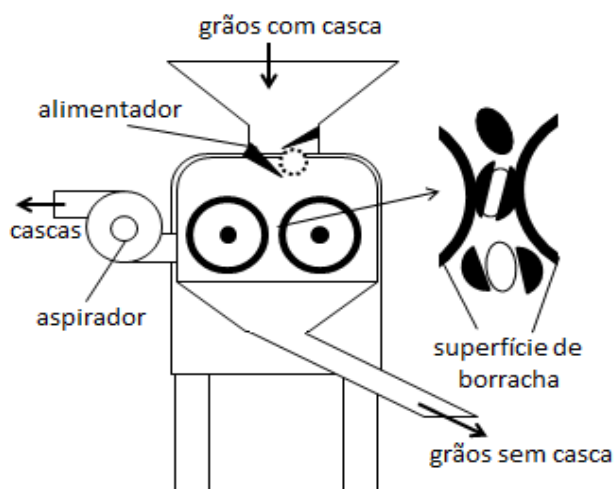


Figura 18 – Esquema de um descascador baseado em rolos paralelos com superfície emborrachada.

3.3.3 Trituração e Laminação

A extração do óleo será facilitada se os grãos estiverem fragmentados em partículas pequenas, com exceção para as sementes muito pequenas, para as quais não se justifica sequer o descascamento. Para o caso de extração por solvente é interessante ainda laminar as partículas, diminuindo a distância em que o solvente irá percorrer por difusão para remover o óleo. A trituração e a laminação devem ser feitas o mais rápido possível, pois a desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares (lipase e peroxidase), que através de processos degradativos, causarão efeitos indesejáveis sobre a qualidade do óleo. Normalmente a trituração e laminação dos grãos são feitas em equipamentos constituídos de rolos giratórios dispostos paralelamente (Figura 18).

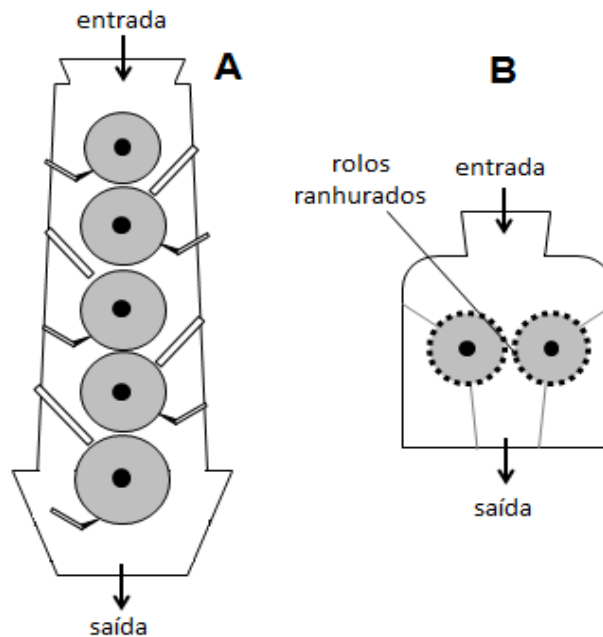


Figura 19 – Esquema de um laminador (A) e quebrador de grãos (B) baseados em rolos giratórios.

3.3.4 Cozimento

Em alguns casos, o processo de extração do óleo pode ser ainda melhorado através de tratamento térmico. O processo de cozimento visa o rompimento das paredes das células vegetais para facilitar a saída do óleo. Os efeitos conseguidos com este tipo de tratamento são: diminuição da viscosidade do óleo e de sua tensão superficial, facilitando a aglomeração de suas gotículas e subsequente extração; coagulação e desnaturação da fração proteica; inativação das enzimas lipolíticas prevenindo a formação de ácidos graxos livres; aumento da permeabilidade das membranas celulares facilitando a saída do óleo; e diminuição da afinidade do óleo com as partículas sólidas do grão.

O cozimento é realizado em um equipamento constituído de bandejas sobrepostas munidas de um agitador suportado por eixo vertical (Figura 20). O aquecimento pode ser feito indiretamente ao equipamento, que é encamisado, ou diretamente através da introdução de vapor, que também umedece o material e facilita a saída de óleo.

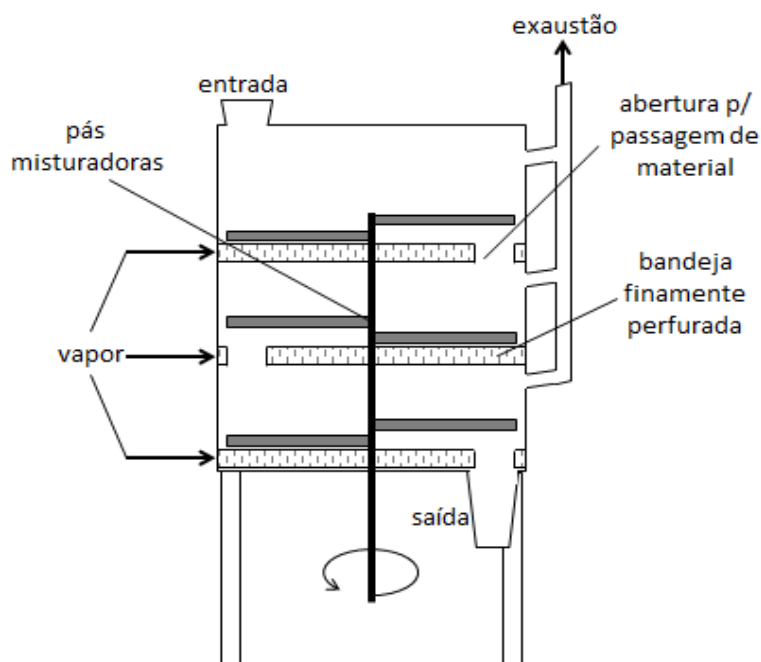


Figura 20 – Cozinhador de grãos com bandejas sobrepostas munido de sistema para exatuação de vapores formados durante a cocção.

3.4 Extração de Óleos ou Gorduras Vegetais

A extração do óleo dos grãos pode ser feita por dois processos: prensagem ou extração com solvente. Geralmente uma combinação dos dois processos é realizada a fim de aumentar o rendimento do processo. Nesse caso, a torta (parte sólida separada do óleo) que deixa a prensa da extração é submetida à ação de um solvente, que extrai praticamente todo óleo residual da torta. O óleo separado do solvente é misturado ao óleo obtido por prensagem e então filtrado para eliminação de eventuais impurezas sólidas.

A extração por solvente pode recuperar até 95% do óleo, resultado extremamente favorável, comparado com os 80% a 90% que seriam obtidos via prensagem.

3.4.1 Extração por Prensagem Hidráulica

Esse processo utiliza um sistema de presa hidráulica (Figura 21) para realizar a extração do óleo. O material é colocado na prensa envolvido em um tecido resistente. A pressão é aplicada forçando a parte líquida (óleo) passar através dos orifícios do tecido que contém a matéria-prima. A pressão é aplicada

lentamente no início, pois o óleo está em alto teor na matéria-prima e é mais facilmente removido. Na medida em que o óleo é extraído, a pressão é aumentada para permitir uma extração mais profunda. A drenagem do óleo é feita por uma saída na parte inferior do equipamento.

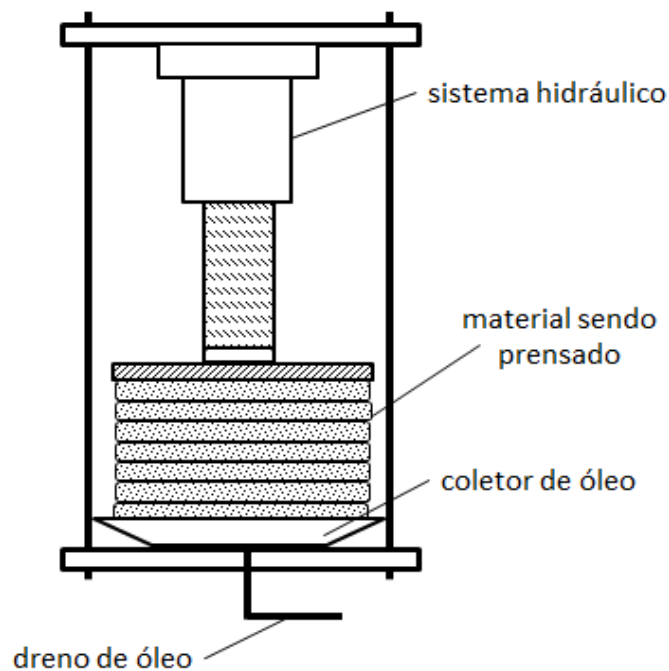


Figura 21 – Sistema de prensa hidráulica para extração de óleos vegetais.

Este é o processo comumente usado para obtenção do azeite de oliva. O azeite de oliva comercialmente conhecido como extra virgem é obtido da primeira fase de prensagem, a frio. Tem aroma e sabor mais apurado e baixo índice de acidez (para definição de índice de acidez, ver Capítulo 6). O azeite de oliva conhecido como virgem é obtido por prensagem adicional, após a primeira prensagem que deu origem ao extra virgem, ainda a frio. Já o produto conhecido simplesmente como azeite de oliva puro ou refinado é extraído quimicamente com solventes, em alta temperatura, a partir da torta resultante das primeiras prensagens a frio. Possui índice de acidez superior aos azeites obtidos por prensagem a frio. Para fins comestíveis ele é vendido misturado a outros óleos, como o de soja.

3.4.2 Extração por Prensagem Mecânica Contínua

A extração mecânica é realizada basicamente por um prensa contínua tipo “Expeller” (Figura 22). A prensa consiste de um cesto com orifícios cujo tamanho varia de acordo com a semente a ser processada. Esse cesto permite a saída do óleo e funciona como um filtro para as partículas da torta. Dentro desse cesto gira um eixo helicoidal que comprime o material. A pressão é regulada por um espaço anular localizado próximo ao final do eixo, por onde sai a torta. Após a prensagem, o teor de óleo na torta ainda é de cerca de 5%.

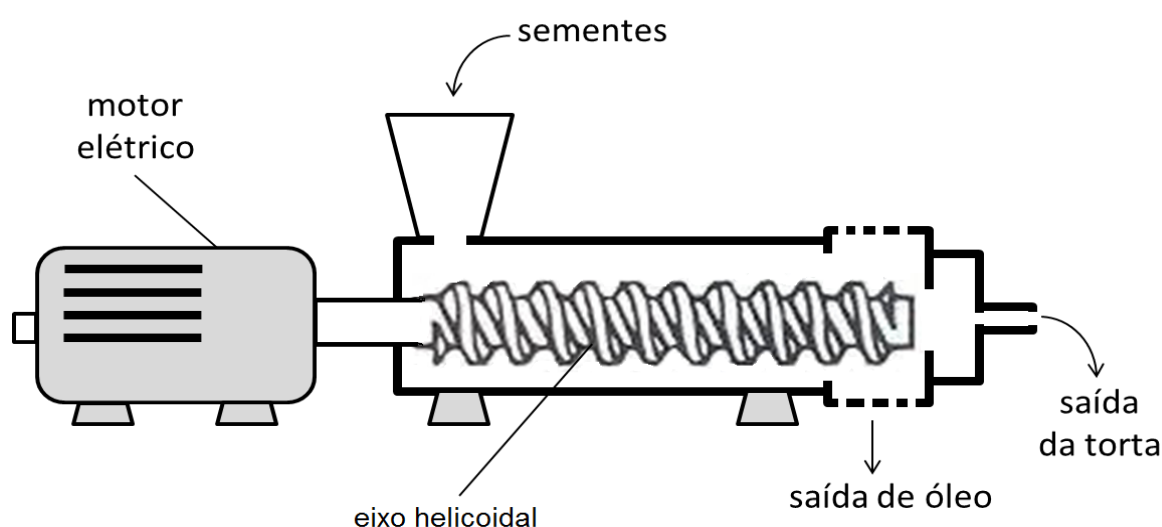


Figura 22 – Sistema de prensa tipo “Expeller” para extração de óleos vegetais.

3.4.3 Extração com Solvente

Nesse processo, o óleo é extraído por meio de um solvente orgânico, normalmente o hexano. A escolha desse solvente se deve principalmente devido a sua facilidade para dissolver o óleo sem agir sobre outros componentes dos grãos, além da sua imiscibilidade em água. Entretanto é altamente inflamável e apresenta custo relativamente alto. Alternativas pouco usuais como o etanol parecem oferecer potencial como solvente extrator.

O óleo no material a ser processado está adsorvido sobre a superfície das partículas e contido nas células intactas. Assim, o processo de extração com solvente ocorre por dissolução do óleo adsorvido e por difusão através da parede celular.

Com isso, a velocidade de extração é rápida no início e decrescente durante o processo. O conteúdo de óleo na torta após este tipo de extração é de aproximadamente 0,5 %.

Atualmente a extração com solvente é realizada por processo contínuo. O equipamento (Figura 23) consta basicamente de células ou esteiras sobre a qual é depositada a matéria-prima. O solvente é aplicado sobre o material, ficando em contato até ser coletado por receptores de micela (óleo + solvente). As células ou esteiras permitem a saída do óleo, mas não das partículas da torta. Geralmente o material é lavado em contracorrente, ou seja, a massa mais rica em óleo é lavada com micela mais concentrada de óleo, e a massa mais próxima à saída (com menos óleo) é lavada com hexano puro. Este processo é comumente usado para obtenção do óleo de soja.

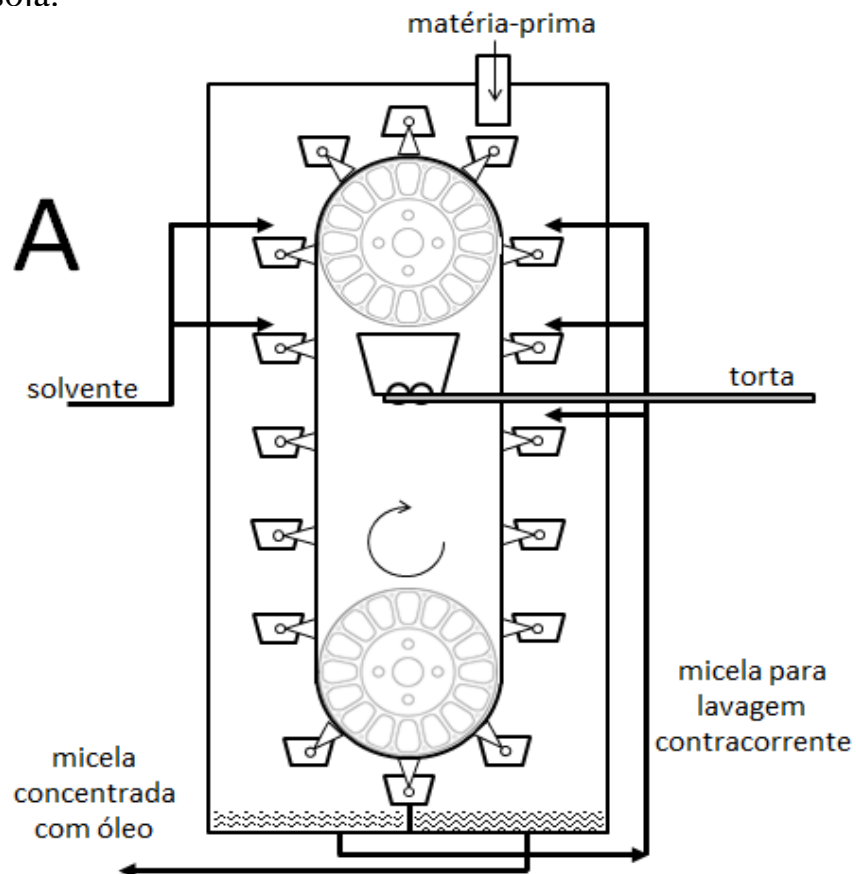


Figura 23 – Sistemas de extratores com solvente de óleos vegetais. Vertical com caçambas (A).

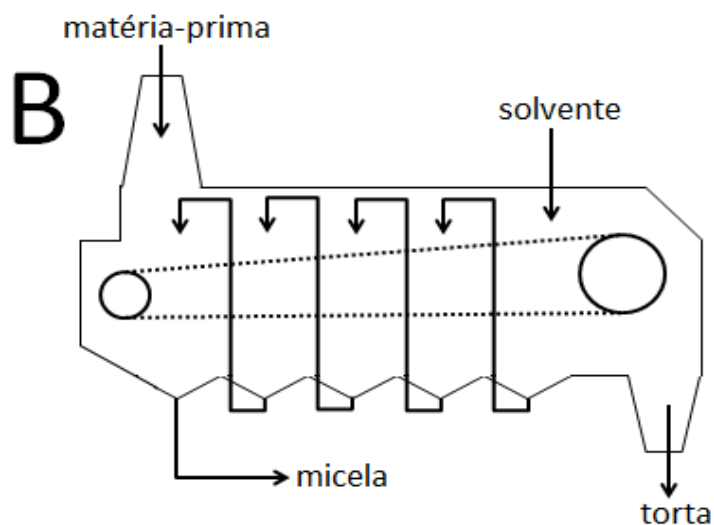


Figura 23 – Sistemas de extratores com solvente de óleos vegetais. Horizontal com esteira (B).

A micela que sai do extrator é filtrada para remoção de finos (partículas sólidas finamente divididas) e transferida para um destilador, que consegue remover cerca 95% do solvente. Complementarmente o óleo com solvente residual (cerca de 5%) passa por um evaporador com insuflação de vapor para completa separação.

A torta pode ser reaproveitada para fabricação de ração e outras finalidades. Para isso o solvente residual deve ser removido. Isso é conseguido através de tratamento térmico com vapor entre 85 a 115 °C por cerca de 1 hora. Este tratamento térmico tem também o objetivo de reduzir algumas substâncias tóxicas ou de sabor indesejável. O equipamento utilizado (dessolventizador) é equivalente ao cozinhador apresentado na Figura 20.

Finalmente o solvente utilizado é recuperado e reinserido no processo.

4 REFINO DE ÓLEOS E GORDURAS

A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano tem a necessidade de passar por um processo de refino a fim de melhorar a sua aparência, aroma e gosto. Alguns casos específicos não requerem este tratamento, como os azeites de oliva e dendê, que são consumidos na forma não refinada.

O processo de refino visa a remoção de componentes que causam alterações organolépticas indesejáveis ou que contribuam para a degradação do produto, ou seja, substâncias coloidais como proteínas e fosfatídeos; substâncias voláteis como

hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e aldeídos; substâncias inorgânicas como sais de metais alcalinos, fosfatos e silicatos; pigmentos naturais como clorofila e carotenoides; ácidos graxos livres e oxidados; e umidade.

Os processos usuais no refino de óleos e gorduras são degomagem, neutralização, clarificação e desodorização.

4.1 Degomagem

A degomagem tem o objetivo de remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais do óleo bruto. Estes componentes devem ser removidos para evitar a sua precipitação durante a estocagem do óleo. Eles ainda favorecem a degradação dos óleos ou gorduras mediante ação enzimática e proliferação de microrganismos. Além disso, a remoção dessas substâncias reduz o consumo de álcali no processo de neutralização.

Os componentes a serem removidos na degomagem têm a característica de serem lipossolúveis apenas na forma anidra. Assim podem ser precipitados e removidos através de hidratação. Os dois processos usuais são a degomagem com água e a degomagem ácida.

4.1.1 Degomagem com Água

Este processo é baseado na adição de água ao óleo na proporção de 1 a 3 %. O óleo deve ser aquecido entre 60 e 70 °C com agitação por cerca de 30 minutos (Figura 24). Nessas condições forma-se um precipitado (goma) que é separado do óleo por centrifugação. A goma depois de seca a vácuo consiste em um produto de alto valor comercial – a lecitina, constituída de aproximadamente 60% de fosfatídeos, 38% de óleo e 2% de umidade – que é extensamente utilizada na indústria farmacêutica, na alimentação humana, rações e outros fins industriais.

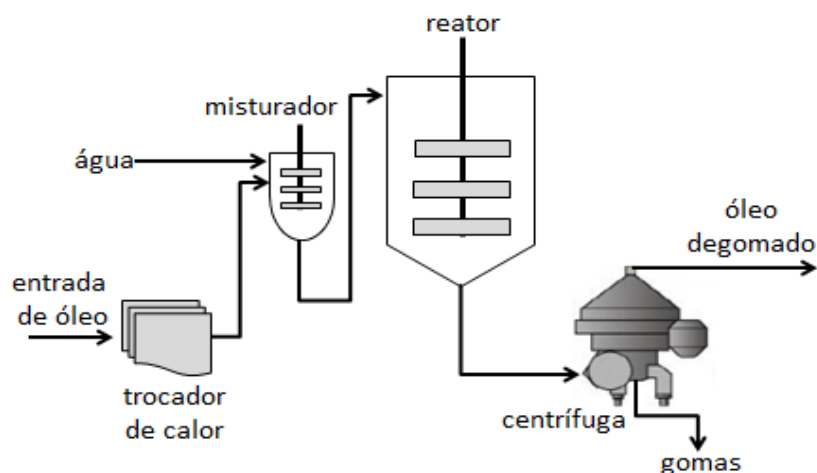


Figura 24 – Esquema de um processo de degomagem com água.

A degomagem com água é uma forma mais simples de redução de fosfatídeos, e apenas os componentes mais hidratáveis (mais solúveis em água) são removidas por este processo. Em geral, os sais de cálcio e magnésio são de hidratação mais difícil. Se o óleo for passar por posterior neutralização química, este processo é adequado, uma vez que as gomas não hidratáveis serão removidas durante o tratamento com álcali. Esse tipo de degomagem deve ser aplicado se a lecitina for recuperada, que é o caso mais comum para o óleo de soja.

4.1.2 Degomagem Ácida

Em alguns casos, o óleo resultante da degomagem com água ainda contém gomas que são dificilmente hidratáveis. Nesse caso, uma degomagem ácida poderá ser aplicada ao óleo degomado com água.

O processo consiste em adicionar ácido fosfórico em proporção inferior a 0,5 % ao óleo aquecido entre 80 e 90 °C. Após um período de contato de cerca de 5 minutos, é adicionada uma base (normalmente NaOH) para neutralização equivalente ao ácido adicionado (Figura 25). As gomas formadas são removidas por centrifugação, geralmente em duas etapas: a primeira elimina a maior quantidade de gomas, que são altamente viscosas; a segunda centrifugação elimina gomas residuais, que contêm considerável quantidade de óleo e por isso são recicladas. O óleo resultante é lavado com água para remover compostos residuais derivados do ácido fosfórico.

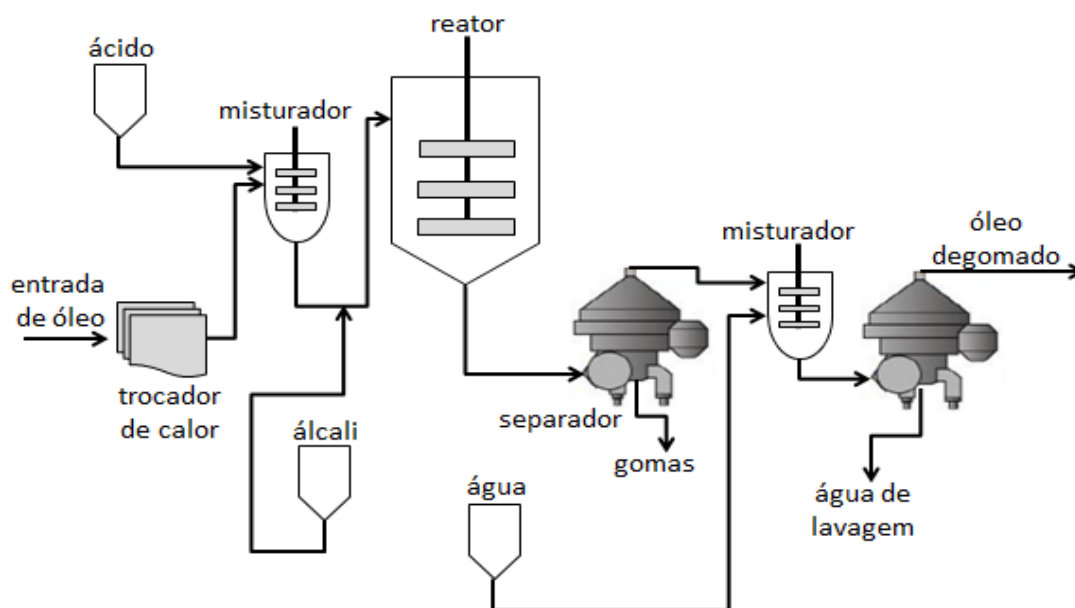


Figura 25 – Esquema de um processo de degomagem ácida.

Este processo não é indicado quando se deseja recuperar a lecitina, pois ela deverá apresentar alguns componentes indesejáveis devido a uma extração mais profunda pelo processo de degomagem ácida.

4.2 Neutralização

O processo de neutralização tem o objetivo principal de eliminar os ácidos graxos livres. Secundariamente a neutralização também elimina as gomas não hidratáveis ainda presentes nos óleos degomados apenas com água. A neutralização é feita através do tratamento do óleo com álcali (normalmente NaOH ou Na_2CO_3), formando uma borra que é removida do óleo. A concentração de álcali depende da acidez do óleo. O tratamento pode ser feito por processo descontínuo ou contínuo. A borra – que consiste em uma mistura de sabão e algumas impurezas como fosfatídeos e o próprio óleo – pode ser usada para fabricação de sabão em pó ou em barra.

4.2.1 Neutralização Descontínua

Neste processo (Figura 26), o óleo é colocado em um tanque com agitação e aquecimento. A adição do álcali é feita a temperatura ambiente com intensa

agitação para facilitar o contato entre as duas fases. Após cerca de 30 minutos, a mistura é aquecida a uma temperatura entre 50 e 90 °C com agitação para desestabilizar a emulsão. Em seguida, a borra formada é separada do óleo. O óleo é então lavado com água quente para remoção da borra residual. A concentração de álcali usada é em torno de 3 a 4 vezes a concentração de ácidos graxos livres. Atualmente este processo é usado apenas em indústrias de pequeno ou médio porte.

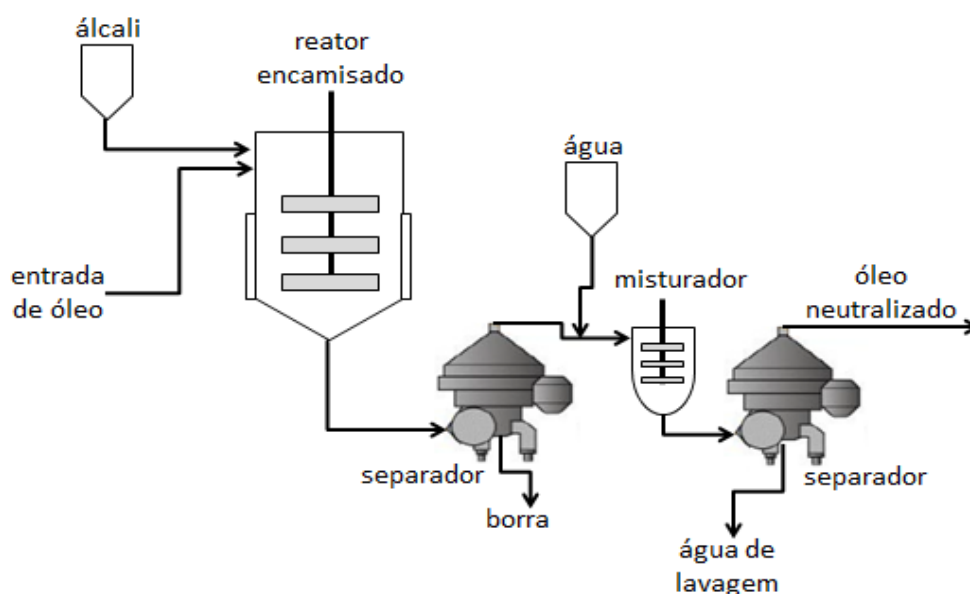


Figura 26 – Esquema de um processo de neutralização descontínua.

4.2.2 Neutralização Contínua

No processo contínuo (Figura 27), o óleo aquecido a aproximadamente 60°C é misturado à solução de álcali. Ao subir pelo reator, o óleo vai sendo neutralizado. O óleo neutralizado é retirado pela parte superior e a borra é removida por centrifugação. A concentração de álcali e a temperatura dependem da acidez do óleo, ou seja, do teor de ácidos graxos livres.

Esse método de neutralização contínua é o mais usual nas indústrias, sobretudo nas de grande porte.

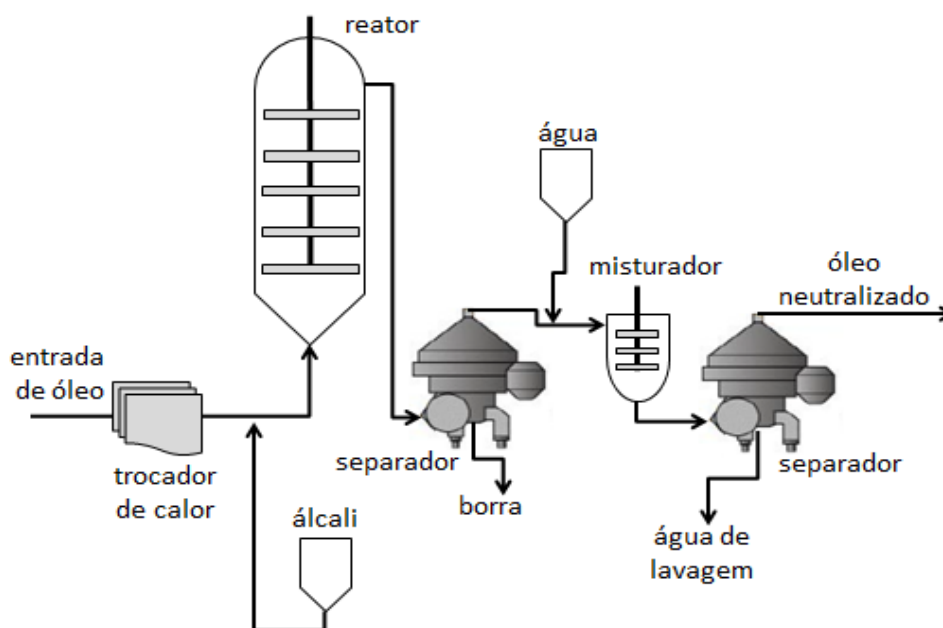


Figura 27 – Esquema de um processo de neutralização contínua.

4.3 Clarificação

Durante os processos de degomagem e neutralização, certa quantidade de substâncias que conferem coloração aos óleos e gorduras são removidos. Entretanto uma coloração mais próxima do incolor pode ser desejada nos produtos finais, e uma etapa de clarificação é necessária.

O tratamento consiste na aplicação de adsorventes, como argilas, que são às vezes misturadas com carvão ativado. O adsorvente é adicionado ao óleo em uma proporção de 1 a 5 %. A mistura é aquecida entre 80 e 95 °C e agitada durante cerca de 30 minutos. Em seguida a mistura é resfriada até cerca de 60 °C e o óleo separado através de filtros. O esquema de um processo de clarificação é apresentado na Figura 28.

Para aumentar a eficiência da clarificação, o óleo deve estar seco. A secagem do óleo é normalmente feita em temperaturas entre 80 e 90 °C sob vácuo durante cerca de 30 minutos.

As argilas geralmente utilizadas são preparadas a partir de silicatos de alumínio tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico para remoção de cálcio, magnésio e ferro. As argilas naturais podem ser usadas, mas possuem um menor poder clarificante. O adsorvente saturado é normalmente descartado após o uso.

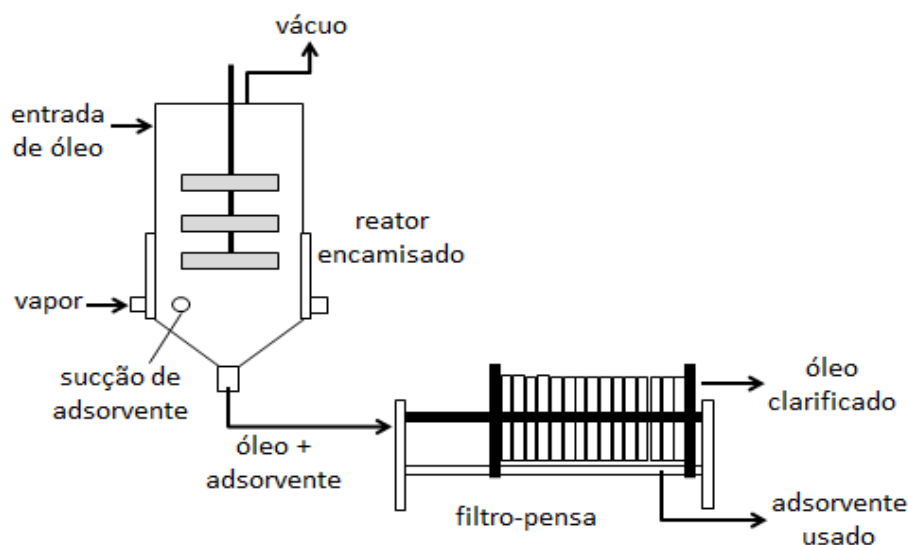


Figura 28 – Esquema de um processo de clarificação descontínua.

Apesar do método de clarificação por batelada ser o mais comum nas indústrias, já existem alguns métodos contínuos através de colunas.

4.4 Desodorização

A desodorização é a etapa final do processo de refino dos óleos e gorduras comestíveis, e tem o objetivo de remover as substâncias ainda presentes que causam odor desagradável no produto. Essa etapa visa ainda uma melhoria no sabor, cor e estabilidade dos óleos e gorduras.

Algumas substâncias a serem removidas nesse processo (aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos) são geralmente pouco voláteis, mas com pressão de vapor consideravelmente superior àquelas dos triacilgliceróis. Assim, sob vácuo e aquecimento, é possível removê-las com bastante eficiência através de destilação.

Um processo clássico descontínuo (Figura 29-A) é realizado em um tanque vertical munido de aquecimento. Após aplicação de vácuo ao óleo por cerca de 8 horas, ele é transferido para outro recipiente e resfriado sob vácuo à temperatura ambiente. A aplicação de vácuo, além de contribuir efetivamente para a remoção dos compostos, também é imprescindível para evitar a oxidação do óleo.

Atualmente os equipamentos para desodorização semicontínuos são os mais usados. O equipamento (Figura 29-B) consiste em um corpo na forma de coluna de aço inoxidável munido de bandejas sobrepostas e sistema de alto vácuo. O óleo é

recebido pelas bandejas superiores, onde ele é pré-aquecido. Nas bandejas intermediárias o óleo é aquecido até cerca de 250°C com insuflação de vapor. Nas bandejas inferiores, o óleo é resfriado até cerca de 50°C . O óleo permanece em cada bandeja por cerca de 30 minutos e é transferido de uma para outra automaticamente.

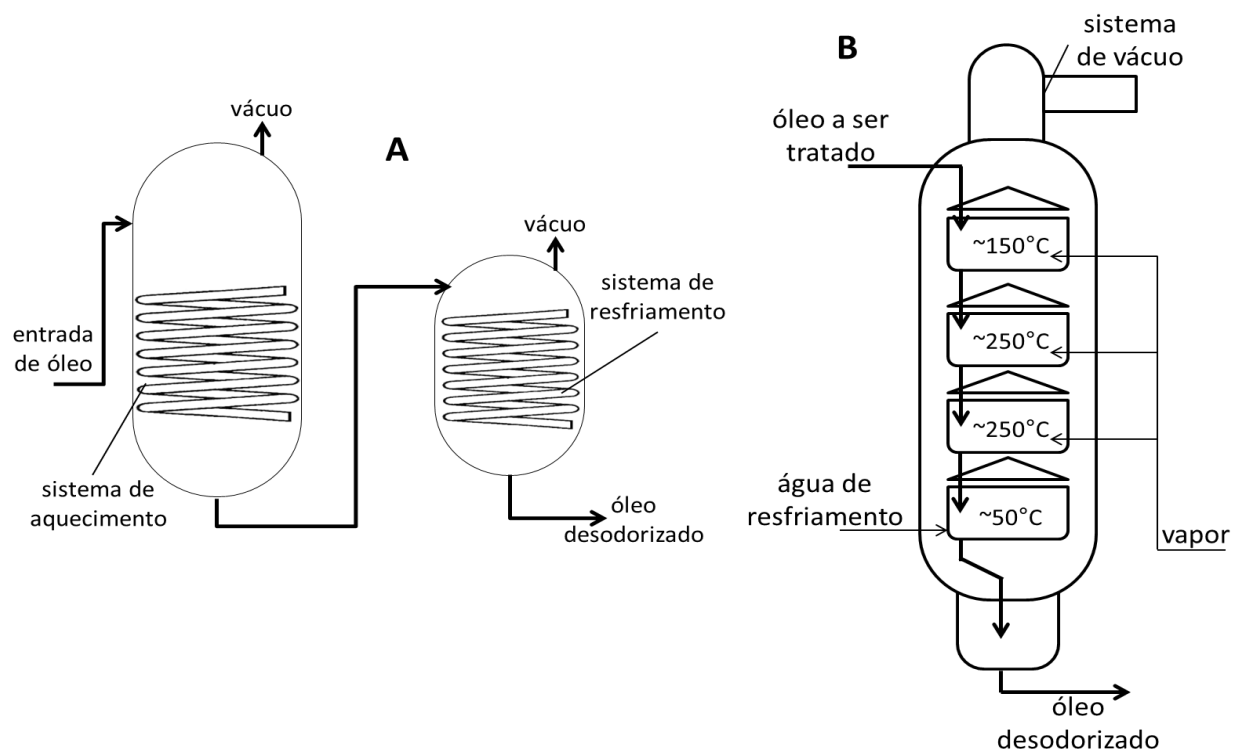


Figura 29 – Sistema de desodorizador descontínuo (A) e semicontínuo (B).

Em alguns casos este processo semicontínuo é muito eficiente e pode até mesmo dispensar a etapa de neutralização com álcali. A possibilidade de remover os ácidos graxos livres por destilação é baseada na considerável diferença entre as suas elevadas pressões de vapor quando comparadas às dos respectivos triacilgliceróis. Para que tal neutralização seja eficiente é indispensável uma degomagem o mais completa quanto possível. O óleo também deve ser previamente clarificado. O método não é aplicável a todos os óleos: o óleo de soja, que apresenta baixa acidez e degomagem satisfatória difícil de ser alcançada, não parece um produto muito viável para este tipo de refino; já o óleo de dendê quando submetido a esse processo tem a acidez reduzida de 5 a 9 % para menos de 0,1%.

Quando a neutralização química (com álcali) é substituída por esse método, o processo de refino como um todo é chamado de refino físico, visto que as etapas de clarificação por adsorção e neutralização/desodorização por destilação são todas baseadas em processos físicos.

As principais vantagens apresentadas pelo refino físico são a redução de perda de óleo junto à borra durante a neutralização química e a produção de ácidos graxos com 80 a 90 % de pureza em vez da borra, que normalmente não tem um alto valor comercial.

5 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Mesmo depois de refinados, pode ser desejável ainda fazer algumas modificações nos óleos ou gorduras a fim de torna-los mais resistentes às degradações (sobretudo a oxidação) ou, no caso dos óleos, convertê-los em produtos semissólidos e torná-los mais adequados para alguma aplicação específica e mais atraentes sensorialmente. Essas modificações podem ser obtidas através de alguns processos químicos como a hidrogenação e a interesterificação, ou físicos como o fracionamento.

5.1 Hidrogenação

A hidrogenação de ácidos graxos consiste em uma reação que adiciona hidrogênio nas duplas ligações dos grupos acila insaturados. O processo permite a conversão de óleo (líquido) em produtos semissólidos. Isso é de grande importância para a indústria, pois é a base para a produção de margarinas e outros produtos semissólidos do tipo. Para alguns óleos, o processo também resulta na diminuição da suscetibilidade à deterioração oxidativa devido ao aumento das saturações, além de melhoria em características sensoriais. Geralmente a hidrogenação de óleos não é totalmente completada e as gorduras obtidas são somente parcialmente hidrogenadas.

Na hidrogenação, o hidrogênio (gás), o óleo (líquido) e o catalisador (sólido, comumente Ni a 0,05-0.1 %) participam de uma reação num sistema fechado com aquecimento (140 a 220 °C) e alta pressão (35-140 kPa). Depois que o grau de saturação desejado é alcançado, o sistema é resfriado, despressurizado, e o catalisador removido por filtração.

O processo é normalmente realizado de forma descontínua. Um equipamento descontínuo convencional (Figura 30) consiste de um reator munido de aquecimento e uma entrada para hidrogênio. A alimentação de hidrogênio é geralmente realizada através de um dispersor no fundo do tanque, que produz pequenas bolhas do gás. Alguns reatores são equipados com sistema para recirculação do hidrogênio, que fica na parte superior, acima do nível do óleo. A agitação é feita por recirculação do óleo ou por pás de agitação, devendo ser eficiente para facilitar o contato entre o hidrogênio e o óleo.

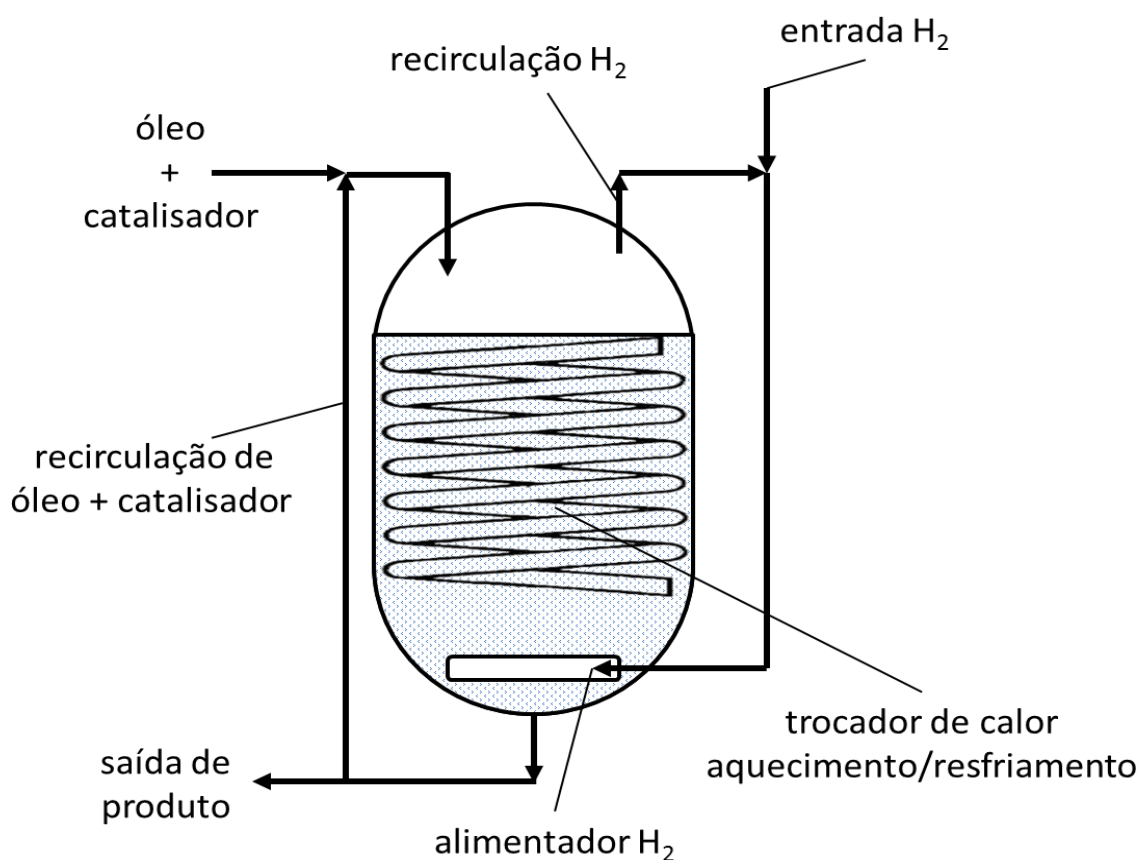


Figura 30 – Reator convencional descontínuo para hidrogenação de óleos ou gorduras.

Quando o hidrogênio é adicionado às duplas ligações de um grupo acila insaturado, o resultado dependerá de muitos fatores. Assim, a hidrogenação pode ser seletiva ou não-seletiva. Essa seletividade significa que o hidrogênio é adicionado primeiro às cadeias mais insaturadas, ou seja, quanto maior a seletividade, menor será o nível de ácidos graxos poli-insaturados em relação aos

monoinsaturados. A seletividade pode ser aumentada elevando a temperatura da reação, ou diminuída aumentando a pressão e a velocidade de agitação. Um óleo seletivamente hidrogenado se torna mais resistente à oxidação devido à hidrogenação preferencial dos ácidos graxos poli-insaturados. A influência da seletividade na composição dos ácidos graxos nos óleos de algodão e amendoim hidrogenados é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição dos ácidos graxos dos óleos (%) de algodão e amendoim hidrogenados sob diferentes seletividades.

Óleo	Seletividade	Saturados	C18:1	C18:2
algodão	moderada	32	64	4
algodão	baixa	40	48	12
amendoim	moderada	27	72	1
amendoim	baixa	33	61	6

Fonte: Aditivos & Ingredientes. 56, 41-50, 2008.

Os mecanismos para a hidrogenação usando um catalisador heterogêneo (como o Ni) sugerem a reação entre o grupo acila insaturado do ácido graxo e o hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador metálico (Figura 31). Primeiramente há uma interação metal-carbono através da insaturação (espécie a). Depois, essa espécie reage com um átomo de hidrogênio adsorvido no catalisador, passando a um estado semi-hidrogenado instável (espécies b e c). Esses intermediários estão “presos” ao catalisador apenas por uma ligação, e portanto, podem girar. Agora há duas possibilidades: o composto semi-hidrogenado pode reagir com outro átomo de hidrogênio e dissociar do catalisador para gerar o produto saturado (espécie d), ou ceder um átomo de hidrogênio ao catalisador e recuperar a dupla ligação. Essa dupla ligação recuperada pode estar na mesma posição que a espécie original ou ser um isômero de posição (espécies e, f, g). A migração de duplas ligações ocorre em ambas as direções e mais extensivamente na direção oposta ao grupo éster. A nova dupla ligação pode ainda ser formada na configuração *cis* ou *trans*. A formação de isômeros *trans* é mais favorável por ser a configuração mais estável. A Figura 32 ilustra as mudanças que ocorrem na composição dos ácidos graxos durante a hidrogenação do óleo de canola.

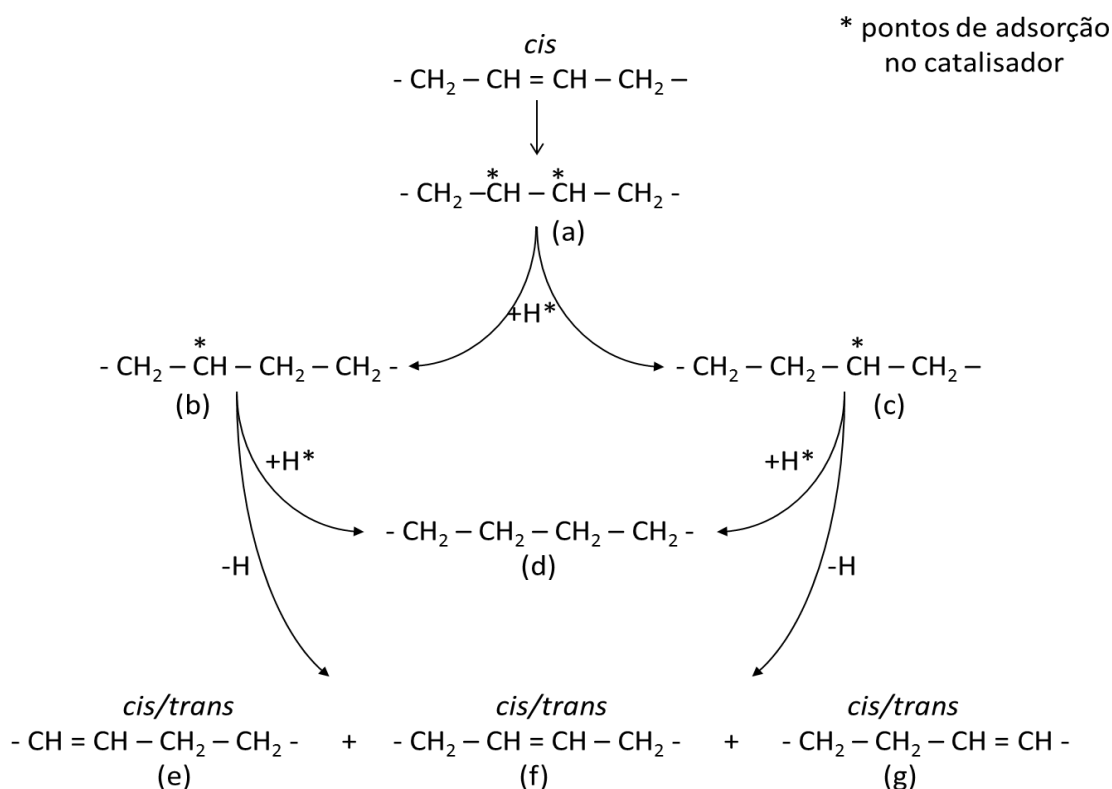


Figura 31 – Esquema da reação de hidrogenação em óleos e gorduras.

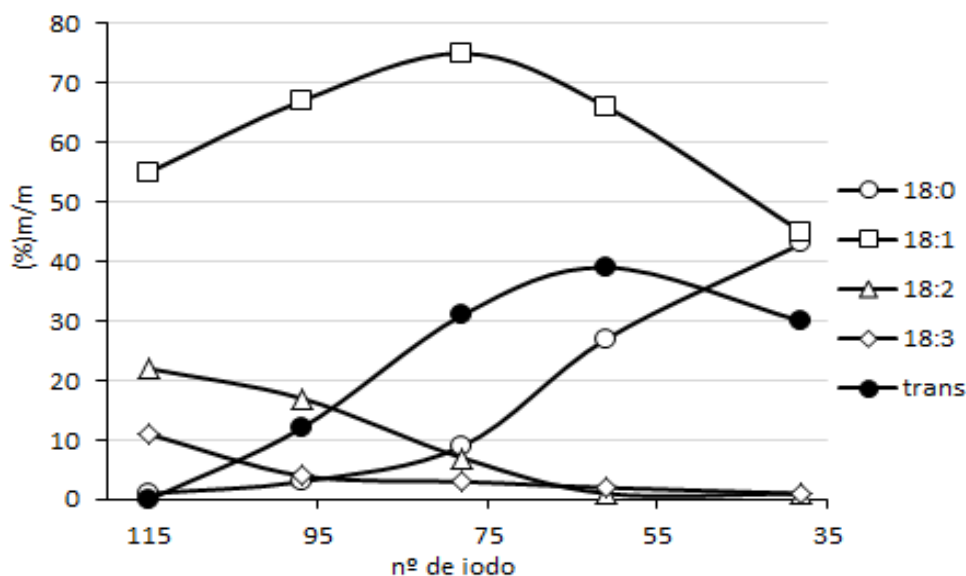


Figura 32 – Mudança na composição dos ácidos graxos durante hidrogenação de óleo de canola. Quanto menor o número de iodo, mais avançada será a reação de hidrogenação. Ver significado de N° de iodo no Capítulo 6.

Fonte: Aditivos & Ingredientes. 56, 41-50, 2008.

Vários catalisadores são ativos na reação de hidrogenação. O níquel distribuído em um suporte poroso e inerte, como sílica ou alumina, é o metal mais utilizado industrialmente. Porém outros catalisadores a base de cobre, cromo, platina ou paládio também apresentam atividade. O paládio e a platina são consideravelmente mais eficientes que o níquel, mas têm alto custo e por isso não são preferidos comercialmente. Compostos organometálicos podem ser usados como catalisadores homogêneos (solúveis no óleo) e oferecem um bom controle da seletividade, mas são de difícil separação ao final do processo. Muitas substâncias podem envenenar (inativar) o catalisador se estiverem presentes no óleo. As principais são os fosfatídios, a água, os compostos sulfurados e os ácidos inorgânicos. Por isso, antes de serem submetidos à hidrogenação, os óleos devem ser refinados.

Os produtos mais conhecidos produzidos pela hidrogenação de óleos vegetais são as margarinas e os cremes vegetais. Apesar de muito parecidos, existem algumas diferenças entre esses dois produtos. A margarina é uma emulsão estável de gorduras vegetais hidrogenadas, água e leite. A gordura láctea não deve ultrapassar 3 % e o teor de gordura é de cerca de 85 %. O creme vegetal também é uma emulsão constituída principalmente de água e gordura vegetal hidrogenada. Apesar de permitido, geralmente a gordura láctea não está presente. O teor de gordura normalmente fica entre 40 e 70 %. Outro produto de aparência parecida é a manteiga. Entretanto ela não é obtida por hidrogenação de óleos vegetais, mas sim pelo processamento da gordura do leite através de tecnologia adequada. O teor de gordura é de cerca de 80 %. Por ser um produto de origem animal, contém alguma quantidade de colesterol e ácidos graxos insaturados na configuração *trans*. Todos esses produtos são normalmente acrescidos de outros ingredientes, como aromas, corantes, conservantes, vitaminas e outras substâncias nutricionais.

Como discutido anteriormente, o processo de hidrogenação pode levar a formação de considerável quantidade de isômeros *trans*, cuja ingestão tem sido relacionada ao aumento nos níveis de LDL. Contudo, atualmente existem processos alternativos capazes de produzir gorduras semissólidas a partir dos óleos sem aumentar os níveis dos isômeros *trans*. Assim, a interesterificação e o fracionamento são processos que têm sido cada vez mais usuais na produção das gorduras semissólidas.

5.2 Interesterificação

É possível mudar a posição dos ácidos graxos nos acilgliceróis de um óleo ou gordura através de um processo conhecido como interesterificação. Isso ocorre na presença de certos catalisadores, resultando em uma distribuição dos ácidos graxos nos acilgliceróis de forma essencialmente randômica. Com a formação do novo triacilglicerol, novas propriedades organolépticas, físicas e químicas são adquiridas.

Supondo a interesterificação de dois triacilgliceróis do tipo AAA e BBB, será obtida ao final do processo, uma mistura de triacilgliceróis com diferentes combinações dos ácidos graxos A e B (Figura 33). Independentemente da distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis de partida (por exemplo: AAA e BBB, ou ABB, ABA e BBA), a interesterificação iniciará a formação uma mistura de triacilgliceróis com os ácidos A e B até que se alcance um equilíbrio entre todas as combinações possíveis. A proporção das diferentes espécies no equilíbrio depende da composição dos ácidos graxos nos acilgliceróis de partida.

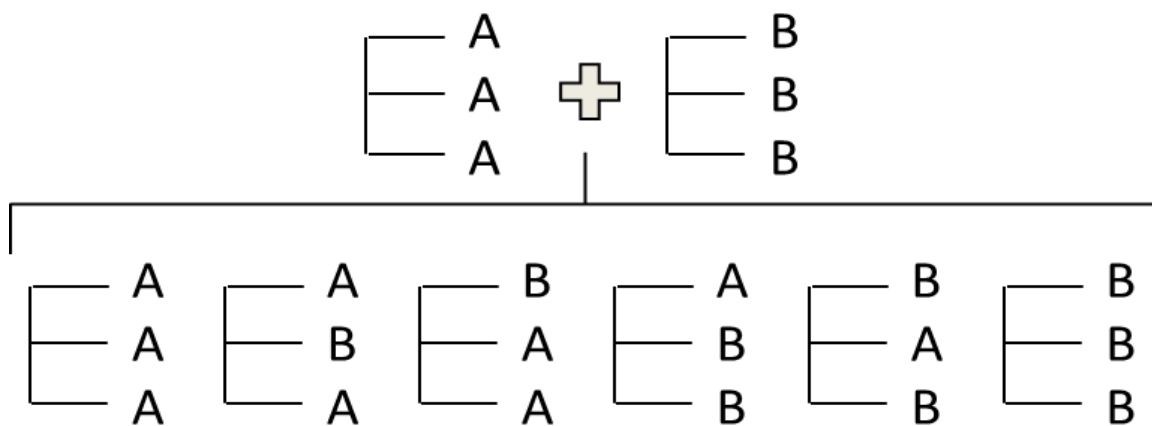


Figura 33 – Possibilidades de formação de novos triacilgliceróis a partir da interesterificação de dois tipos iniciais.

Vários tipos de interesterificação são possíveis: realizando a reação em temperaturas acima do ponto de fusão do óleo ou gordura; interesterificando uma mistura de matérias-primas; ou interesterificando o óleo ou gordura a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, de forma que só a fração líquida reaja (conhecido como interesterificação dirigida).

A reação de interesterificação, que comumente usa metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador, é composta por dois estágios principais (Figura 34). Primeiramente, o catalisador combina com o acilglicerol em um dos pontos de localização da carbonila. Então, o ânion do catalisador é trocado com o éster de outro ácido graxo. A reação pode ser finalizada com a desativação do catalisador pela adição de água ou ácido orgânico, que convertem os ésteres metálicos de ácidos graxos em ácido graxo livre. A reação é tanto intermolecular como intramolecular, que ocorre a uma taxa mais rápida. Normalmente, o processo é efetuado a temperaturas de aproximadamente 100°C ou abaixo disso. Os catalisadores são extremamente suscetíveis à desativação por água e por ácidos graxos livres, bem como são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio.

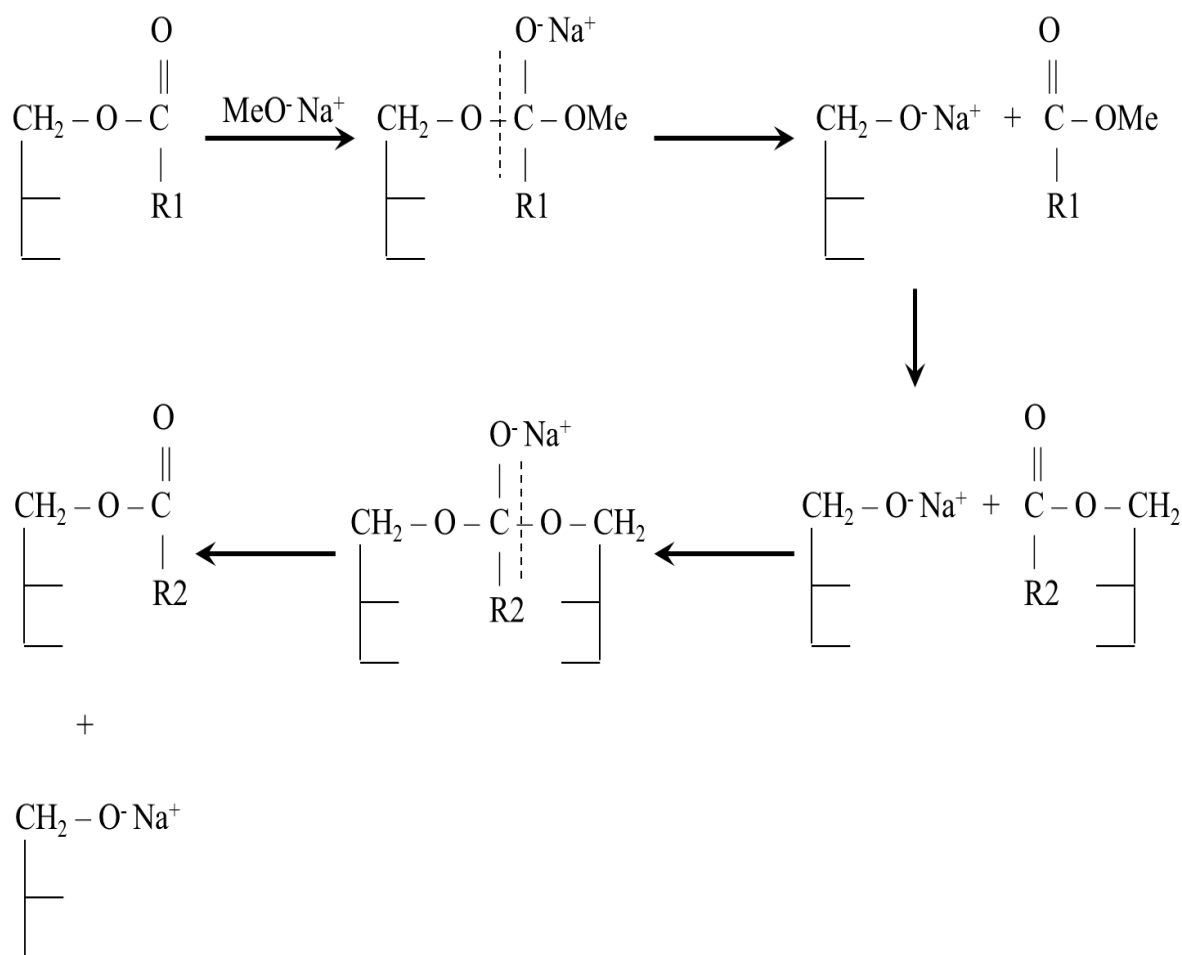


Figura 34 – Esquema da reação de interesterificação catalisada por metóxido de sódio.

A interesterificação pode ocorrer sem o uso de catalisador a altas temperaturas (300°C ou mais). Porém este processo é lento e outras reações indesejáveis ocorrem, como a polimerização e a isomerização.

A interesterificação é usada na indústria para modificar as propriedades físicas de óleos e gorduras. Também pode ser usado como alternativa à hidrogenação, para produzir semissólidos com baixo teor de ácidos graxos *trans*, mantendo os ácidos graxos poli-insaturados que seriam convertidos no caso de uma hidrogenação.

A interesterificação pode resultar tanto em um aumento, como em uma diminuição do ponto de fusão e do conteúdo de gordura (sólida), dependendo da composição original dos acilgliceróis. Quando a gordura de cacau é interesterificada, suas propriedades de fusão são completamente alteradas, passando a ter um teor mais baixo de gordura sólida (Figura 35-A). Já o óleo de palma tem um aumento no teor de gordura sólida quando é interesterificado (Figura 35-B).

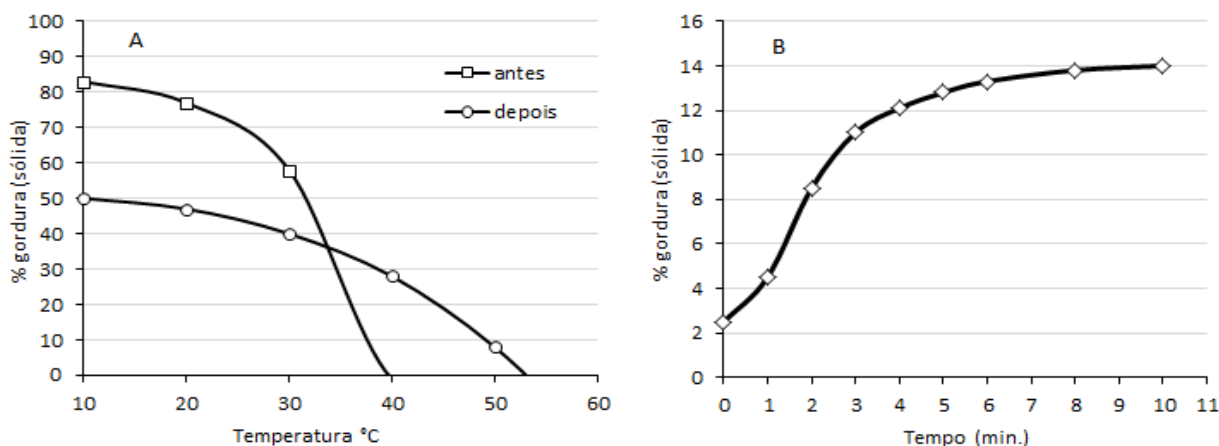


Figura 35 – Índice de gordura (sólida) em manteiga de cacau antes e depois da interesterificação (A), e em óleo de palma interesterificado a 60 °C (B).

Fonte: Aditivos & Ingredientes. 56, 41-50, 2008.

5.3 Fracionamento

As gorduras podem ser separadas em frações com características físicas diferentes, através de cristalização fracionária. O processo de fracionamento envolve a cristalização controlada e limitada do óleo ou gordura através do seu

resfriamento. Quando um óleo ou gordura líquida é lentamente resfriado, os componentes com ponto de fusão maior que a temperatura do processo vão sendo solidificados. Isso ocorre devido às diferenças nos pontos de fusão dos ácidos graxos que compõem os acilgliceróis dos óleos ou gorduras (Tabela 1). Pelo controle cuidadoso da taxa de resfriamento e da intensidade de agitação, é possível produzir uma borra de cristais relativamente grandes que podem ser separados do produto líquido restante através de filtração ou centrifugação. O processo é realizado em cristalizadores equipados com um sistema de resfriamento (Figura 36).

Existem várias razões para o emprego da cristalização fracionária:

- Para separar uma gordura ou óleo em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão, obtendo-se uma fração sólida (estearina) e uma fração líquida (oleína). Esta é, sem dúvida, a aplicação mais comum do fracionamento.

- Para remover pequenas quantidades de componentes com alto ponto de fusão que podem resultar em turbidez do óleo. Esta pode ser uma fração de acilgliceróis ou de não-acilgliceróis. O primeiro caso acontece quando o óleo é levemente hidrogenado para ser convertido em um óleo mais estável. Os acilgliceróis sólidos resultantes devem ser removidos para render um óleo claro. O segundo caso acontece quando ocorre a cristalização de ceras em óleos.

- Para produzir frações bem definidas com propriedades físicas específicas que podem ser usadas em gorduras especiais.

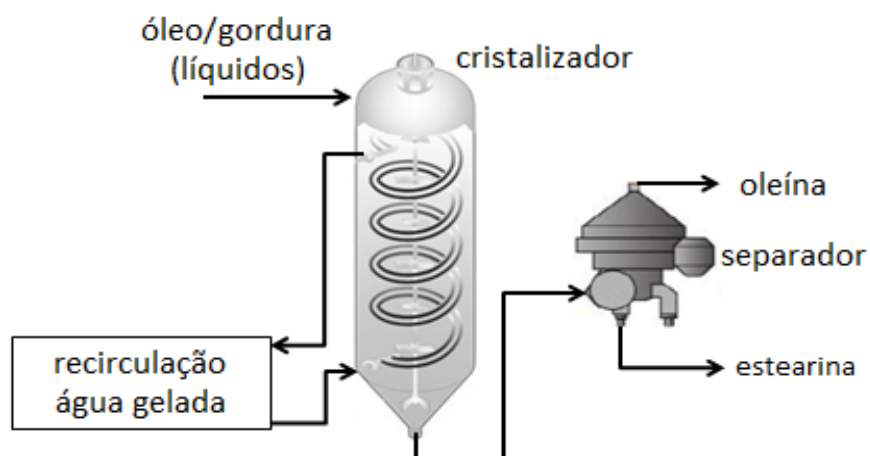


Figura 36 – Esquema de um processo de fracionamento.

A principal aplicação do fracionamento está no óleo de palma; milhões de toneladas de óleo de palma são fracionados todos os anos em estearina e oleína de palma. A oleína de palma é extensamente usada como óleo líquido em locais de clima tropical. Porém, em climas moderados, cristaliza sob baixas temperaturas, da mesma maneira que o azeite de oliva e o óleo de amendoim. A estearina de palma encontra cada vez mais aplicações como gordura sólida não hidrogenada e como um componente da interesterificação para a produção de margarinas sem gorduras *trans*. A composição básica e o ponto de fusão do óleo, oleína e estearina de palma são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição básica (%) e o ponto de fusão do óleo, oleína e estearina de palma.

Produto	16:0	18:0	18:1	18:2	PF (°C)
óleo	44	4	39	11	37
oleína	41	4	41	12	21
estearina	57	5	29	7	51

Fonte: Aditivos & Ingredientes. 56, 41-50, 2008.

6 BIOTECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS

Processos biotecnológicos podem ser usados com grande eficiência no processamento de óleos e gorduras: alguns microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas, são conhecidos pela produção de triacilgliceróis em sua biomassa semelhantes àqueles de óleos de plantas oleaginosas; algumas enzimas podem ser usadas como auxiliares no processamento de sementes oleaginosas, óleos e gorduras, sendo úteis nos processos de extração e até mesmo na degomagem e interesterificação de óleos.

Este capítulo aborda a utilização de micro-organismos para a produção de óleos e outros lipídios específicos de interesse comercial. Também são apresentados aspectos relacionados à biotransformação de óleos e gorduras, bem como a utilização de enzimas no seu processamento.

6.1 Óleos e Gorduras a Partir de Micro-Organismos

Alguns micro-organismos são capazes de produzir triacilgliceróis em sua biomassa similares àqueles de plantas oleaginosas. O conteúdo e o nível dos principais ácidos graxos na biomassa de algumas espécies de microalgas e fungos são apresentados na Tabela 8.

Algumas microalgas produzem quantidades substanciais de lipídios com grande variedade na composição de ácidos graxos em sua biomassa (Tabela 8). Devido ao custo relativamente elevado dessas algas, estes organismos são mais usados para a produção de lipídios especiais em vez de óleos e gorduras comuns para utilização na alimentação.

A biomassa de fungos oleaginosos contém altos níveis de lipídios, predominantemente triacilgliceróis, tendo uma composição de ácidos graxos que se assemelha a vários óleos e gorduras comestíveis tradicionais (Tabela 8). Estes fungos podem se desenvolver bem em uma ampla variedade de substratos, como açúcares puros ou misturas destes e etanol. A lactose contida no soro do leite serve como um excelente substrato para a levedura oleaginosa *Candida curvata* D. A gordura da biomassa resultante tem uma composição de triacilgliceróis que se assemelha à da manteiga de cacau natural. O uso de *Candida curvata* D para a produção de substitutos de manteiga de cacau tem sido explorado em processos comerciais. A composição dos ácidos graxos nos lipídios desses fungos é muito variada. Enquanto alguns fungos, por exemplo, *Aspergillus terreus* e *Tolyposporium ehrenbergii*, produzem óleos com composição semelhante ao de óleos comestíveis de plantas, outros produzem proporções substanciais de ácidos graxos menos comuns.

Tabela 8 – Constituição lipídica na biomassa de alguns micro-organismos.

	% lipídios na biomassa	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Microalgas							
<i>Chlorella vulgaris</i>	39	16	2	-	58	9	14
<i>Botryococcus braunii</i>	53-70	12	2	-	59	4	-
<i>Scenedesmus acutus</i>	26	15	1	-	8	20	30
<i>Navicula pelliculosa</i>	22-32	21	57	-	5	2	-
Fungos							
<i>Candida curvata</i> D	58	32	-	15	44	8	-
<i>Cryptococcus albidus</i>	65	16	1	3	56	-	-
<i>Lipomyces lipofer</i>	64	37	4	7	48	3	-
<i>Rhodotorula glutinis</i>	72	37	1	3	47	8	-
<i>Aspergillus terreus</i>	57	23	-	-	14	40	21
<i>Claviceps purpúrea</i>	31-60	23	6	2	19	8	-
<i>Mucor ramannianus</i>	56	19	3	4	28	14	31
<i>Tolyposporium ehrenbergii</i>	41	7	1	5	81	2	-

Fonte: AKOH, C.; MIN, D., 2002.

As bactérias que têm sido relatados como produtoras de grandes quantidades de triacilgliceróis em sua biomassa incluem as actinobactérias, especialmente dos gêneros *Mycobacterium*, *Corynebacterium* e *Nocardia*. No entanto, os rendimentos celulares de tais organismos são relativamente baixos, e a presença de lipídios potencialmente tóxicos em sua biomassa limita sua utilização na produção de óleos comestíveis.

6.2 Obtenção de Ácidos Graxos Poli-Insaturados Específicos

Ácidos graxos poli-insaturados, especialmente os do tipo ω -3 e ω -6, são de grande interesse na alimentação devido ao importante papel que desempenham na manutenção do organismo.

Várias espécies de microalgas produzem grandes proporções de ácidos graxos ω -3 e ω -6 em sua biomassa (Tabela 9). Um óleo contendo cerca de 40% de ácido docosaheptaenoico (22:6 ω -3) é produzido comercialmente a partir da biomassa da alga marinha *Cryptocodinium cohnii*.

Alguns fungos também produzem ácidos graxos ω -3 e ω -6 em sua biomassa (Tabela 9). Especialmente *Mucor javanicus*, *Mortierella isabellina* e outras espécies de *Mortierella* têm sido utilizadas para a produção comercial de óleos contendo ácido γ -linolênico (18:3 ω -6). Tipicamente, um óleo comercialmente produzido a partir da biomassa de um *Mortierella* sp. contém como principais constituintes os ácidos palmítico (27%), esteárico (6%), oleico (44%), linoleico (12%), e γ -linolênico (8%). A otimização das condições de cultura de *Mortierella ramanniana* produziu um óleo contendo 18% de ácido γ -linolênico. Recentemente, um óleo contendo cerca de 40% de ácido dihomog γ -linolênico (20:3 ω -6) foi obtido a partir da biomassa de *Mortierella alpina* em condições otimizadas.

Fungos *Mortierella* sp também são capazes de converter o ácido linoleico em γ -linolênico e ácido α -linolênico em eicosapentaenoico.

Tabela 9 – Principais ácidos graxos poli-insaturados da biomassa de alguns micro-organismos.

	Ácido graxo	% dos ácidos graxos totais
Microalgas		
<i>Spirulina platensis</i>	18:3 ω6	21
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	18:3 ω6	32
<i>Porphyridium cruentum</i>	20:4 ω6	60
<i>Chlorella minutissima</i>	20:5 ω3	45
<i>Navicula saprophilla</i>	20:5 ω3	22
Fungos		
<i>Mucor javanicus</i>	18:3 ω6	15-18
<i>Mucor ambiguus</i>	18:3 ω6	11-14
<i>Mortierella isabellina</i>	18:3 ω6	8
<i>Mortierella rammaniana</i>	18:3 ω6	26
<i>Mortierella alpina</i>	20:3 ω6	23
<i>Pythium irregulare</i>	20:5 ω3	25
<i>Thraustochytrium aureum</i>	20:6 ω3	29-40

Fonte: AKOH, C.; MIN, D., 2002.

6.3 Interesterificação Enzimática

Enzimas que metabolizam lipídios, isoladas a partir de micro-organismos, plantas e tecidos de animais, são altamente adequados para a biotransformação de óleos e gorduras. Um grande número dessas preparações enzimáticas está disponível comercialmente.

As triacilglicerol lipases (triacilglicerol acil-hidrolases EC3.1.1.3) não só catalisam a hidrólise, mas também uma grande variedade de reações em meios com baixo teor de água, como por exemplo a interesterificação. As propriedades catalíticas dessas enzimas permitem o seu uso como biocatalisador para a preparação de produtos lipídicos específicos com composição definida, que dificilmente seriam obtidos por meio de reações utilizando catalisadores químicos.

Algumas aplicações típicas de interesterificação catalisadas por lipases incluem a preparação de produtos que se assemelham à manteiga de cacau em sua estrutura e propriedades físicas a partir de matérias primas de menor custo. Os processos comerciais para a preparação de substitutos de manteiga de cacau envolvem a interesterificação da fração média do óleo de palma com estearato de etila utilizando lipases seletivas às posições 1 e 3 do triacilglicerol, como esquematizado na Figura 37.

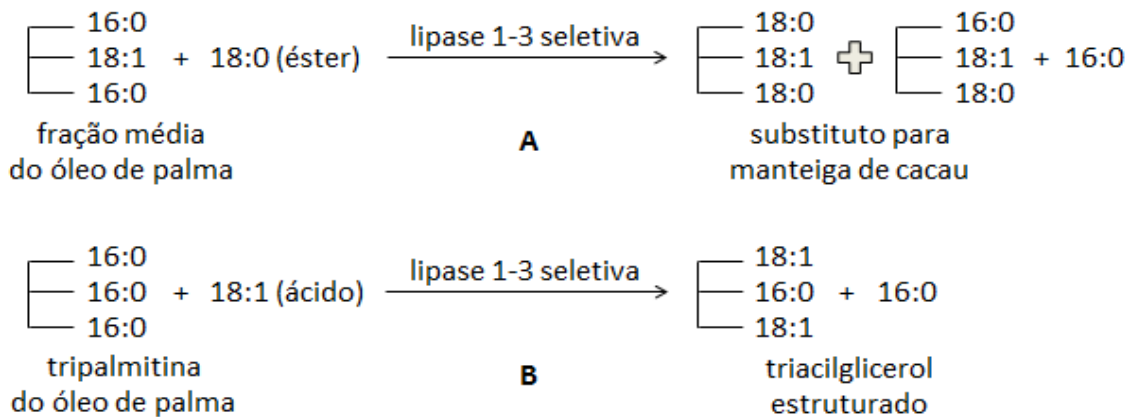


Figura 37 – Interesterificações catalisadas por lipase 1-3 seletivas para obtenção de um substituto de manteiga de cacau (A) e de um triacilglicerol estruturado usando em alimentos infantis (B).

Os triacilgliceróis do leite humano contêm o ácido palmítico esterificado predominantemente na posição 2 do triacilglicerol. Triacilgliceróis estruturados semelhantes aos do leite humano podem ser produzidos por interesterificação (acidólise) de tripalmitina (derivado de óleo de palma) com ácido oleico (ou outro ácido poli-insaturado) utilizando lipases seletivas às posições 1 e 3 como biocatalisador, como esquematizado na Figura 37. Os triacilgliceróis assim obtidos são usados em formulações de alimentos infantis.

6.4 Uso de Enzimas no Processamento de Óleos e Gorduras

Enzimas podem atuar como auxiliares de processamento de sementes oleaginosas, óleos e gorduras, podendo facilitar a recuperação de óleos de sementes oleaginosas e até mesmo viabilizar a degomagem de óleos e gorduras em larga escala comercial.

6.4.1 Tratamento Enzimático Pré-Extração

Em muitos casos, a ruptura das células vegetais das sementes oleaginosas é pré-requisito para uma extração eficiente de óleo. Alternativamente aos processos mecânicos, enzimas podem ser empregadas na ruptura das paredes celulares, facilitando a liberação o óleo em uma posterior extração por prensagem ou com solvente. As paredes das células vegetais são compostas por celulose e hemicelulose; as fibras de celulose são geralmente incorporadas em uma matriz

de substâncias pécticas ligadas a proteína estrutural. Também é observada uma grande diversidade de polissacarídeos que compõem as paredes celulares vegetais. Assim diferentes combinações de enzimas são utilizadas na ruptura das paredes celulares de sementes ou frutos oleaginosos. As enzimas geralmente utilizadas incluem a amilase, celulase, poligalacturonase, pectinase, hemicelulase, galactomanase, e proteases.

Um pré-tratamento enzimático da matéria-prima seguido de extração por prensagem mecânica é explorado comercialmente para a recuperação de óleo de canola. Nesse processo, a liberação do óleo é substancialmente aumentada e a torta resultante apresenta um valor nutritivo superior com alta aplicabilidade na produção de rações animais. Outras aplicações também incluem este tipo de pré-tratamento para obtenção de azeite de oliva extra virgem e óleos de girassol, soja e peixe.

6.4.2 Degomagem Enzimática

Enzimas também podem ser utilizadas eficientemente para degomagem de óleos. Um processo comercialmente explorado envolve o tratamento do óleo bruto com fosfolipase A₂, a qual cliva os ácidos graxos esterificados na posição 2 dos fosfatídios, resultando em fosfatídios hidroxilados nessa posição. Estes podem ser facilmente hidratados e removidos, inclusive as fosfatidiletanolaminas, que são mais difíceis de hidratar nos processos clássicos de degomagem.

Na primeira fase do processo (Figura 38), soluções de ácido cítrico (50%) e hidróxido de sódio (3%) são dispersas com o óleo bruto (ou óleo degomado com água) e o pH ajustado em aproximadamente 5. A mistura resultante é misturada com a enzima (concentrado da enzima diluído com água a 0,2%) e passada através de dois ou mais reatores enzimáticos a cerca de 60 ° C. O tempo de permanência da mistura nos reatores varia de 1 a 6 horas, dependendo do teor de fosfatídios e dos requisitos de qualidade do óleo degomado. O material que sai dos reatores passa então por um separador para obtenção do óleo degomado e extração das gomas. A fase aquosa contendo a enzima ativa geralmente é reutilizada várias vezes através da reciclagem do processo.

Vantagens adicionais da degomagem enzimática incluem uma menor perda de óleo, menor consumo de água e menor geração de efluentes.

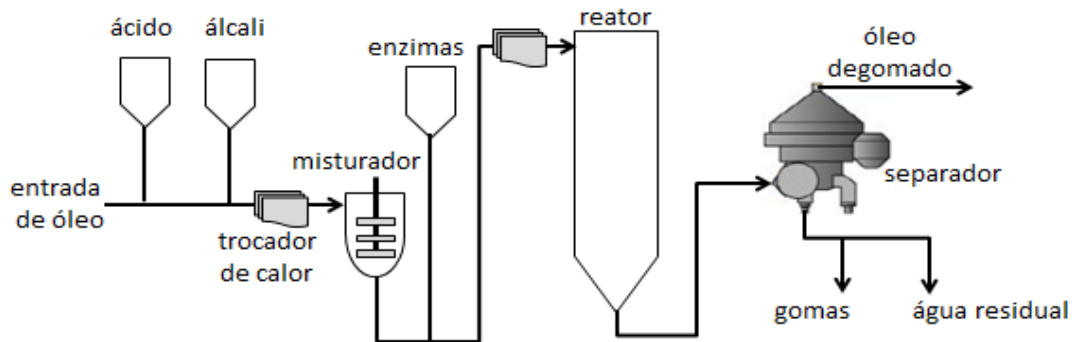


Figura 38 – Esquema de um processo de degomagem enzimática.

A fosfolipase A_2 disponível comercialmente é isolada a partir de pâncreas suíno. Esta enzima também pode ser obtida a partir de fungos *Thermomyces lanuginosus*/*Fusarium oxysporum* produzidos a partir de um processo de fermentação com *Aspergillus oryzae* geneticamente modificado.

7 ENSAIOS DE QUALIDADE EM ÓLEOS E GORDURAS

Durante a produção dos óleos e gorduras é de grande importância a determinação de alguns parâmetros físicos e químicos, os quais são imprescindíveis para se conhecer as características dos produtos e controlar a sua qualidade. Os parâmetros mais usuais estão relacionados às medidas de ponto de fusão, densidade, e níveis de saturação, peróxidos e ácidos graxos livres nos óleos ou gorduras.

Neste capítulo são apresentados alguns dos principais parâmetros usados para se conhecer características físicas e químicas de óleos e gorduras, bem como os métodos analíticos comumente usados nas determinações.

Os valores de referência para os parâmetros de qualidade de óleos são baseados na Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Salvo quando especificado, os valores de referência apresentados são para óleos refinados. Para banha, as referências são baseadas no Codex Alimentarius (STAN 211 – 1999).

7.1 Densidade

De modo geral, a densidade será tanto menor quanto menor for a massa molecular dos ácidos graxos nos acilgliceróis. Ela também diminuirá com o aumento

do grau de insaturação. A densidade é expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) e representa a massa de um determinado volume da substância. Valores de referência na Tabela 10.

Procedimento

Para óleos

Para óleos, a densidade pode ser determinada por leitura direta em densímetro. Outra possibilidade é através de um picnômetro (ou balão volumétrico). Nesse caso, deve-se pesar o picnômetro vazio e anotar a medida. Em seguida, encher o picnômetro com o óleo, aferir o volume e pesá-lo cheio. A densidade será calculada por:

$$d (\text{g} / \text{cm}^3) = \frac{\text{massa}_{\text{picnômetro cheio}} - \text{massa}_{\text{picnômetro vazio}}}{\text{volume}_{\text{picnômetro}}}$$

Para gorduras

Colocar 10 mL de etanol em uma proveta de 25 mL. Pesar 5 gramas da amostra e transferir para a proveta. Anotar o novo volume de etanol indicado na proveta. Calcular a densidade por:

$$d (\text{g} / \text{cm}^3) = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}_{\text{final}} - \text{volume}_{\text{inicial}}}$$

Tabela 10 – Valores de referência para densidade de alguns óleos e gorduras a 25°C.

Produto	Densidade (g/cm^3)
banha	0,896 - 0,904
azeite de oliva extra virgem	0,907 - 0,913
óleo de girassol	0,915 - 0,920
óleo de milho	0,914 - 0,922
óleo de canola	0,911 - 0,917
óleo de soja	0,916 - 0,922

7.2 Ponto de Fusão

Um acilglicerol puro deve apresentar ponto de fusão nitidamente definido, mas os óleos e gorduras, que são constituídos de uma mistura de acilgliceróis, se fundem ao longo de uma faixa de temperatura. Assim o ponto de fusão para esses produtos se refere à temperatura na qual o último traço sólido se funde, isto é, quando o acilglicerol de maior ponto de fusão é fundido.

Procedimento

Aderir uma pequena quantidade da gordura ao bulbo de um termômetro. Introduzir o termômetro em um tubo de ensaio. Usar uma fita adesiva para manter o termômetro suspenso dentro do tubo. Introduzir o tubo de ensaio em um Erlenmeyer contendo água suficiente para ultrapassar o nível do bulbo do termômetro. Aquecer o Erlenmeyer usando chapa aquecedora e observar o comportamento da amostra. Tomar como o ponto de fusão, a temperatura em que gotejar a primeira gota de gordura fundida.

A determinação do ponto de fusão de óleos por esse procedimento é dificultada devido ao baixo ponto de fusão de alguns óleos, como pode ser verificado na Tabela 11. Assim para realizar esse procedimento, é requerido um sistema para resfriamento/aquecimento com controle de temperatura.

Tabela 11 – Pontos de fusão aproximados para alguns óleos e gorduras.

Produto	Ponto de fusão (°C)
banha	36 - 45
azeite de oliva extra virgem	-6
óleo de girassol	-17
óleo de milho	-18
óleo de canola	-10
óleo de soja	-16

7.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação está relacionado à quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular.

Para uma mesma massa de amostra, quanto maior for a massa molecular dos ácidos graxos nos acilgliceróis, menor será o número de moléculas de acilgliceróis necessárias para perfazer aquela massa. Assim, menor será a quantidade de álcali necessária para hidrolisar tais acilgliceróis. Portanto, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos acilgliceróis. Essa medida é útil para identificar adulteração por outros óleos ou gorduras contendo ácidos graxos com tamanhos diferentes daqueles presentes no óleo adulterado. A adulteração com parafina ou óleo mineral, que tem índice de saponificação mínimo, pode ser indicada por este método.

O índice de saponificação é referido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de amostra. Valores de referência na Tabela 12.

Procedimento

Pesar 2,0 g da amostra em um balão de fundo redondo. Adicionar 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M. Adaptar o balão a um condensador de refluxo. Aquecer à ebulição em manta aquecedora por 30 min. Adicionar 2 gotas de solução de fenolftaleína. Titular com ácido clorídrico 0,5 M até desaparecer a cor rosa. Efetuar ensaio em branco nas mesmas condições.

Calcular o índice de saponificação por:

$$IS (mg KOH / g) = \frac{28,05 \times (volume_{amostra} - volume_{branco})}{massa_{amostra}}$$

Tabela 12 – Valores de referência para índice de saponificação de alguns óleos e gorduras.

Produto	IS (mg KOH/g)
banha	192 - 203
azeite de oliva extra virgem	184 - 196
óleo de girassol	188 - 194
óleo de milho	187 - 195
óleo de canola	182 - 193
óleo de soja	180 - 200

7.4 Índice de Iodo

Uma informação importante a respeito dos óleos e gorduras é o grau de insaturação dos ácidos graxos, sobretudo para o controle de alguns processos, como a hidrogenação. O índice de iodo é o método mais usado para se obter essa informação.

Esse índice é baseado no fato de que o iodo, assim como outros halogênios, se adiciona às duplas ligações presentes nas cadeias insaturadas dos ácidos graxos. Portanto, quanto mais insaturados estiverem os ácidos graxos nos óleos ou gorduras, maior será a quantidade de iodo consumido durante a reação.

O índice de iodo é definido como a quantidade em gramas de iodo absorvido por cem gramas de amostra.

Procedimento

Em recipiente de 250 mL munido de rolha esmerilhada, introduzir a amostra (massa de acordo com Tabela 13) e dissolvê-la em 15 mL de clorofórmio. Acrescentar 25 mL de solução de brometo de iodo. Tampar o recipiente e conservá-lo sob proteção da luz durante 30 min agitando-o frequentemente. Após adição de 10 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 100 mL de água, titular com tiosulfato de sódio 0,1 M agitando até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Juntar 5 mL de solução de amido e continuar a titulação até o desaparecimento da coloração. Realizar teste em branco nas mesmas condições. Valores de referência na Tabela 14.

Tabela 13 – Massa de amostra para determinação do índice de iodo.

Índice de iodo esperado	Massa de amostra (g)
<20	1,0
20 – 60	0,5 – 0,25
60 – 100	0,25 – 0,15
>100	0,15 – 0,10

Calcular o índice de iodo por:

$$II (g I_2 / 100g) = \frac{(volume_{amostra} - volume_{branco}) \times 1,269}{massa_{amostra}}$$

Tabela 14 – Valores de referência para índice de iodo de alguns óleos e gorduras.

Produto	II (g I ₂ /100 g)
banha	55 - 65
azeite de oliva extra virgem	75 - 94
óleo de girassol	110 - 143
óleo de milho	107 - 135
óleo de canola	110 - 126
óleo de soja	120 - 141

7.5 Índice e Grau de Acidez

Óleos e gorduras podem conter naturalmente alguma quantidade de ácidos graxos livres. Entretanto, através de processos degradativos como a rancidez hidrolítica, os ácidos graxos livres também podem ser formados. A acidez livre em um óleo ou gordura decorre da presença desses ácidos, e está intimamente relacionada ao estado de conservação do produto.

O índice de acidez se refere à quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra.

O grau de acidez é uma medida relacionada ao conteúdo (% m/m) de ácidos graxos livres, determinado em relação a um ácido graxo específico predominante na amostra. Nos óleos vegetais, o grau de acidez é normalmente expresso como a porcentagem de ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) livre. Em casos particulares, o grau de acidez pode ser expresso como a porcentagem de outros ácidos graxos livres, como ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂), ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂), e outros. Valores de referência na Tabela 15.

Procedimento

Pesar 2,0 g da amostra em Erlenmeyer. Adicionar 25 mL de solução éter etílico/etanol (2:1) e agitar. Adicionar 2 gotas de solução de fenolftaleína e titular com hidróxido de sódio 0,1 M até coloração rósea. Realizar ensaio em branco nas mesmas condições. A solução éter etílico/etanol deve ser previamente neutralizada com hidróxido de sódio 0,1 M em presença de 0,5 mL de solução de fenolftaleína. Se necessário, aquecer a amostra para dissolução.

Calcular o índice de acidez por:

$$IA(\text{mg KOH} / \text{g}) = \frac{(\text{volume}_{\text{amostra}} - \text{volume}_{\text{branco}}) \times 5,61}{\text{massa}_{\text{amostra}}}$$

Calcular o grau de acidez por:

$$GA(\%) = \frac{\text{volume}_{\text{amostra}} \times MM_{\text{ácido graxo de referência}}}{\text{massa}_{\text{amostra}} \times 100}$$

Massa molecular do ácido graxo de referência (g/mol): ácido oleico: 282; ácido palmítico: 256; ácido láurico: 200.

Tabela 15 – Valores de referência para grau de acidez de alguns óleos e gorduras.

Produto	GA (g de ác. oleico/100g ou %)
banha	< 0,65
azeite de oliva extra virgem	<1,0
óleo de girassol	<0,3
óleo de milho	<0,3
óleo de canola	<0,3
óleo de soja	<0,3

7.6 Índice de Peróxido

Os peróxidos são os primeiros compostos formados durante o processo de degradação oxidativa dos óleos ou gorduras. Então a medida do nível dessas substâncias reflete o estado oxidativo da amostra e portanto, o seu estado de conservação.

Devido à sua forte ação oxidante, os peróxidos orgânicos são capazes de oxidar o iodeto de potássio, formando iodo. A quantidade de iodo formado é então relacionada ao teor de peróxidos na amostra.

O índice de peróxido expressa, em miliequivalentes de oxigênio ativo, a quantidade de peróxido em 1000 g de amostra. Valores de referência na Tabela 16.

Procedimento

Pesar 5,0 g da amostra em Erlenmeyer com rolha esmerilhada. Adicionar 30 mL de uma mistura ácido acético/clorofórmio (3:2) recentemente preparada. Agitar até dissolução da amostra e juntar 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (recém preparada). Agitar durante 1 min e adicionar 30 mL de água. Titular com tiosulfato de sódio 0,01 M até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Acrescentar 5 mL de solução de amido. Continuar a titulação até desaparecimento da coloração. Realizar um ensaio em branco nas mesmas condições.

Calcular o índice de peróxidos por:

$$IP (meq O_2 / kg) = \frac{(volume_{amostra} - volume_{branco}) \times 10}{massa_{amostra}}$$

Tabela 16 – Valores de referência para índice de peróxido de alguns óleos e gorduras.

Produto	IP (meq O ₂ /kg)
banha	< 10,0
azeite de oliva extra virgem	< 20,0
óleo de girassol	<10,0
óleo de milho	<10,0
óleo de canola	<10,0
óleo de soja	<10,0

8 BIBLIOGRAFIA

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 482**, de 23 de setembro de 1999. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. Brasília, 1999. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 10 ago. 2012.

AKOH, C.; MIN, D. **Food Lipids**. Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

ARAÚJO, J. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5.ed. Viçosa, MG: UFV, 1999.

AZEITE e seus benefícios para a saúde. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, n.77, p.48-57, abr. 2011.

BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, M. Ácidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.44, p.286-293, 1993.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex standard for named animal fats**: CODEX-STAN 211. Rome: FAO, 1999.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. **Química de alimentos**. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FRANKEL, E. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v.19, p.1-22, 1980.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. Gorduras low trans/low sat: um novo desafio para a indústria. **Food Ingredients Brasil**, São Paulo, v.7, p.42-44, maio 2009.

GUNSTONE, F. **Oils and fats in the food industry**. New York: J. Wiley, 2008.

LIPÍDIOS: hidrogenação, interesterificação e fracionamento. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, n.56, p.41-50, maio/jun. 2008.

MERÇON, F. O que é uma gordura trans? **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.32, p.78-83, maio 2010.

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

O'BRIEN, R. **Fat and oils: formulating and processing for applications**. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2009.

ÓLEOS vegetais e o estresse térmico. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, n.69, p.40-48, maio 2010.

RANCIDEZ oxidativa em alimentos. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, n.72, p.31-37, ago. 2010.

REDA, S.; CARNEIRO, P. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, São Paulo, v.27, p.60-67, fev./mar. 2007.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6th ed. New York: J. Wiley, 2005.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

UMANO, K.; SHIBAMOTO, T. Analysis of acrolein from heated cooking oils and beef fat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.35, p.909-912, Nov. 1987.

WOLKE, R. **O que Einstein disse a seu cozinheiro**. Rio de Janeiro: J. Zahar, 2002.
