

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MARIA GABRIELA TIRITAN

**REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS VIA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
EM ESCALA PILOTO COM ELIMINAÇÃO DAS ETAPAS DE
CLARIFICAÇÃO E DESODORIZAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2020

MARIA GABRIELA TIRITAN

**REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS VIA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
EM ESCALA PILOTO COM ELIMINAÇÃO DAS ETAPAS DE
CLARIFICAÇÃO E DESODORIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos - Área de concentração: Tecnologia de produtos de origem vegetal.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alessandra Machado-Lunkes
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Irede Angela Lucini Dalmolin

LONDRINA

2020

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

T597r Tiritan, Maria Gabriela

Refino de óleos vegetais via extração líquido-líquido em escala piloto com eliminação das etapas de clarificação e desodorização / Maria Gabriela Tiritan. - Londrina, 2020.

82 f. : il.; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Alessandra Machado-Lunkes.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Irede Angela Lucini Dalmolin.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina, 2020.

Bibliografia: 73-79.

1. Óleos vegetais. 2. Extração (Química). 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Álcool. I. Machado-Lunkes, Alessandra, orient. II. Dalmolin, Irede Angela Lucini, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. V. Título.

CDD:664

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911

FOLHA DE APROVAÇÃO
Título da Dissertação Nº _____

**REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS VIA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
EM ESCALA PILOTO COM ELIMINAÇÃO DAS ETAPAS DE
CLARIFICAÇÃO E DESODORIZAÇÃO**

por

MARIA GABRIELA TIRITAN

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS – Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTAL – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina, às 9h do dia 23 de maio de 2020. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta por:

Prof^a. Dr^a. Alessandra Machado-Lunkes
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná – Francisco Beltrão
Orientador (a)

Prof^a. Dr^a. Marcela Cravo Ferreira
Universidade Estadual de Campinas
Membro Titular Externo

Visto da coordenação:

Prof^a. Dr^a. Gracielle Johann
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná – Dois Vizinhos
Membro Titular Interno

Prof. Dr. Alexandre Rodrigo Coelho
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - Londrina
Coordenador PPGTAL

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do programa de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos.

Ao meu pai Alcides, *in memoriam*, e minha mãe Rosely por sempre incentivarem e apoiarem meus estudos.

A minha filha Isabela, por tantos momentos que estive ausente, e onde encontrei força para continuar.

A todas as pessoas que acreditaram e ajudaram na concretização deste trabalho.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, instituição onde estudei desde o curso técnico de segundo grau, graduação, formação pedagógica até este curso de mestrado. Sou grata à instituição pela oportunidade, a todos os colaboradores, docentes, orientadores de trabalho de conclusão e supervisores de estágio.

A professora Dr^a. Alessandra Machado-Lunkes, por todas as horas que dispensou a mim, todo auxílio prestado e toda paciência para realização deste trabalho.

A professora Dr^a. Irede Dalmolin, pela ajuda em todas as etapas da pesquisa, desde a elaboração do projeto, organização dos relatórios e todo conhecimento transmitido.

A professora Dr^a. Ivane Benedeti Tonial, pelo auxílio oferecido, empréstimo de equipamentos, revisão de relatórios e tratamento estatístico dos resultados.

A Anaís de Oliveira, pelo apoio na elaboração dos documentos para o comitê de ética.

As professoras do exame de qualificação e as professoras da banca de defesa, pela contribuição indispensável na finalização deste trabalho.

Ao senhor Dério Rost, proprietário da empresa Silofértil, por ceder os laboratórios e materiais para realização desta pesquisa, e todos os colegas de trabalho que, direta ou indiretamente me auxiliaram.

A empresa Gebana, pela doação da canola em grãos.

A empresa SucroSul, pela doação do etanol de cereais.

Ao senhor Luiz Alberto Muller, proprietário da empresa SucroSul, pela indicação ao cargo de química na empresa Silofértil, e toda experiência adquirida.

A todos os colegas de mestrado, primeiro e segundo semestre de 2018, pela parceria e amizade.

Ao meu esposo Carlos e minha filha Isabela, por todo apoio e compreensão de minha ausência.

A todos aqueles que, de diferentes maneiras, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada

RESUMO

Considerando a necessidade na redução de contaminantes químicos em óleos vegetais durante o processo de extração e refino, o objetivo deste trabalho foi aplicar em escala piloto, a técnica de extração líquido-líquido com etanol hidratado, para refino de óleos de canola e soja extraídos mecanicamente. Foram realizados ensaios em escala de bancada para definição das condições do processo de refino, e em seguida a técnica foi aplicada em protótipo para extração líquido-líquido, operando em batelada por agitação. As etapas de clarificação e desodorização foram suprimidas. O teste preliminar com óleo de soja alcançou média de 79,4% para desacidificação, e 95,0% de rendimento em massa. Amostras de óleo proveniente do aparato experimental alcançaram 87,5% de rendimento para desacidificação do óleo de canola, 83,3% de rendimento em massa e uma média de 4,4 contatos por ensaio. Sobre as características de qualidade, alguns parâmetros não atenderam a legislação, com maior atenção para teor de umidade nos dois tipos de óleo, e índice de peróxidos elevado para óleo de soja. De maneira geral, as propriedades físico-químicas dos óleos refinados por extração líquido-líquido são comparáveis às de óleos refinados por processos convencionais, mas outros estudos são necessários com óleos brutos de melhor qualidade. Para estabilidade oxidativa, o óleo de canola refinado apresentou ácidos graxos livres 0,28% em ácido oleico e valor de peróxido de 12,65 meqO₂/kg após 24 horas a 65 °C. Este estudo piloto demonstrou a possibilidade de refino de óleos de soja e canola sem aplicação de técnicas que levam à formação de contaminantes químicos em óleos vegetais. Foi projetado um extrator líquido-líquido para operações em escala industrial, e tempos de processamento foram determinados.

Palavras-chave: Oleaginosas. Extração mecânica. Etanol. Extração Líquido-Líquido. Batelada. Grau alimentício.

ABSTRACT

Considering the need to reduce chemical contaminants in vegetable oils during the extraction and refining process, the objective of this work was to apply on a pilot scale, the liquid-liquid extraction technique with hydrated ethanol, for refining canola and soybean mechanically extracted oils . Bench scale tests were carried out to define the conditions of the refining process, and then the technique was applied in a prototype for liquid-liquid extraction, operating in batch by stirring. The clarification and deodorization steps have been eliminated. The preliminary test with soy oil reached an average of 79.4% for deacidification, and 95.0% of mass yield. Samples of oil from the experimental apparatus reached 87.5% yield for deacidification of canola oil, 83.3% mass yield and an average of 4.4 contacts per test. Regarding the quality characteristics, some parameters did not comply with the legislation, with greater attention to the moisture content in both types of oil, and a high peroxide index for soybean oil. In general, the physical and chemical properties of oils refined by liquid-liquid extraction are comparable to those of oils refined by conventional processes, but further studies are needed with better quality crude oils. For oxidative stability, refined canola oil showed 0.28% free fatty acids in oleic acid and peroxide value of 12.65 meqO₂ / kg after 24 hours at 65 °C. This pilot study demonstrated the possibility of refining soy and canola oils without applying techniques that lead to the formation of chemical contaminants in vegetable oils. A liquid-liquid extractor was designed for industrial scale operations, and processing times were determined.

Keywords: Oilseeds. Mechanical extraction. Ethanol. Liquid-Liquid Extraction. Batch. Food grade.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de um sistema de contato e separação em estágios	36
Figura 2- Fluxograma máquina de extração mecânica Compact Press CP-200.....	38
Figura 3 - Aparato para extração líquido-líquido em escala de bancada	40
Figura 4 - Sistema do extrator líquido-líquido por agitação	41
Figura 5 - Unidade de extração e recuperação do solvente	41
Figura 6 - Óleo de soja bruto (1) degomado (2) e refinado (3)	52
Figura 7 - Diagrama de dispersão estabilidade oxidativa óleos de soja	56
Figura 8 - Diagrama de controle para índice de acidez (a) e número de contatos (b)	59
Figura 9 - Projeto do Layout da unidade para refino em escala industrial.....	67
Figura 10 - Projeção de escala do extrator por agitação	68
Figura 11 - Diagrama de fluxo para refino em escala industrial	81

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos lipídios.....	18
Quadro 2 - Amostras de óleo de soja e canola bruto, degomado e refinado.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de operação da planta piloto a 500 mmHg.....	42
Tabela 2 - Condições do equipamento no momento da coleta de amostras.....	47
Tabela 3 - Caracterização sementes e tortas de soja e canola.....	47
Tabela 4 - Características óleo bruto de soja e canola	48
Tabela 5 - Resultados para as amostras de ensaio em escala de bancada (S1 e S2) e de experimento em escala piloto (S3)	49
Tabela 6 - Características físico-químicas óleo de soja refinado	51
Tabela 7 - Teor de carotenóides e clorofilas nos óleos de soja.....	52
Tabela 8 - Composição de ácidos graxos em óleo de soja refinado	53
Tabela 9 - Estabilidade oxidativa óleos de soja S1 e S3.....	55
Tabela 10 - Teor de carotenóides e clorofilas após 24 horas em estufa a 65 °C	57
Tabela 11 - Dados ensaios piloto com óleo de canola.....	58
Tabela 12 - Características físico-químicas óleo de canola refinado	61
Tabela 13 - Teor de carotenóides e clorofilas nos óleos de canola.....	62
Tabela 14 - Composição de ácidos graxos em óleo de canola refinado	63
Tabela 15 - Estabilidade Óleo de Canola C3 armazenado	65
Tabela 16 - Estabilidade Óleo de Canola C5 na temperatura de 65 °C	65
Tabela 17 - Teor de carotenóides e clorofilas após 24 horas em estufa a 65 °C	66
Tabela 18 - Memória de cálculo para projeto do extrator 12 m ³	69
Tabela 19 - Memória de cálculo para custo do extrator 12 m ³	69
Tabela 20 - Plano mestre de produção para refino de 6 ton de óleo bruto	70

LISTA DE ABREVIATURAS

GE	Ésteres de glicidol
3-MCPD	3-monocloropropano-1,2-diol
3-MCPDEs	Ésteres de 3-monocloropropano-1,2-diol
Ibid.	Ibidem (na mesma obra)

LISTA DE SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANEC	Associação Brasileira dos Exportadores de Cereais
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAB	Companhia de Abastecimento Nacional
JECFA	Joint FAO/OMS Expert Committee on Food Additives
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
RENOVABIO	Política Nacional de Biocombustíveis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 PRODUÇÃO DE ALIMENTOS	16
3.2 ÓLEOS VEGETAIS	17
3.2.1 Óleo de Soja	19
3.2.2 Óleo de Canola	20
3.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	22
3.3.1 Processamento de Soja e Canola	23
3.3.2 Extração por Solventes	24
3.3.3 Extração Mecânica	25
3.3.4 Métodos Modernos de Extração	26
3.4 REFINO	27
3.4.1 Degomagem	27
3.4.2 Neutralização	29
3.4.3 Branqueamento	30
3.4.4 Desodorização	30
3.4.5 Embalagem	31
3.5 PROBLEMAS CAUSADOS PELO REFINO E POSSÍVEIS SOLUÇÕES	32
3.5.1 Extração Líquido-Líquido em Óleos Vegetais	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 MATERIAL	37
4.2 MÉTODOS	38
4.2.1 Extração Óleos Vegetais	38
4.2.2 Ensaio em Escala de Bancada	39
4.2.3 Aparato em Escala Piloto e Condições de Processo	40
4.2.4 Análise Físico-química e Teste de Estabilidade	43
4.2.5 Análise Estatística	45
4.2.6 Projeção de Escala	45

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO BRUTO	47
5.2 REFINO COM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	48
5.2.1 Ensaios Óleo de Soja.....	49
5.2.2 Experimentos em Escala Piloto Óleo de Canola	57
5.3 PROJEÇÃO DE ESCALA.....	67
6 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	73
APÊNDICE	80

1 INTRODUÇÃO

A busca por alimentos saudáveis, produzidos de maneira sustentável, e livre de componentes prejudiciais à saúde, vem aumentando há vários anos. No Brasil, a nova Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) pretende contribuir para diminuição das emissões de carbono, e ampara a demanda por processos limpos e sustentáveis na produção de alimentos (BRASIL, 2017). Esses processos alternativos que se vêm buscando, podem ser denominados limpos, sustentáveis ou verdes, e compreendem economia de recursos naturais, práticas ecoeficientes, reutilização de resíduos, substituição de substâncias tóxicas e poluentes por produtos biorenováveis (COSTA; MACÊDO; HONCZAR, 2010).

Contaminantes alimentares são substâncias potencialmente tóxicas à saúde humana, de natureza inorgânica ou orgânica, que não são intencionalmente adicionados a alimentos. Podem ter origem em muitas fontes durante a produção, processamento, embalagem, transporte, armazenamento, ou ainda, serem fruto da contaminação ambiental (BRASIL, 2019). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, os contaminantes provenientes do processamento de alimentos incluem compostos indesejáveis formados durante o cozimento, torrefação, aquecimento, fermentação ou hidrólise do alimento, tais como: 3-monoclopropano-1,2-diol, acrilamida e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Ibid.).

Agências de segurança alimentar e comitês de pesquisa também têm estudado estes compostos, além de furanos, metilfuranos, e outros que estão presentes na cadeia de alimentos (ALEXANDER *et al.*, 2008; KNUTSEN *et al.*, 2017; KNUTSEN *et al.*, 2018). Em vários países, principalmente na União Europeia, há anos regulamentos estabelecem limites para presença de compostos prejudiciais em alimentos. No Brasil, a ANVISA lançou em maio de 2019, edital de chamamento para recolher dados e informações sobre os níveis de ocorrência de contaminantes alimentares (BRASIL, 2019).

Neste contexto, pesquisadores têm descoberto substâncias cancerígenas e promotoras de diversos males à saúde humana em óleos vegetais, que estão associadas aos processos de extração e refino. Dentre eles, o *Codex Alimentarius* tem reportado 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD), seus ésteres (3-MCPDEs) e ésteres de glicidol (GE) como carcinogênicos e nefrotóxicos. Para solucionar este

problema, uma proposta para mitigação de 3-MCPDE e GE em óleos vegetais refinados abrange toda cadeia de produção, desde práticas agrícolas, de fabricação, até seleção e uso de óleos refinados (CODEX, 2019).

Diante do exposto, uma alternativa para processamento de óleos vegetais é a desacidificação por solventes, realizada por extração líquido-líquido, se fundamenta na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis no solvente. Com base em processos contínuos, realizados em colunas, muitos trabalhos já foram desenvolvidos para determinar dados do equilíbrio de fases para sistemas envolvendo óleos vegetais e etanol, metanol, isopropanol, entre outros solventes polares (NAVARRO *et al.*, 2007; SCHARLACK *et al.*, 2017; HOMRICH, 2017).

Por ser um solvente atóxico e biorrenovável, o etanol tem sido empregado na maioria dos trabalhos com óleos vegetais comestíveis, propondo extração do óleo e desacidificação da micela. Além disso, o etanol faz parte dos coadjuvantes de tecnologia para óleos e gorduras, com função de solvente para extração e processamento (BRASIL, 2018).

Fundamentada em pesquisas realizadas em laboratórios com reagentes puros e que apresentaram resultados satisfatórios, a extração líquido-líquido demonstrou ser uma alternativa eficiente para refino de óleos vegetais (CHIYODA *et al.*, 2010; HOMRICH, 2017; MAY *et al.*, 2016). Deste modo, torna-se imprescindível conduzir experimentos em escala piloto, simulando a realidade da indústria para verificação da viabilidade técnica e econômica. A utilização de reagentes com grau industrial e óleos vegetais brutos, são investigações coerentes para consolidar este processo no refino de óleos vegetais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica do refino de óleos de canola e soja por extração líquido-líquido utilizando etanol hidratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter por prensagem mecânica os óleos de canola e soja brutos;
- Caracterizar os óleos vegetais brutos, quantificando os componentes minoritários que deverão ser removidos no processo de refino;
- Aplicar a extração líquido-líquido com etanol hidratado 95% em escala de bancada e escala piloto para óleo de soja;
- Refinar o óleo de canola em escala piloto com etanol hidratado;
- Analisar as características de qualidade e identidade dos óleos de soja e canola refinados;
- Realizar a projeção de escala desta técnica para aplicação industrial no refino de óleo de canola;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PRODUÇÃO DE ALIMENTOS

A agroindústria de alimentos tem sua origem na necessidade humana de aumentar o tempo de conservação dos alimentos, e a especialização das atividades agrícolas, pastoris e, posteriormente, industriais, impulsionou a busca por tecnologias que permitissem alcançar este objetivo (DUNHAM, 2008).

Dos setores do agronegócio, o agroalimentar se destaca mundialmente como um dos mais estruturados. Entre as diversas transformações, a produção alimentar via integração das cadeias produtivas provoca aumento na oferta de produtos, viabilizada pela especialização produtiva de diversas regiões, do consórcio de empresas e da integração dos produtores ao mercado global (COSTA, 2016).

Dentre as áreas de pesquisa emergentes, estão alimentos funcionais, uso da nanotecnologia, avaliação de autenticidade, incluindo proveniência e produção orgânica, além de monitoramento e melhoria da qualidade do processamento de alimentos (VIGNI; DURANTE; COCCHI, 2013). Apesar disso, Dobrescu (2017) afirma que, globalmente, o progresso humano alcançado em décadas recentes está ameaçado por uma série de conflitos que se propagam em várias regiões do mundo.

Desde 2015, relatórios da Organização das Nações Unidas – ONU indicam que o planeta terra passa por desafios complexos para a sustentabilidade e desenvolvimento de bilhões de pessoas que vivem na pobreza. Por meio da Agenda 2030, a ONU (2015) reconhece que a erradicação da pobreza em todas as suas formas e dimensões, incluindo a pobreza extrema, é o maior desafio global e um requisito indispensável para o desenvolvimento sustentável.

De acordo com Dobrescu (2017), a lista de desafios enfrentados pela humanidade é acompanhada por esgotamento de recursos naturais e degradação ambiental, incluindo desertificação, degradação da terra, escassez de água doce e perda de biodiversidade. Logo, a mudança climática é um dos maiores desafios do nosso tempo, e seus efeitos prejudicam a capacidade de todos os países em alcançar o desenvolvimento sustentável.

No Brasil, políticas públicas e ações com a sociedade civil vêm buscando contornar estes problemas locais. A Moratória da soja, por exemplo, é um pacto comercial realizado em julho de 2006, pela Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) e Associação Brasileira dos Exportadores de Cereais (ANEC) com o governo e a sociedade civil. Essa medida é um compromisso de não comercializar, nem financiar, soja produzida em áreas que foram desmatadas no Bioma após 22 de julho de 2008, data de referência do Código Florestal vigente (ABIOVE, 2019).

Dentre outros mecanismos, o monitoramento da Moratória da Soja utiliza um vasto conjunto de imagens de satélites de sensoriamento remoto, como o Agroideal, que é um sistema de inteligência territorial online e gratuito. Este sistema dá suporte à tomada de decisões para avaliar territorialmente os riscos socioambientais associados a investimentos para o setor da soja e da pecuária, buscando maior desempenho econômico e produtivo aliado a baixos impactos ambientais e sociais (ABIOVE, 2018; AGROIDEAL, 2019).

Neste contexto, as indústrias esmagadoras de grãos oleaginosas podem fazer parte deste cenário, onde grandes áreas agriculturáveis são destinadas a produção de alimentos para nutrição humana e animal, e de onde provém grande parcela de óleos vegetais consumidos pela população.

Além disso, temas como manufatura aditiva, logística reversa, ciclo de vida e economia de baixo carbono estão fazendo parte das tomadas de decisões para inovação e atendimento a clientes e legislações específicas. Desta maneira, unidades processadoras de grãos oleaginosos buscam cada dia mais, por tecnologias e processos que atendam a este panorama.

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os lipídios podem ter origem vegetal ou animal, e juntamente com proteínas e carboidratos formam as três principais classes de componentes alimentares. Quando consumidos em dieta equilibrada, têm numerosos efeitos benéficos e desempenham papéis-chave em muitas vias bioquímicas (DUNFORD; DUNFORD, 2004).

O Quadro 1 apresenta que lipídios podem ser classificados como simples, compostos ou derivados, mas óleos vegetais comestíveis são constituídos principalmente por acilgliceróis de ácidos graxos obtidos unicamente por fontes vegetais. Poderão conter pequenas quantidades de outros lipídios, como fosfatídeos, material insaponificável e ácidos graxos livres naturalmente presentes (CODEX, 2017).

Quadro 1 – Classificação dos lipídios

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

Fonte: Adaptado de Ribeiro e Seravalli (2007, p.112 a 125).

Esses compostos minoritários representam 1 a 2% dos óleos e são constituintes de grande interesse em diversas áreas de aplicação, mas na tecnologia de alimentos, alguns destes componentes podem trazer prejuízos ao produto acabado. Portanto, o refino é realizado com intuito de melhorar aparência, odor, sabor e estabilidade do produto pela remoção de componentes minoritários indesejáveis (ARAÚJO, 2012). Além disso, cada óleo vegetal apresenta características e composição de ácidos graxos específicos, tornando alguns deles mais importantes para uma alimentação equilibrada e até mesmo para contornar problemas de saúde.

3.2.1 Óleo de Soja

A soja (*Glycine max*) é um grão oleaginoso que corresponde a 49% da área plantada de grãos no Brasil, além de ser uma das fontes de proteínas mais utilizadas em rações para animais e estar cada vez mais presente na alimentação humana (PIRES; ALVES; FALCONI, 2020).

No Brasil, em 2019 foram processados 36.865 t de soja em grãos, com produção 28.402 t de farelo e 7.469 t de óleo. Desse total, 1.105 t de óleo de soja foram para exportação, 6.482 t para o consumo interno, com saldo de 254 t no estoque final (ABIOVE, 2020). Ainda, a soja é a oleaginosa mais usada na indústria do biodiesel no país, que no último ano teve produção de 5.899.482 m³, onde a soja respondeu por 70,4% da produção anual nas matérias-primas empregadas (BRASIL, 2020).

Para extração do óleo, o método químico é o mais empregado, utilizando o hexano em alta temperatura, em que se obtém o óleo e o farelo de soja, o qual é caracterizado por possuir baixo teor de extrato etéreo. Como alternativa, pode-se realizar a prensagem do grão de soja, considerada uma escolha economicamente interessante para minifúndios, visto que apenas uma prensa simples é requerida no processamento dos grãos (GRANDIS *et al.*, 2015).

Com este método o pequeno produtor pode realizar o plantio e a prensagem dos grãos de soja em sua propriedade para o fornecimento de torta aos animais, alimento semelhante ao farelo, sem a exigência de instalações específicas e com baixo risco à segurança. O maior teor de extrato etéreo residual presente nas tortas pode ser benéfico aos animais, principalmente em climas mais quentes (GRANDIS *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2014; PALMQUIST; MATTOS, 2011). Além disso, o óleo extraído pode ter aplicações na propriedade ou ainda ser comercializado, gerando rendimentos ao produtor.

A soja (*Glycine max*) tem em sua composição aproximadamente 40% de proteínas, 20% de lipídios, 17% de celulose e hemicelulose, 7% de açúcares, 5% de fibra e 6% de cinzas (JORGE, 2009). Segundo a EMBRAPA Soja, em razão da sensibilidade dessa planta ao fotoperíodo, cada cultivar de soja tem uma faixa limitada de adaptação em função do seu grupo de maturidade. Considerando a diversidade de ecossistemas e tipos de solo e clima (latitude e altitude), no Brasil

foram estabelecidas cinco macrorregiões sojícolas e 20 regiões edafoclimáticas distintas para pesquisa e indicação de cultivares (EMBRAPA, 2019).

O óleo de soja possui muitas vantagens, mas também algumas desvantagens quando comparado a outros óleos vegetais. Os altos níveis de ácidos graxos insaturados, facilidade na remoção de fosfatídeos, traços de metais e sabões que permanecem após a extração, são as principais vantagens. Apesar da presença natural de antioxidantes (tocoferóis) que não foram removidos durante o processamento também contribuir para sua estabilidade, as desvantagens incluem quantidades relativamente altas (superior a 2%) de fosfatídeos, e níveis elevados de ácido linolênico, que é responsável pela reversão de seu sabor e odor (JORGE, 2009).

3.2.2 Óleo de Canola

A história conta que as civilizações antigas da Ásia e Europa usavam o óleo de colza em suas lamparinas. Contudo, o consumo do óleo de colza é limitado devido ao seu alto nível de ácido erúcido (JORGE, 2009). Segundo a autora, foram desenvolvidas variedades de colza com teores mais baixos de ácido erúcido e glucosinolatos, a canola, porque testes biológicos em animais revelaram o potencial de dano ao coração de humanos pelo consumo de óleo com alto teor desse ácido graxo.

Segundo a EMBRAPA Trigo, a canola (*Brassica napus* L. var. oleífera) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas (como o repolho e a couve) e ao gênero *Brassica*. As sementes de canola (*Brassica napus* e *Brassica campestris*) são pequenas, redondas e podem ser de coloração amarela, marrom ou preta, com conteúdo de óleo variando entre 40 a 60%. Contudo, os grãos de canola atualmente produzidos no Brasil possuem em média, 38% de óleo e em torno de 24 a 27% de proteína (TOMM *et al.*, 2009; JORGE, 2009).

No Brasil, atualmente, se cultiva apenas canola de primavera, da espécie *Brassica napus* L. var. oleífera, principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná. Se destaca como excelente alternativa econômica para uso em esquemas de rotação de culturas, particularmente com trigo, soja, feijão e milho, quando cultivadas em sucessão aos cultivos de inverno (TOMM *et al.*, 2009).

De acordo com a Companhia de Abastecimento Nacional, no Brasil a canola é cultivada nos estados do Paraná e Rio Grande do Sul, sendo este último responsável por 97% da área plantada. Na safra de 2019 o volume final foi de 48,7 mil toneladas de grãos de canola (CONAB, 2020). Em dados anteriores, a companhia aponta que os maiores produtores e consumidores mundiais de canola grão são União Europeia e Canadá, respectivamente. O mesmo se aplica ao óleo de canola, onde a União Europeia tem produção em torno de 35%, seguida pelo Canadá com uma produção de 24% de todo óleo de canola produzido no mundo (CONAB, 2017).

O óleo pode ser obtido por prensagem, por extração com solvente ou pela combinação destes métodos. Segundo Jorge (2009), o óleo bruto é de coloração âmbar escuro com alto nível de fosfatídeos (3,5%), pigmentos e compostos sulfurados, que, após o refino, se apresenta amarelo claro, livre de cera, fósforo, enxofre, com odor e sabor suave. O óleo de canola apresenta, dentre os óleos vegetais, o menor conteúdo de ácidos graxos saturados, alto teor de monoinsaturados, poliinsaturados, e ácido erúico (C22:1). Óleo com baixo teor de ácido erúico se obtém de variedades de sementes oleaginosas das espécies *Brassica napus* L., *Brassica campestris* L. e *Brassica juncea* L., que já possuem baixo conteúdo deste ácido graxo.

Segundo o *Codex Alimentarius*, o óleo de canola deve conter no máximo 2% de ácido erúico, baseado no conteúdo total de ácidos graxos, e a concentração de brassicasterol deverá ser superior a 5% do conteúdo total de esteróis (CODEX, 2017). Os menores constituintes do óleo de canola oriundos das sementes são tocoferóis, esteróis, polifenóis e coenzimas. Além de fornecer valor nutricional e determinar propriedades organolépticas de óleos comestíveis, estes micronutrientes apresentam propriedades antioxidantes e conferem maior estabilidade aos óleos vegetais (FINE *et al.*, 2016).

Em decorrência de suas qualidades, o óleo de canola vem conquistando espaço no mercado ano após ano. Sua aplicação tem sido muito diversa, desde indicações de médicos e nutricionistas, como o óleo de melhor composição em ácidos graxos, até a produção de biodiesel, sendo o de maior uso na Europa. No Brasil, a região Sul oferece melhores condições para o cultivo da canola, vem sendo realizado com sucesso e apresenta perspectivas de aumento na sua produção.

3.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

A industrialização de oleaginosas constitui-se num amplo setor do sistema agroindustrial pela importância de seus produtos para várias indústrias, e como matéria-prima na indústria de alimentos para o consumo animal e humano (BARBOSA *et al.*, 1998). O teor de óleo e os níveis de proteína no farelo diferem de acordo com o tipo de oleaginosa. Além disso, a importância de tortas e farelos obtidos a partir destas sementes, diz respeito ao seu conteúdo relativamente alto de proteína, e por isso são usados com alimentos para animais (MORGAN, 1993).

Segundo ABIOVE, o Brasil tem capacidade instalada para processamento de 192.644 ton/dia de grãos, refino de 22.594 ton/dia de óleo bruto, e envase de 14.180 ton/dia de óleos vegetais refinados. Das unidades ativas, a soja é líder no processamento, mas outras oleaginosas como algodão, girassol, canola, amendoim e mamona também são processadas (ABIOVE, 2019). Em todo o mundo, a produção de óleos vegetais é liderada por soja, palma e canola, respectivamente, e países como China, Índia, Brasil, Nigéria, Indonésia e Paquistão são os maiores consumidores de óleos comestíveis (PARCELL *et al.*, 2018).

Assim, apesar do óleo de soja permanecer como principal óleo vegetal em produção e consumo desde a década de 1950, globalmente ocorreram mudanças estruturais que abriram oportunidades para outros óleos comestíveis e inovações na cadeia de produção. Isto levou a um crescente fornecimento mundial de outros óleos vegetais, como palma, canola e girassol (MORGAN, 1993; PARCELL *et al.*, 2018).

Pesquisadores também apontam mudanças e tendências globais no perfil dos consumidores de óleos vegetais, ilustrando a necessidade dos agronegócios darem resposta a estas variáveis do mercado (PARCELL *et al.*, 2018). A evolução da tecnologia de processamento lipídico neste século tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitos produtos alimentares atualmente disponíveis, que atendam aos requisitos nutricionais de consumidores mais exigentes e bem informados (GUPTA, 2017).

Este crescimento pode ser atribuído a preços mais competitivos de outros óleos, além de políticas públicas que muitos países realizaram para promover produção doméstica e autossuficiência em óleos vegetais desde a década de 80 (MORGAN, 1993). Atualmente, dentre os fatores que causaram a mudança no consumo de óleos vegetais abrange a composição de ácidos graxos, e tem sido

fortemente explorada pelas indústrias como componente competitivo em declarações comerciais para criar demandas (PARCELL *et al.*, 2018).

3.3.1 Processamento de Soja e Canola

Conforme comentado anteriormente, apesar da soja ainda apresentar maior relevância em quantidade de produção e consumo, outros óleos estão em crescente ascensão neste mercado. Dentre eles está o óleo de canola, que tem países da União Europeia, China, Canadá, Índia, Ucrânia e Austrália como maiores produtores mundiais (TINEK *et al.*, 2012).

Tecnologias para extração e purificação de óleos e gorduras dependem das características da fonte oleaginosa, e devido à diversidade dos tecidos que armazenam substâncias graxas, não existe um processo universal para extração de óleos e gorduras (RAMALHO; SUAREZ, 2013). Para industrialização de sementes oleaginosas como soja e canola, as etapas podem ser divididas em: (i) produção do óleo bruto e de torta ou farelo residual e (ii) refino dos óleos brutos produzidos.

Os métodos convencionais para extração de óleos vegetais são basicamente a extração mecânica e extração por solvente, ou ainda os métodos combinados prensagem/solvente. Para oleaginosas como soja, com baixo teor de óleo (18-20%) a extração por solvente tem sido aplicada em larga escala. Em grãos com maior teor de lipídios como a canola (40-45%), é comum utilizar o método combinado prensagem/solvente (MORETTO; FETT, 1998; O'BRIEN; FARR; WAN, 2000; GABER *et al.*, 2018).

Nestes dois métodos, etapas semelhantes são aplicadas no início do processamento, e diz respeito às condições de limpeza e armazenamento dos grãos, e posterior preparo das sementes. A preparação das sementes envolve todos os procedimentos necessários para uma boa extração do óleo, e compõe as etapas de descascamento e quebra das sementes, cozimento, laminação, e expansão da massa (TIRITAN; BEUX, 2006).

Eventualmente, alguns equipamentos de extração mecânica e, ou algumas plantas de extração por solventes dispensam determinadas operações de preparo, mas estas particularidades não serão discutidas neste trabalho.

3.3.2 Extração por Solventes

Na extração por solvente, o hexano é preferido por apresentar várias vantagens, principalmente o seu baixo ponto de ebulição que diminui a decomposição do óleo. Por outro lado, entre as desvantagens estão a alta inflamabilidade e o alto custo. A solubilização do óleo no solvente ocorre por dois mecanismos: a dissolução por simples contato entre as células vegetais destruídas durante a prensagem ou moagem, ou através de difusão, onde o óleo atravessa lentamente as paredes semipermeáveis das células intactas para o meio líquido (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Atualmente, plantas industriais operam em regime contínuo e contemplam etapas para extração de óleo com hexano; evaporação do solvente da miscela; dessolventização do farelo; condensação do hexano; e unidades complementares para tostagem do farelo e degomagem do óleo bruto. Dentre estas unidades, o principal equipamento do processo é o extrator, que pode ser basicamente de dois tipos/modelos: (a) Esteira contínua, composta por uma correia vertical com cestos girando em sentido horário; ou (b) Tipo Rotocell, com forma de um cilindro dividido em partes.

Nos dois modelos, a extração é realizada em contracorrente, onde a massa que entra é percolada pela miscela mais concentrada, passando gradativamente mistelas mais diluídas, até a entrada de solvente puro. O tempo de contato entre a massa e o solvente quente é muito importante, pois o solvente age por difusão e arraste. Logo após a passagem do solvente puro, a massa de farelo é descarregada e conduzida ao dessolventizador, onde o solvente é eliminado do farelo (TIRITAN; BEUX, 2006).

Após a dessolventização, o farelo que sai deste processo é tostado para inibir fatores antinutricionais (FAN), pois algumas oleaginosas apresentam quantidades relevantes, como soja, canola e seus coprodutos (farelo/torta). O principal FAN na soja é inibidores de tripsina, e na canola são glucosinolatos. Em produtos derivados da soja, o aquecimento é necessário para desnaturar inibidores de tripsina, já a canola tem cultivares modernos com conteúdo total moderado de glucosinolatos na maioria de seus coprodutos (WOYENGO *et al.*, 2016).

3.3.3 Extração Mecânica

Tendo em vista que o hexano é tóxico tanto para o ser humano que o manipula, como em alimentos que entram em contato com ele, ultimamente, fabricantes de equipamentos para processamento de óleos comestíveis estão cientes das expectativas de quem compra estes equipamentos sobre processamento verde e alimentos orgânicos (VAVPOT *et al.*, 2014). Como alternativa, a extração de óleo por prensagem mecânica é efetuada basicamente através de prensas contínuas, também conhecidas como prensas expeller¹, conforme descrito a seguir.

A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangulares distanciadas por meio de lâminas. O espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e, ao mesmo tempo, atuar como filtro para as partículas do resíduo da prensagem (torta). No centro do cesto, gira uma rosca que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone na saída e pode alcançar centenas de atmosferas por cm² (MANDARINO, 2015, p. 13).

As sementes das variedades atualmente cultivadas de canola contêm mais de 40% de lipídios, o que leva a menor tolerância do grão à umidade, em comparação com sementes de cereais. Desta forma, o teor ideal de umidade da canola aplicada na extração de óleo deve ser de 6 a 8% (TINEK *et al.*, 2012). O processamento industrial tradicional utiliza prensas contínuas para extração do óleo de canola, deixando uma torta com teor de óleo entre 15 e 20%. Em seguida, normalmente o óleo restante na torta é recuperado por extração com hexano (GABER *et al.*, 2018). Esta extração por solvente segue as mesmas diretrizes comentadas anteriormente, com exceção da etapa de tostagem.

Atualmente, existe no mercado equipamentos para extração mecânica que alcançam maiores rendimentos de óleo extraído por prensagem, portanto, a torta apresenta menores teores de óleo residual. Isto se deve, principalmente por fabricantes terem identificado os benefícios do pré-tratamento por extrusão dos grãos triturados e posterior prensagem, resultando em torta com 4 a 6% de óleo para soja e 5 a 6% para canola (VAVPOT *et al.*, 2014).

¹ “Expeller” é uma marca registrada mundialmente pela Anderson International Corporation desde 1900. Existem alguns nomes que usam o sufixo “™”, mas não são marcas registradas, apenas são usadas em negócios para designar a atividade do usuário, o qual reivindica o direito de uso exclusivo (VAVPOT, 2014, p.17).

3.3.4 Métodos Modernos de Extração

Diante de informações como estas, há anos pesquisadores têm empreendido esforços em soluções e alternativas ecológicas para substituição de solventes como o hexano, aumentando o rendimento e a qualidade do óleo (GABER *et al.*, 2018; PROCTOR, 2011). Além disso, os processos industriais convencionais (prensa/solvente) apresentam alguns inconvenientes, como equipamentos muito caros para instalar e manter, alto nível de perigo devido às grandes quantidades de solvente empregadas e indesejáveis efeitos colaterais na qualidade dos produtos acabados, principalmente devido às altas temperaturas alcançadas em algumas etapas (SANTOS; FERRARI, 2005).

Deste modo, alternativas que vêm sendo exploradas há alguns anos buscam melhorar o rendimento e a qualidade do óleo inclui (i) extração com fluido supercrítico (CO₂); (ii) extração enzimática em solução aquosa (iii) processamento com microondas; e (iv) processamento com ultrassom (GABER *et al.*, 2018; PROCTOR, 2011; SANTOS; FERRARI, 2005). As duas últimas tecnologias podem ser implementadas como novos processos ou como intervenções de processamento nos processos tradicionais (GABER *et al.*, 2018).

Além de técnicas modernas para extração de óleos vegetais, atualmente pesquisas também se dedicam ao cultivo e extração de óleo de microalgas, visando o desenvolvimento de processos economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis na utilização desta biomassa.

As microalgas são consideradas um candidato interessante para produção sustentável de óleos comestíveis, pois contém alto teor de óleo com ácidos graxos polinsaturados. Em função de altas taxas fotossintéticas e produtividade, são superiores às oleaginosas terrestres para a produção de óleos comestíveis (XUE *et al.*, 2018, p. 1).

Como microalgas são cultivadas em ambientes aquáticos, métodos para extração desse óleo estão considerando a influência da água, e alguns deles já buscam aliar a extração a etapas preliminares para refino.

3.4 REFINO

O óleo que sai dos processos de extração (solvente, prensa ou combinados) é chamado de óleo bruto, e normalmente possui diversos contaminantes. De acordo com Jorge (2009), embora existam casos isolados de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite dendê e outros, a grande maioria dos óleos e gorduras destinadas ao consumo humano é submetida ao refino. O refino tem como objetivo, melhorar a aparência, odor e sabor do óleo bruto pela remoção dos seguintes componentes:

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

Portanto, o refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam tornar óleos brutos em óleos comestíveis (MORETTO; FETT, 1998), e são realizados principalmente por via química ou física, além de tecnologias verdes que estão sendo aplicadas em algumas etapas. Segundo a Instrução Normativa nº 49 (MAPA, 2006), o refino químico de óleos vegetais inclui degomagem, neutralização, clarificação e desodorização, admitindo que possa ser efetuado sem a neutralização, se o óleo assim o permitir. Estas etapas são comentadas a seguir.

3.4.1 Degomagem

A degomagem é a primeira etapa do refino, que tem por finalidade remover do óleo bruto fosfolipídios, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados por via química ou física (MORETTO; FETT, 1998).

Segundo as autoras, os principais motivos que levam à degomagem do óleo bruto são:

- Facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;
- Produzir fosfatídeos como um subproduto valioso;
- Facilitar a etapa subsequente de refino alcalino (maior rendimento e qualidade, menor poluição);
- Eliminar fosfolipídios e outros compostos indesejáveis de forma eficiente para refino físico.

Fosfolipídios ou fosfatídeos são lipídios compostos que possuem ésteres formados de glicerol, ácidos graxos, ácido fosfórico e outros grupos, normalmente nitrogenados (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Segundo Gupta *et al.* (2017) esses compostos também são conhecidos como borra ou gomas, e seus níveis geralmente são expresso em partes por milhão de fósforo. Os cinco principais grupos dos fosfolipídios encontrados na maioria dos óleos vegetais são: fosfatidilcolina; fosfatidiletanolamina; fosfatidilinositol; fosfatidilserina e ácido fosfatídico.

Estes compostos que estão presentes em óleos brutos podem ser agrupados em dois tipos, de acordo com sua afinidade pela água: (i) fosfolipídios hidratáveis e (ii) fosfolipídios não hidratáveis, portanto, existem vários métodos para degomagem, em função das características de cada óleo. O tratamento com água a 60-70 °C hidrata alguns dos fosfolipídios em óleos brutos, que sedimentam ou podem ser separados por centrifugação (5.000-6.000 rpm). Este processo com água deve sempre ser aplicado se a lecitina for recuperada, usualmente aplicado ao óleo de soja (JORGE, 2009).

Para remoção de fosfolipídios não hidratáveis, deve ser realizado pré-tratamento do óleo bruto com ácidos, como cítrico, fosfórico, maleico, anidrido ácido, etc., tornando-os hidratáveis pela retirada de cátions bivalentes absorvidos (como metais cálcio e magnésio) que interferem na hidratabilidade. Também podem ser utilizados agentes quelantes como EDTA, e posterior separação das gomas por centrifugação (GUPTA, 2017). A quantidade de fosfolipídios não hidratáveis em um óleo bruto depende de muitos fatores, como o tipo e qualidade da semente, condições climáticas durante o desenvolvimento da semente, sua colheita, armazenamento, acondicionamento, moagem e extração (JORGE, 2009).

No caso do óleo de soja, a etapa de degomagem pode produzir lecitina de qualidade alimentar. Como produto comercializável, este coproduto gera rendimentos à planta de refino ao invés de produzir grandes quantidades de sabões que não tem valor de mercado. Além disso, a degomagem traz uma grande contribuição na redução dos custos de tratamento de águas residuais (FARR, 2000).

Os pontos negativos dos processos de degomagem se referem especialmente ao condicionamento com ácido fosfórico, pois, apesar do método remover fosfolipídios e compostos indesejáveis, formam-se ésteres de ácido fosfórico, ácidos graxos livres e ácido fosfórico residual (ARAÚJO, 2012).

3.4.2 Neutralização

As principais impurezas solúveis que se pretende eliminar no processo de neutralização são: ácidos graxos livres, fosfolipídios e seus complexos metálicos, especialmente ferro, cálcio e magnésio. Pode-se obter também a remoção parcial de pigmentos e esteróis (JORGE, 2009).

Óleos como soja e canola têm níveis relativamente altos de impurezas, incluindo fosfatídeos e substâncias proteicas e mucilaginosas. Ainda que essas substâncias possam ser removidas simultaneamente com os ácidos graxos livres na etapa de neutralização, a eficiência operacional, o rendimento e a qualidade são aprimorados quando a degomagem é previamente realizada (FARR, 2000).

Deste modo, a neutralização cáustica normalmente é realizada tratando o óleo degomado com hidróxido de sódio diluído, em processo contínuo, semicontínuo ou bateladas. Esta etapa também remove ácido fosfórico remanescente da etapa anterior (degomagem), formando sabões com os ácidos graxos livres e impurezas não glicerídicas. Estes sabões, também conhecidos como borra, podem ser separados por força de sedimentação ou centrifugação (JORGE, 2009; O'BRIEN, 2000).

Em seguida o óleo neutro é lavado com água, e novamente impurezas e sabões residuais são separados por centrifugação. Imediatamente o óleo é seco a vácuo, e segue para etapa de branqueamento (O'BRIEN, 2000). Embora o objetivo principal da neutralização seja a remoção de ácidos graxos livres, esta operação

apresenta como desvantagem a formação de sabões, diacilgliceróis e água (ARAÚJO, 2012).

3.4.3 Branqueamento

O processo de clarificação, também chamado de branqueamento, visa à redução na quantidade de corantes naturais (carotenóides e clorofila) nos óleos neutros, atendendo à preferência dos consumidores. Também são removidas parcialmente impurezas como sabões residuais, metais pró-oxidantes, compostos de enxofre, peróxidos e traços de aldeídos e cetonas provenientes da decomposição de hidroperóxidos (JORGE, 2009). Ao contrário do refino químico, este é um processo físico em que as impurezas citadas são removidas por adsorção. As impurezas e os locais ativos no adsorvente são atraídos um pelo outro, pela Força de atração de Van der Waals (GUPTA, 2017).

Os adsorventes mais utilizados no branqueamento de óleos são argila ativada, sílica e carvão ativado, e a eficácia da argila ativada por ácido melhorou ao longo dos anos. A indústria de óleo vegetal aprendeu que a cor vermelha no óleo refinado, atribuída aos carotenóides e que são parcialmente adsorvidos durante a clarificação, podem ser destruídos em processos posteriores (hidrogenação e desodorização) por ação do calor. A clorofila, em contrapartida, deve ser eliminada no processo de clarificação, uma vez que a sua concentração não é afetada pelo calor nem pelos processos subsequentes (JORGE, 2009; GUPTA, 2017).

Pequenos excessos de argila não contribuem para remoção da cor vermelha, e é prejudicial para estabilidade do óleo. Além disso, problemas podem ocorrer na etapa de branqueamento e dizem respeito à formação de ácidos graxos *trans*, cetonas e aldeídos, ácidos graxos livres, dímeros e polímeros e traços do adsorvente (GUPTA, 2017; ARAÚJO, 2012).

3.4.4 Desodorização

A desodorização é o último grande passo na refinaria de óleos comestíveis, quando se remove compostos voláteis, muitos dos quais associados a sabores e odores indesejáveis, assim como muitas das qualidades de estabilidade podem ser

controladas. Estes compostos voláteis podem ocorrer naturalmente, ou transmitidos por processos unitários anteriores, além de produtos formados durante o armazenamento, como ácidos graxos, peróxidos, aldeídos, cetonas, álcoois e outros compostos orgânicos. O branqueamento normalmente confere sabor e odor “terrosos”, enquanto a hidrogenação acrescenta um odor e sabor que só podem ser descritos como típicos e indesejáveis (O'BRIEN, 2000).

De acordo com Gupta (2017), o óleo refinado e branqueado é destilado a vapor sob alto vácuo para torna-lo palatável, removendo os compostos odoríferos. Além disso, inúmeras outras funções são listadas abaixo:

- Redução de ácidos graxos livres para <0,05%, de preferência <0,03%.
- Redução da cor vermelha e amarela no óleo refinado e branqueado e torna mais claro pelo branqueamento a quente no processo de desodorização que descolora os carotenóides a alta temperatura sob vácuo.
- Remoção dos compostos odoríferos, como aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, lactonas, álcool, etc. produzidos a partir da decomposição dos óleos.
- Redução no índice de peróxido, com aumento no valor de anisidina.

Dentre as desvantagens desse processo, pode-se relacionar perda de porção significativa dos antioxidantes naturais (principalmente tocoferóis e alguns esteróis), aumento na quantidade de polímeros, dienos conjugados ou outros produtos de decomposição de óleo. Também ocorre aumento detectável, do teor de ácidos graxos *trans* no óleo, dependendo da temperatura do desodorizante (GUPTA, 2017; ARAÚJO, 2012).

3.4.5 Embalagem

Como a desodorização é a etapa final no processamento de óleo vegetal comestível, e o próximo passo é o armazenamento, é necessário embalar para envio do produto. Portanto, na saída do desodorizador o óleo deve estar pronto para o transporte (GUPTA, 2017).

A maioria dos óleos de salada e de cozinha é embalada em recipientes para uso doméstico, restaurante ou grande processador de alimentos. O processamento

necessário para a maioria dos óleos inclui medidas de preservação da estabilidade oxidativa, como proteção de nitrogênio, controle de temperatura, prevenção de luz e adição de quaisquer aditivos exigidos pelos produtos individuais (O'BRIEN, 2000).

Com o produto embalado, é necessário que os padrões de qualidade sejam atendidos, caso contrário será reprocessado. Também poderá ser devolvido pelos usuários industriais por qualidade insatisfatória, ou haverá reclamações sobre as marcas de consumo. No entanto, é caro para a empresa responder a essas reclamações, e que poderá levar à perda de clientes a longo prazo. Por fim, é importante destacar que mesmo utilizando as melhores práticas industriais, não é possível produzir óleo refinado de qualidade se o óleo bruto não tiver, também, a melhor qualidade (GUPTA, 2017).

3.5 PROBLEMAS CAUSADOS PELO REFINO E POSSÍVEIS SOLUÇÕES

Alguns problemas causados nas etapas de refino convencional foram comentados nos tópicos anteriores, no entanto, pesquisadores têm descoberto substâncias tóxicas, cancerígenas e promotoras de diversos males à saúde humana em óleos vegetais, normalmente associadas aos processos de extração e refino.

No Brasil, parâmetros como gorduras *trans* são regulados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e normas recentes estão propondo medidas de controle para estes contaminantes. Gorduras *trans* industriais em óleos refinados são produzidas em função do tratamento térmico aplicado durante a etapa de desodorização. Atualmente, a norma impõe limite de 2% em óleos refinados, mas o prazo para adequação das indústrias é 2023, quando não será mais permitida presença de gorduras *trans* em alimentos (BRASIL, 2020).

O *Codex Alimentarius* tem reportado o 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD), seus ésteres (3-MCPDEs) e ésteres de glicidol (GE) como carcinogênicos e nefrotóxicos. Estudos de toxicologia mostram que o 3-MCPD e 3-MCPDE têm efeitos nos rins, em órgãos reprodutores masculinos e são cancerígenos não genotóxico, já glicidol seus ésteres (GE) são carcinógenos genotóxicos (CODEX, 2019).

A exposição ao 3-MCPDE e GE se dá através do consumo de óleos refinados, fórmula infantil, suplementos alimentares, produtos de batata frita e produtos de panificação. Desta forma, durante a 83ª reunião do comitê de

especialistas em aditivos alimentares da FAO/OMS (JECFA), foi recomendado especial esforço para redução destes compostos em fórmulas infantis (Ibid.).

Outras agências de segurança alimentar e comitês de pesquisa têm estudado hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), furanos, metilfuranos, e outros compostos que estão presentes na cadeia de alimentos. Existe esforço tanto na indústria, como na academia e órgãos de pesquisa para eliminar contaminantes de óleos vegetais refinados e alimentos processados (ALEXANDER, *et al.*, 2008; CONTAN, 2016; KNUTSEN, *et al.*, 2017).

Alguns trabalhos concluíram que é necessário estudo para eliminação de ésteres 3-MCPD em óleos vegetais refinados, e que estas ações podem incluir a prevenção da sua formação através da seleção cuidadosa de matérias-primas e/ou modificação das condições de refino (ALBUQUERQUE *et al.*, 2014; ERMACORA; HRNCIRIK, 2014; MAY *et al.*, 2016; ZANG *et al.*, 2013). O relatório da JECFA indica que a formação destes compostos se dá por diferentes mecanismos, e está relacionada a altas temperaturas durante a desodorização e presença de cloro.

Diante de estudos como estes, a *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) apresentou na 83ª reunião, em maio de 2019, uma proposta para mitigação destes compostos. A instrução pretende fornecer às autoridades nacionais e locais, produtores, fabricantes e outros órgãos relevantes orientações para prevenir e reduzir a formação de 3-MCPDE e GE em óleos refinados e produtos alimentícios preparados com óleos refinados. Esta orientação abrange três estratégias: (i) Boas Práticas Agrícolas; (ii) Boas Práticas de Fabricação e; (iii) Seleção e uso de óleos refinados em produtos alimentícios feitos a partir deles.

Dentre as boas práticas de fabricação, a proposta para mitigação de 3-MCPDE e GE em óleos vegetais refinados faz vários apontamentos sobre etapas do refino convencional, dando ênfase a altas temperaturas e possibilidades para sua redução (CODEX, 2019). Na etapa de degomagem, se recomenda baixas concentrações de ácidos e redução na temperatura. Para neutralização, o refino químico é favorito em relação ao refino físico, mas traz como pontos negativos a perda excessiva de óleo, além de apresentar maior impacto ambiental. O branqueamento deve evitar utilização de argilas que contenham altos teores de compostos clorados, dando preferência a argilas com pH neutro.

A etapa crítica no refino de óleos vegetais é a desodorização, e as práticas recomendadas para mitigação de 3-MCPDE e GE indicam que é possível reduzir as

temperaturas e tempos de trabalho, usando outras rotas de processo ou equipamentos. Também são apontadas práticas de tratamento pós-refinação, incluindo clareamento e desodorização adicionais. Dentre outras recomendações, o documento indica que devem ser considerados os impactos gerais na qualidade de óleos refinados, e impactos ambientais das medidas adotadas para mitigação.

Para soluções de problemas como estes, processos alternativos vêm sendo aplicados para processamento de óleos vegetais comestíveis. Dentre eles, a degomagem enzimática que foi desenvolvida ainda na década de 1990 está ganhando espaço. O método se baseia na hidrólise em meio aquoso, e as enzimas mais utilizadas em aplicações industriais são as fosfolipases, caracterizadas por hidrolisar a ligação éster de fosfolipídios. Diferentes métodos foram patenteados para esta aplicação, cada um deles com vantagens e desvantagens, normalmente empregado em óleos ou gorduras específicas (DAYTON; GALHARDO, 2014; YE *et al.*, 2016; PIRES; ALVES; FALCONI, 2020;).

Outros processos têm buscado a extração e, ou processamento de óleos vegetais, como extração enzimática aquosa, processamento com fluidos supercríticos (CO₂), separações com membranas e nanoneutralização (DEWETTINCK; LE, 2011; SANTOS; FEFRRARI, 2005; SVENSON; WILLITS, 2014; YE *et al.*, 2016). Além disso, tecnologias podem reformular perfis de ácidos graxos, com alterações de atributos e características do óleo (PARCELL *et al.*, 2018).

3.5.1 Extração Líquido-Líquido em Óleos Vegetais

Embora aplicada com sucesso há muito tempo como uma técnica de separação laboratorial, a nível industrial, a extração líquido-líquido teve aplicação nas primeiras décadas do século XX, para solução de problemas na remoção de hidrocarbonetos aromáticos do querosene. Após a Segunda Guerra Mundial, teve grande desenvolvimento na indústria, alcançando os mais diversos setores, desde a extração de metais nobres até a purificação de antibióticos, destacando-se na indústria petroquímica (RABELO, 1995).

Também conhecida como extração por solvente, ocorre quando dois líquidos são postos em contato para extração de um componente específico. A solução de alimentação e o solvente devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis,

favorecendo a extração dos componentes desejados. A extensão da separação pode ser controlada e aumentada utilizando-se múltiplos contatos.

Em óleos vegetais, a remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação), comumente realizada por neutralização alcalina, pode ser realizada pelo emprego de álcoois de cadeia curta. O reciclo de solvente é realizado para conduzir o número de contatos suficientes, até atingir o padrão de qualidade do óleo neutro (refinado) e recolher do extrato os ácidos graxos livres (soluto) (DIAS *et al.*, 2015; RODRIGUES; GONÇALVES, 2016).

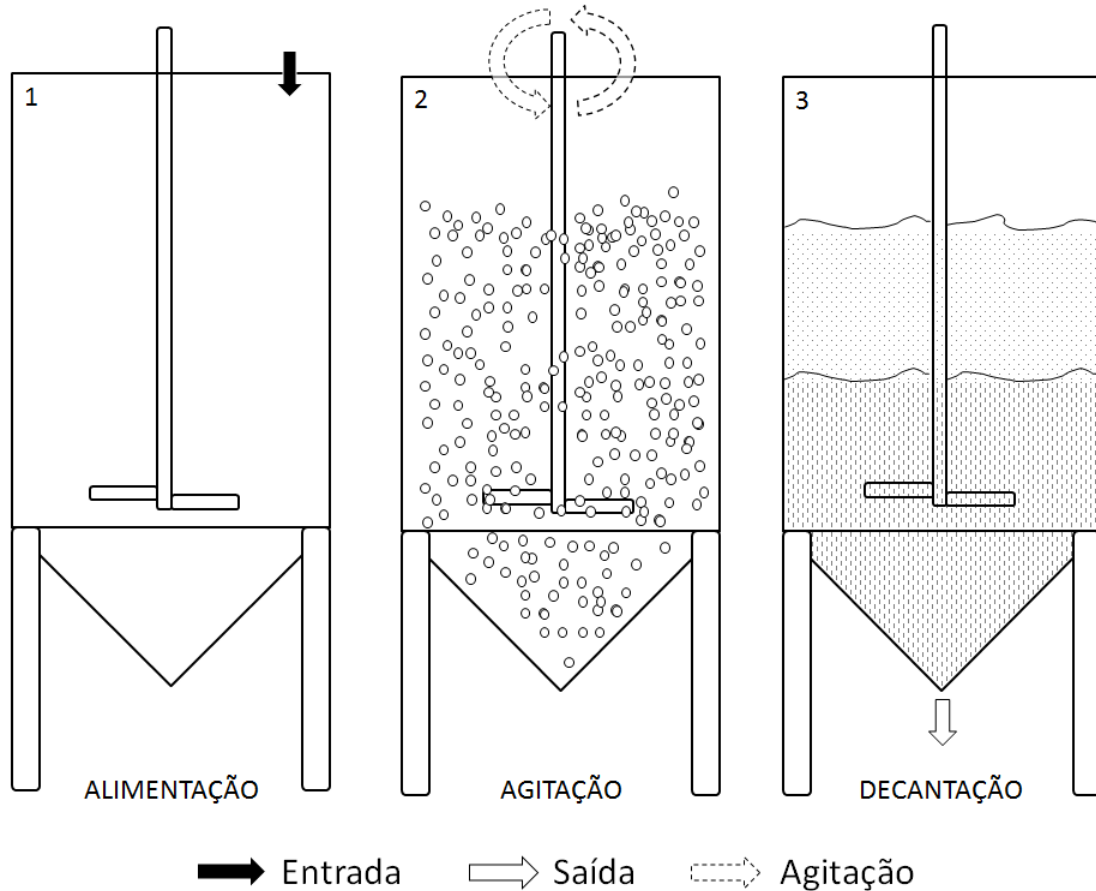
Em comparação com a desacidificação química, a extração líquido-líquido tem produção de efluentes, consumo de água e energia menores, devido ao procedimento ser conduzido em baixa temperatura e pressão (CHIYODA *et al.*, 2010).

Visto o refino de óleos vegetais envolver outras operações, com diferentes propósitos, May, Homrich e Ceriani (2016) avaliaram que a desodorização também pode ser realizada por extração líquido-líquido, pois os solutos a serem removidos são compostos odoríferos, como ácidos carboxílicos de cadeia curta. O etanol anidro demonstrou-se adequado como solvente para a desodorização de óleos vegetais, fornecendo altos valores de coeficientes de distribuição de soluto (ácidos carboxílicos de cadeia curta) e altos valores para seletividades de solvente (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016).

Na literatura normalmente os experimentos e equipamentos de uso industrial para extração líquido-líquido utilizam colunas, pois atende a processos contínuos e elevadas taxas de rendimento na extração e recuperação do solvente. Mas a literatura indica também, sistemas de contato e separação de fases em estágios.

Nesta categoria, se enquadram os misturadores-decantadores, utilizados em processos hidrometalúrgicos, na produção de produtos farmacêuticos e agrícolas, entre outras aplicações. Conforme apresentado na Figura 1, este processo consiste basicamente em promover o contato entre líquidos imiscíveis em uma intensidade suficiente para gerar gotas e facilitar uma boa transferência de massa, com posterior separação por decantação. Esses misturadores-decantadores possuem desvantagens em relação ao tempo de residência e ao tamanho dos equipamentos (FERNANDES, 2009).

Figura 1 - Esquema de um sistema de contato e separação em estágios



Fonte: Autora (2020)

Ainda, no Brasil existe patente sobre o processo de desacidificação de óleos e gorduras por extração líquido-líquido, e os autores propõem que “o sistema e processo também preveem a possibilidade de integrar a etapa de desodorização do óleo ou gordura na própria parte do presente processo associada à dessolventização da corrente de refinado” (PI 0900869-1 A2, p.15).

Comparando esta técnica com processos convencionais, Rodrigues *et al.* (2007) concluem que o uso deste processo em escala industrial requer mais investigações, incluindo a qualidade do produto final, avaliação da recuperação do solvente, e uma análise econômica para estimar o custo final desta técnica alternativa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O óleo de canola foi obtido por extração mecânica de 300 kg de grãos da região sudoeste do Paraná (GEBANA, Brasil), no equipamento *CompactPress* CP50, com capacidade de 100 Kg/h (SILOFERTIL, Brasil). A filtração do óleo de canola foi realizada em filtro a vácuo, protótipo que faz parte da usina piloto instalada no fabricante. Como elemento de filtração foi utilizada lona em poliéster 700 gr/m² permeabilidade 100 (L/d²/Min 20 mm CA).

Óleo de soja foi extraído no equipamento *CompactPress* CP200, com capacidade para 600 Kg/h (SILOFERTIL, Brasil), pelo processamento de 12.000 kg de grãos provenientes da região sudoeste do Paraná (INSUAGRO, Brasil). Em função do maior volume obtido, o óleo de soja foi centrifugado no equipamento *Decanter*² (LINDNER, LTS 195, velocidade indisponível³).

Os solventes utilizados foram de grau técnico, etanol 95 °GL de fonte amilácea para experimentos com óleo de canola, e etanol 96 °GL da cana-de-açúcar para ensaios com óleo de soja. O álcool de cereais foi recebido em cortesia, e em função do volume insuficiente para condução dos experimentos preliminares, foi adquirido etanol anidro e padronizado em seu ponto azeotrópico, 96 °GL.

Para degomagem dos óleos soja e canola foi utilizada água destilada, e ácido cítrico (grau analítico) apenas para óleo de canola. Todas as etapas de refino foram baseadas na relação mássica de produtos (óleo, água, etanol, extrato). Desta forma, baldes plásticos de 20 litros e balança (máx. 30 kg) foram utilizados para pesar todas as entradas e saídas.

² Decantadores centrífugos consistem basicamente em um recipiente horizontal de parede sólida, com uma zona cilíndrica e uma zona cônica. Os sólidos se movem para a parede e o líquido para o centro. Um transportador tipo parafuso raspa os sólidos da parede, e os move mecanicamente em direção à saída de sólidos (BERK, 2009, p. 230).

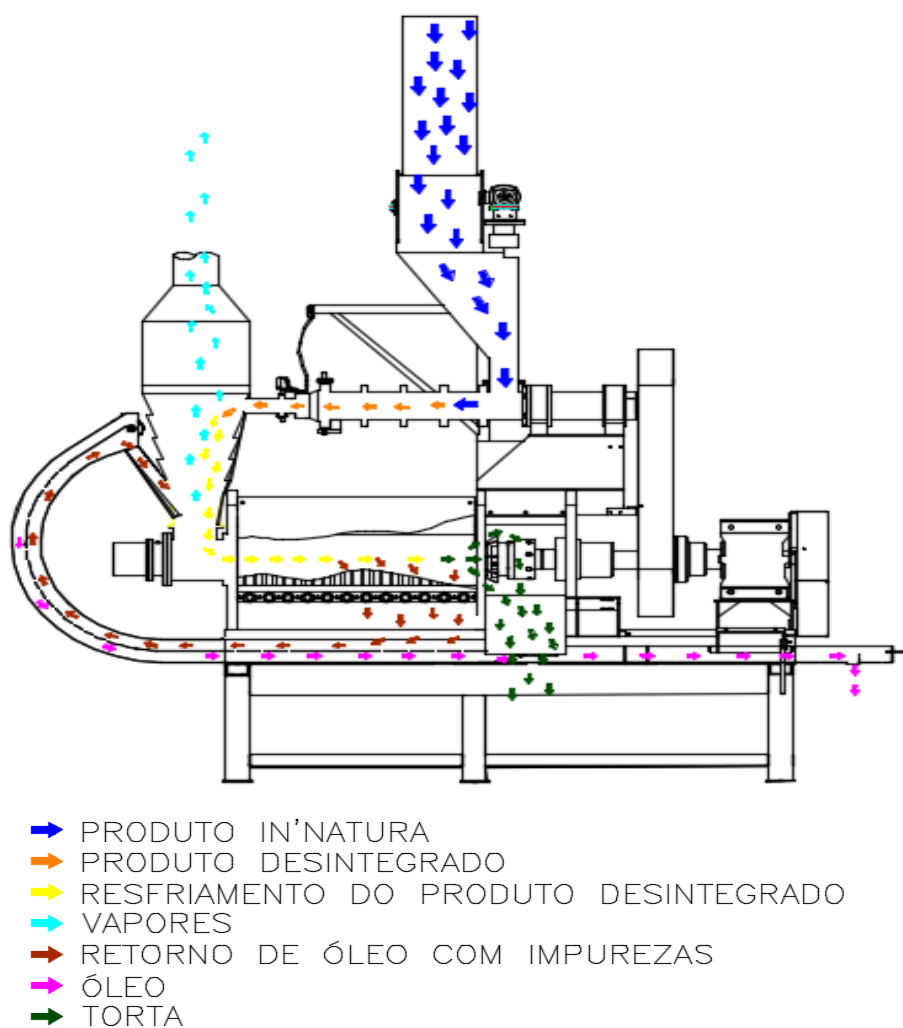
³ Velocidade de rotação não informada pelo fabricante.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração Óleos Vegetais

Os óleos vegetais brutos foram extraídos na empresa Silofértil, localizada no sudoeste do estado do Paraná, fabricante de equipamentos para extração mecânica de óleos vegetais, e tem em seu portfólio quatro modelos que se diferem na carga de processamento em kg/h. Esses equipamentos acompanham um sistema para preparo das sementes, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2- Fluxograma máquina de extração mecânica *Compact Press CP-200*



Fonte: Dério Rost & Cia Ltda.

Neste preparo, os grãos inteiros com casca foram conduzidos para a Desintegradora (DS), onde passaram por vários helicoides que transportaram a massa forçando a passagem por anéis rotativos e fixos. Entre estes anéis determinaram-se folgas, que progressivamente vão diminuindo e restringindo sua passagem a cada estágio.

O grão ficou circulando dentro do primeiro estágio até ser totalmente fragmentado na medida da folga do segundo, terceiro até vencer o curso total do canhão da DS. Neste processo o grão sofre alterações, se desintegra pela força mecânica que desencadeia um fenômeno físico térmico e eleva a temperatura e pressão.

Continuamente em frações de segundos essa massa foi expulsa para fora, e ao atingir o ambiente sofria então um choque térmico e de pressão que conclui o trabalho de rompimento dos bolsões de óleo. Então esse grão já fragmentado seguiu para a prensa contínua, onde se efetuou a extração do óleo. O ajuste do equipamento foi realizado a partir da temperatura da desintegradora, que, em sintonia com a carga elétrica do motor, em CLP específico estabeleceu a carga de entrada de produto na máquina. Após alguns minutos em funcionamento, o equipamento atingiu o estado estacionário e manteve estas condições de processo durante o período que esteve ligado.

No final deste processo são obtidos dois produtos: a torta, que é a parte sólida resultante da prensagem, e o óleo que contém partículas sólidas resultante da prensagem. O óleo bruto passou por um processo de filtragem ou centrifugação para remoção das impurezas nele contidas por arraste e a torta foi armazenada em bolsas (40 kg) e bags (500 kg). As amostras de óleo em todas as fases da pesquisa foram armazenadas em refrigerador a 10 °C.

4.2.2 Ensaio em Escala de Bancada

Para estabelecer as condições do processo de extração líquido-líquido foram realizados dois ensaios em escala de bancada, com óleo de soja previamente degomado em escala piloto (item 4.2.3), denominadas amostras S1 e S2. O aparato experimental (Figura 3) era composto por 1 agitador mecânico com velocidade de 280 RPM (SILOFERTIL, Brasil); 1 banho-maria em temperatura de 45 °C (SILOFERTIL, Brasil); béquer (2 L) e funil de

separação (2 L). Os tempos de processo foram semelhantes às condições de operação da planta piloto (Tabela 1), exceto uso de pressão negativa, pois o sistema era aberto.

Figura 3 - Aparato para extração líquido-líquido em escala de bancada



Fonte: Autora (2019)

4.2.3 Aparato em Escala Piloto e Condições de Processo

O extrator líquido-líquido projetado foi desenvolvido nos laboratórios de uma indústria metalúrgica específica de equipamentos para extração mecânica de óleos vegetais, localizada na região Sudoeste do Paraná, Brasil. O equipamento (aparato) é composto por um extrator para contatos por agitação, com capacidade para 35 litros (Figura 4) e sistema de condensação para recuperação do solvente.

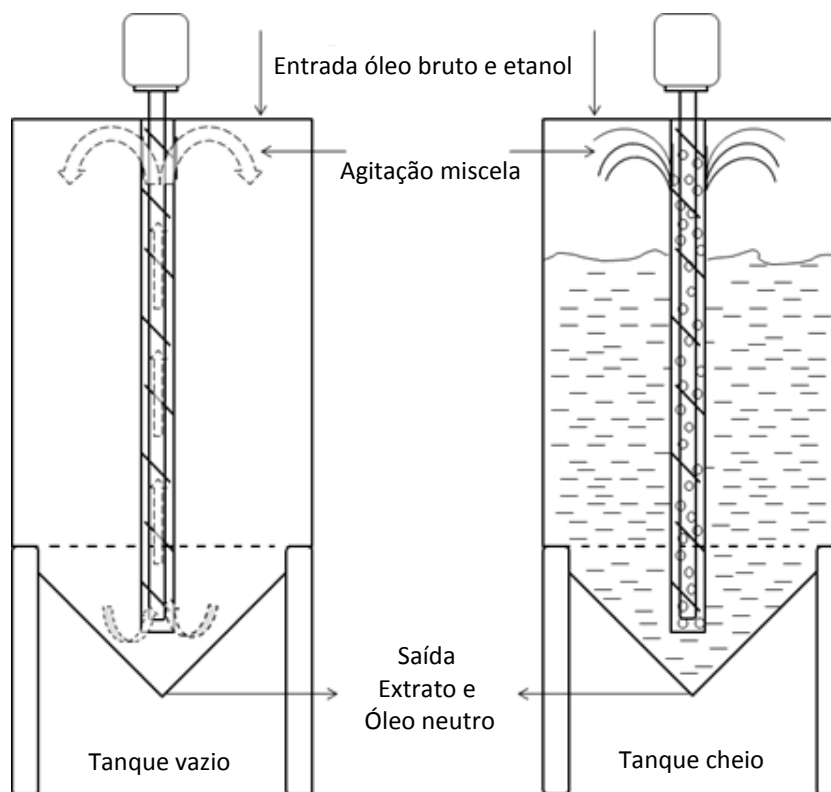
Conforme apresentado, a entrada de material no extrator era feita pela parte superior e a saída na parte inferior do tanque. O sistema de helicóide promovia contatos por agitação, conduzindo continuamente o fluido da parte inferior para a parte superior do tanque.

O extrator foi construído e instalado na usina piloto (Figura 5), composta por 1 tanque de mistura (A); 1 caldeira a óleo térmico (B); 1 tanque extrator com visor (C); 1 condensador (D); 1 filtro a vácuo (E); 1 reservatório de álcool recuperado (F); 1 quadro de comando (G) e; 2 tanques de armazenagem (H).

A unidade piloto dispunha de ar comprimido, vácuo, óleo térmico para aquecimento, *chiller* para resfriamento com água, e quadro de comando para acionamento dos equipamentos. Para seu funcionamento, o extrator possuía uma chave liga/desliga; um inversor de frequência que estabelecia/regulava a velocidade de agitação (RPM); indicadores de temperatura do óleo térmico e

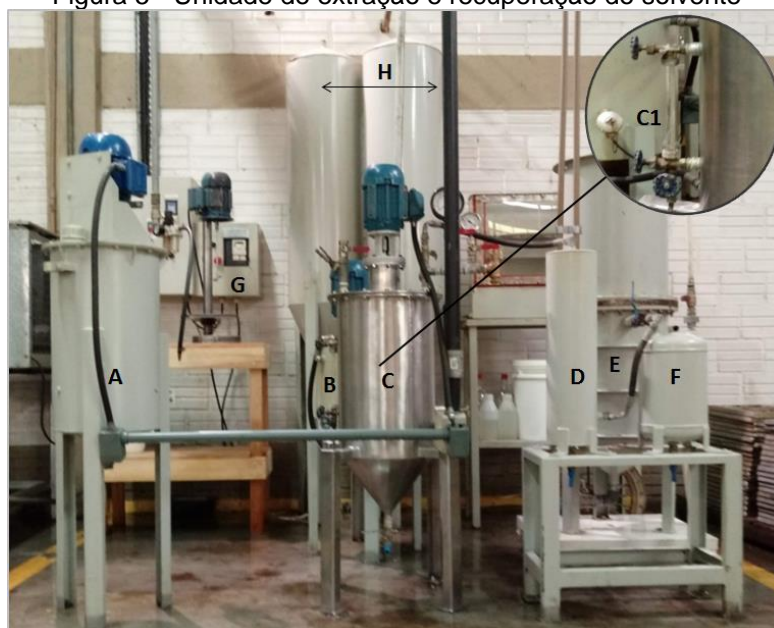
do extrator ($^{\circ}\text{C}$); manômetro (kgf/cm^2) e vacuômetro (mmHg) para controle da pressão interna; e válvulas de esfera para operação manual.

Figura 4 - Sistema do extrator líquido-líquido por agitação



Fonte: Autora (2019)

Figura 5 - Unidade de extração e recuperação do solvente



Fonte: Autora (2020).

As condições de operação da planta piloto, tempo, temperatura e agitação, são descritas na Tabela 1, e contemplaram as etapas de degomagem, extração líquido-líquido, decantação, separação da fase extrato, novo contato (quando necessário), e dessolventização, ambas conduzidas a 500 mmHg.

Tabela 1 - Condições de operação da planta piloto a 500 mmHg

Etapa	Processo	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Agitação (RPM)
1	Degomagem	20	60	540
2	Extração Líquido-Líquido	15	45	950
3	Decantação	15 - 30	45	—
4	Dessolventização	60	80	750

Fonte: Autora (2019)

Conforme apresentado, o tempo mínimo para decantação foi de 15 minutos e máximo 30 minutos. A determinação do momento ideal para separação de fases foi realizada visualmente. Nos ensaios de bancada foram utilizados funis de separação de vidro, e no extrator piloto um visor estava disponível no tanque para esta finalidade (Figura 5, item C1).

Após extração e caracterização dos óleos brutos, foi realizada a degomagem em uma amostra de óleo de soja com 0,4% (m/m) de água para aproximadamente $15,0 \pm 1,0$ kg de óleo. Para óleo de canola, a degomagem foi realizada em três amostras, com $15,0 \pm 1,0$ kg de óleo por amostra e 0,1% (m/m) de solução de ácido cítrico 50% (m/v), segundo Rittner (2002). Após decantação, a borra formada foi removida com auxílio de pressão ($0,5 \text{ kgf/cm}^2$), e o óleo degomado foi caracterizado quanto ao índice de acidez.

A extração líquido-líquido foi realizada com etanol, na proporção 1:1 (m/m) de óleo e álcool, em todos os contatos. Para o óleo de soja foram realizados dois ensaios em escala de bancada (S1 e S2), seguidos de ensaios em escala piloto para uma amostra de soja (S3) e cinco para óleo de canola (C1, C2, C3, C4, C5). Após as extrações, os óleos foram dessolventizados por aquecimento e agitação em pressão reduzida (500 mmHg) no tanque extrator, e o etanol remanescente recuperado por condensação. As amostras de óleo refinado foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar e refrigeradas a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o período de armazenagem.

Os cálculos de rendimento na desacidificação (RD) e rendimento em massa (RM) foram determinados pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$RD = (A_i - A_f) / A_i \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$RM = (M_i - M_f) / M_i \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

em que,

A_i: acidez inicial

A_f: acidez final

M_i: massa inicial (Kg)

M_f: massa final (Kg)

A seguir, as amostras obtidas em cada etapa dos processos de extração e refino são descritas no Quadro 2.

Quadro 2 - Amostras de óleo de soja e canola bruto, degomado e refinado

ETAPA	PRÉ-TESTE	ENSAIO PILOTO		
Bruto	Soja	Canola A		Canola B
Degomagem	Soja	Canola 1	Canola 2	Canola 3
Refino	S1, S2, S3	C1	C2, C3	C4, C5

Fonte: Autora (2020)

Nota: S1, S2: amostras ensaio de bancada; S3: amostra ensaio piloto.

4.2.4 Análise Físico-química e Teste de Estabilidade

Análises de caracterização dos óleos vegetais foram realizadas de acordo com técnicas propostas pela *American Oil Chemist's Society* (AOCS, 2009). Para todas as amostras foi determinado o índice de acidez, a caracterização e teste de estabilidade foram realizados para amostras de óleo recentemente refinadas, soja S1 e S3 e canola C5, e também na amostra de canola (C3) após armazenagem por 60 dias.

Os parâmetros de qualidade foram índice de acidez (Cd 3d-63), índice de peróxidos (Cd 8-53), impurezas insolúveis em éter de petróleo (Ca 3a-46), sabões (Cc 17-95), e umidade e voláteis (Ca 2c-25). Os teores de carotenoides e clorofilas foram determinados conforme método de Mosquera *et al.* (1991)

adaptado por Faria (2012). As características de identidade avaliadas foram densidade relativa a 20 °C (Cc 10a-25), matéria insaponificável (Ca 6a-40), índice de saponificação (Cd 3-25), índice de iodo pelo método Wijs (Cd 1d-25) e índice de iodo por cálculo pelo método 330/IV (IAL, 2008).

A composição de ácidos graxos foi determinada como ésteres metílicos (FAME) utilizando um cromatógrafo a gás (Thermo Fischer, EUA), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida (TR-Fame, 120 m, 0,25 mm e 0,25 µm). O hélio foi o gás de arraste com fluxo de 1,12 mL/min. A temperatura da coluna foi programada em 3,0 °C / min de 100 °C a 240 °C, e as temperaturas do injetor e detector foram 285 °C (AOAC, 2005). A FAME foi identificada por comparação com os tempos de retenção dos padrões, expressa como a porcentagem em peso de cada ácido graxo em relação ao total de ácidos graxos (%).

As unidades para expressão de resultados foram padronizadas segundo a norma brasileira (MAPA, 2006). Sobre o índice de acidez em óleos vegetais refinados, normas nacionais e internacionais expressam como miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 1 grama de amostra. No presente trabalho, todos os resultados de índice de acidez foram divididos por 1,99, expressos como ácidos graxos livres em percentual de ácido oleico (Cd 3d-63) (AOCS, 2009).

A estabilidade oxidativa do óleo refinado foi avaliada através da oxidação acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*, Cg 5-97) (AOCS, 2009). As amostras de óleo foram mantidas em estufa a 65 °C em béqueres de 120 mL, contendo 100 g de óleo. As determinações analíticas foram realizadas nos tempos 0, 3, 6, 9, 12 e 24 horas para amostras de óleo de soja (S1 e S3) e óleo de canola (C5). Para amostra C3 utilizou-se apenas o tempo 24 horas em temperaturas de 60 °C e 80 °C, após armazenagem por 60 dias sob refrigeração. O teste acelerado da estufa foi acompanhado por índice de acidez (Cd 3d-63), índice de peróxidos (Cd 8-53), extinção específica no ultravioleta (Ch 5-91), valor de *p*-anisidina (Cd 18-90) e valor total da oxidação (Cd 18-90). Também foi determinada a reação de Kreis (333/IV) segundo Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.2.5 Análise Estatística

Os resultados físico-químicos foram apresentados como média e desvio padrão, e correspondem a repetições em triplicata. Os dados foram avaliados quanto a sua normalidade utilizando o teste de Shapiro-Wilk e para análise da homogeneidade das variâncias o teste de Levene. Para todos os resultados físico-químicos foi aplicado teste t de Student para média das amostras, com nível de confiança 95%.

Para comparações múltiplas dos resultados de pigmentos e estabilidade oxidativa, foram avaliadas a normalidade e homogeneidade das variâncias, sendo os resultados submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey para comparação entre as médias. Estes dados estatísticos foram obtidos com auxílio do software Statistic Advanced Quality Control 12.0.

4.2.6 Projeção de Escala

Tendo em vista que frequentemente fábricas para refino de óleos vegetais são anexas a unidades de extração, após a obtenção de dados no estudo piloto foi realizada projeção de escala, considerando o volume de óleo produzido por uma fábrica que esmaga canola em Naranjal (Alto Paraná, Paraguai).

Considerando que “previsões são estimativas de como vai se comportar o mercado demandante no futuro, são especulações sobre o potencial de compra do mercado” (CORRÊA; CORRÊA, 2005), e tomando como estratégia atender a demanda de consumidores atentos à alimentação saudável, admitiu-se a valorização monetária em médio prazo, para óleos refinados isentos de compostos prejudiciais à saúde.

A projeção de escala considerou o volume de óleo produzido por uma fábrica composta por quatro máquinas de extração (SILOFÉRTIL, CP200) e um *Decanter* Centrífugo (LINDNER, LTS 480) para filtração do óleo bruto. A unidade de extração tem processamento anual de 14.784 toneladas de grãos e produção de 5.174 toneladas de óleo bruto, e todo produto é comercializado via exportação para países europeus.

O projeto de aumento de escala considerou as etapas de produção industrial a jusante da fábrica de extração, por meio da elaboração do diagrama de fluxo (Apêndice), onde são apontadas todas as etapas, material, equipamentos e utilidades que serão necessários. As condições de processo adotadas são as mesmas para ensaios piloto, e de acordo com o volume produzido, optou-se pelo processo em lotes (batelada).

Posteriormente, foi elaborado projeto do extrator em escala industrial considerando as características do extrator piloto, mantendo o tanque de fundo cônico, para atender requisitos de contato entre as fases e sua separação. Por fim, foi elaborado o plano mestre de produção, para estimar qual o volume diário de óleo refinado poderá ser entregue.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO BRUTO

Os óleos de soja e canola foram obtidos por extração mecânica, nos equipamentos *Compact Press CP200* e *Compact Press CP50*, respectivamente, e as condições de operação são apresentadas na Tabela 2. O óleo de canola foi obtido a partir de dois lotes de grãos, esmagados em dias diferentes. Análises de extrato etéreo e umidade foram realizadas nas correntes de entrada e saída dos equipamentos, com resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 - Condições do equipamento no momento da coleta de amostras

Máquina	Produto	Desintegradora				Prensa		
		T (°C)	A (Hz)	N (A)	V (RPM)	T (°C)	N (A)	C (Kg/h)
CP200	Soja	129	55	113	750	99	24	715
CP50	Canola B	99	70	16	1370	92	7	118

Fonte: Autora (2019)

Nota: Canola B: segundo lote de canola; T: temperatura; A: alimentação matéria-prima; N: corrente nominal do motor; V: velocidade eixo; C: capacidade do equipamento.

Tabela 3 - Caracterização sementes e tortas de soja e canola

Máquina	Produto	Extrato etéreo (g/kg)		Umidade (g/kg)	
		Resultado	Esperado [#]	Resultado	Esperado [#]
CP200	Soja grãos	240,50 ±0,20	Máx. 240,0	127,50 ±0,07	Máx. 140,0
	Torta Soja	79,20 ±0,20	Máx. 150,0	70,20 ±0,12	Máx. 120,0
CP50	Canola grãos	384,20 ±0,10	Min. 400,0	82,70 ±0,04	Máx. 95,0
	Torta Canola	124,10 ±0,10	Min. 60,0	79,30 ±0,07	Máx. 120,0

Fonte: Autora (2019)

Nota: [#]Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2017).

Resultados de umidade foram totalmente atendidos, tanto para grãos quanto para tortas obtidas na extração do óleo. O resultado de extrato etéreo nos grãos de soja atingiu o resultado máximo esperado para esta oleaginosa.

Para torta de soja o teor de óleo apresentou resultado bem inferior ao máximo admitido, alcançando o rendimento esperado para equipamentos de extração de óleo.

Para canola em grãos, o extrato etéreo ficou abaixo do mínimo esperado, e embora o equipamento não tenha atingido condições ótimas de operação, em função do pequeno volume de matéria-prima, a torta de canola apresentou teor de óleo dentro do esperado (CBAA, 2017).

Os dados da qualidade dos óleos brutos obtidos nestas operações são apresentados na Tabela 4. Os resultados atenderam parâmetros de qualidade do *Codex Alimentarius*, para óleos extraídos a frio e óleos virgens. A norma brasileira para óleos brutos é determinada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, e também segue as diretrizes do Codex.

Tabela 4 - Características óleo bruto de soja e canola

	Óleo Soja	Óleo Canola A	Óleo Canola B	CODEX[#]
Umidade (% m/m)	0,21 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,2
Acidez (% ácido oleico)	0,32 ± 0,00	1,90 ± 0,02	1,88 ± 0,04	2,0
Peróxidos (meq/Kg)	9,70 ± 0,01	0,59 ± 0,02	1,93 ± 0,02	15
Clorofilas (mg/Kg)	1,18 ± 0,00	2,62 ± 0,00	2,63 ± 0,01	--
Carotenóides (mg/Kg)	7,41 ± 0,00	3,75 ± 0,00	6,37 ± 0,00	--

Fonte: Autora (2019)

Nota: A e B se referem a lotes diferentes de canola; [#] *Codex Alimentarius* (1999).

5.2 REFINO COM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A eliminação das etapas de neutralização alcalina, clarificação e desodorização são as principais diferenças entre o refino convencional e o refino com extração líquido-líquido. A degomagem foi a primeira etapa do processo, seguindo metodologia padrão para remoção de fosfolipídios presentes em óleos vegetais brutos. Para avaliar sua eficiência, foi realizada análise de sabões nos óleos degomados, com resultados nulos (< 0,00 mg/kg) para todas as amostras.

Na extração líquido-líquido, foram necessários diferentes números de contatos para os óleos de soja e canola alcançarem índice de acidez inferior a 0,2 mgKOH/g, de acordo com a norma brasileira para óleos refinados (BRASIL, 2006). A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios com óleos de soja e canola.

5.2.1 Ensaios Óleo de Soja

Os resultados com óleo de soja são apresentados na Tabela 5. Em escala de bancada (1,0 Kg) foram necessários apenas dois contatos com etanol hidratado para alcançar o índice de acidez esperado (< 0,2 % em ácido oleico). No ensaio em escala piloto, após 3 contatos a acidez final atendeu a norma, com média de 95,04% \pm 0,02 de rendimento na desacidificação. O rendimento em massa teve média de 79,44% \pm 0,04 para os três ensaios.

Sobre o rendimento em massa, o resultado inferior se deve, provavelmente em função da perda de óleo neutro junto à fração extrato. No entanto, o índice de acidez na fase extrato não foi mensurado, impossibilitando esta confirmação. Além disso, em função da falta de visor no fundo do tanque extrator, pode ter ocorrido falha na separação de fases, o que não aconteceu nos ensaios em bancada com funis de vidro.

Tabela 5 - Resultados para as amostras de ensaio em escala de bancada (S1 e S2) e de experimento em escala piloto (S3)

	S1	S2	S3
Acidez inicial (% ácido oleico)	2,81	2,81	2,81
Acidez final (% ácido oleico)	0,11	0,12	0,19
Desacidificação (% m/m AGL)	96,1%	95,7%	93,3%
Óleo Degomado (Kg/ensaio)	1,01	1,02	11,13
Óleo Refinado (Kg/ensaio)	0,84	0,79	8,53
Rendimento (% m/m óleo)	83,9%	77,8%	76,6%
Nº contatos (1:1 óleo/etanol)	2	2	3

Fonte: Autora (2019)

Para determinação dos índices de qualidade, foi escolhida a amostra S1 do ensaio em escala de bancada, em função do melhor rendimento, e amostra S3 do ensaio piloto (Tabela 6). No geral, os óleos de soja apresentaram valores superiores de umidade e voláteis e índice de peróxidos aos limites estabelecidos pelo MAPA e *Codex Alimentarius*.

O alto teor de água se justifica, provavelmente, pela etapa de refino com etanol hidratado e posterior dessolventização a 80 °C. A baixa temperatura empregada teve objetivo de não induzir o óleo à oxidação, mas foi ineficiente na remoção de umidade.

O elevado índice de peróxidos tem provável relação com o alto índice de acidez do óleo bruto (Tabela 4), apesar da acidez nos óleos refinados atender ao estabelecido na norma brasileira. Além disso, teores elevados de acidez e peróxidos podem advertir que as sementes de soja já estavam com qualidade comprometida e, ou que as condições a que foram submetidas para extração do óleo levaram à sua oxidação (MORETTO; FETT, 1998; JORGE, 2009).

O índice de iodo determinado pelo método de Wijs ficou abaixo do limite das normas consultadas, para as duas amostras (MAPA, 2006; CODEX, 1999). Assim, para amostra S3 este índice foi calculado a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos por cromatografia em fase gasosa, seguindo a norma 330/IV (IAL, 2008). O resultado ficou em 126,4 a partir do cálculo de triacilgliceróis, e 132,1 por cálculo de ácidos graxos livres. Portanto, com base no perfil de ácidos graxos os resultados para índice de iodo estão de acordo com as duas normas consultadas.

Os resultados de umidade, índice de peróxido e clorofilas apresentaram diferença significativa, indicando que estas diferenças podem estar relacionadas ao número de contatos do óleo degomado com etanol hidratado ou mesmo condições de dessolventização do óleo refinado.

Conforme apresentado no item 4.2.2, os ensaios em bancada foram conduzidos em pressão atmosférica, ao passo que nos ensaios piloto foi aplicada pressão reduzida para evitar a ação de oxigênio como indutor em processos oxidativos. Estas alterações na condução dos experimentos podem ter contribuído para as diferenças encontradas nos resultados físico-químicos.

Tabela 6 - Características físico-químicas óleo de soja refinado

Características físico-químicas	Amostra (Média ±DP)		P _{Valor}	MAPA		CODEX
	S1	S3		Tipo 1	Tipo 2	Stan 210
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,32 ± 0,00 ^a	0,32 ± 0,00 ^a	0,442	≤ 0,2	> 0,2 ≤ 0,6	≤ 0,6
Índice de Acidez (% ácido oleico)	0,16 ± 0,00 ^a	0,16 ± 0,00 ^a	0,442	≤ 0,1	> 0,1 ≤ 0,3	≤ 0,3
Índice de Peróxidos (meq/kg)	9,70 ± 0,01 ^{az}	6,50 ± 0,01 ^{bz}	<0,05	≤ 2,5	> 2,5 ≤ 5,0	≤ 10,0
Impurezas Insolúveis (%)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	<0,05	≤ 0,05		≤ 0,05
Umidade e Voláteis (%)	1,33 ± 0,01 ^{a#}	1,11 ± 0,01 ^{b#}	<0,05	≤ 0,1		≤ 0,2
Densidade Relativa (20 °C)	0,92 ± 0,00 ^a	0,92 ± 0,00 ^a	0,614	0,919 - 0,925		0,919 - 0,925
Sabões (mg/kg)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	<0,05	≤ 10,0 mg/kg		0,005 % m/m
Matéria Insaponificável (g/100g)	0,19 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,19 ^a	0,307	≤ 1,5 g/100 g		≤ 15 g/kg
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	193,28 ± 3,57 ^a	197,55 ± 2,00 ^{a#}	0,144	189 - 195		189 - 195
Índice de Iodo (<i>Wijs</i>)	120,16 ± 1,50 ^{a##}	121,44 ± 0,26 ^{a##}	0,221	124 - 139		124 - 139
Clorofilas (mg/kg)	0,91 ± 0,01 ^b	1,20 ± 0,01 ^a	<0,05	-		-
Carotenóides (mg/kg)	2,96 ± 0,00 ^a	2,64 ± 0,00 ^b	<0,05	-		-

Fonte: Autora (2019)

Nota: Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os óleos (Teste t, P <0,05); #acima dos valores de referência; ##abaixo dos valores de referência; MAPA (2006); CODEX (1999).

Como a cor de óleos vegetais também é uma característica de qualidade, carotenóides e clorofilas foram quantificados (Tabela 7). Os resultados indicam que a redução no teor de pigmentos ocorreu principalmente na etapa de extração líquido-líquido, com redução no teor de carotenoides mais significativo em comparação a clorofilas. Isto pode estar relacionado à solubilidade dos pigmentos no solvente utilizado, pois, com poucas exceções, carotenóides são lipofílicos, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). A clorofila compreende uma família de substâncias semelhantes entre si, apresentam caráter hidrofóbico e são dispersíveis em óleo (VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009).

Tabela 7 - Teor de carotenóides e clorofilas nos óleos de soja

Amostras	Carotenóides	Clorofilas
Óleo bruto	7,41 ± 0,00 ^a	1,18 ± 0,01 ^a
Óleo degomado	7,12 ± 0,00 ^b	1,09 ± 0,01 ^b
Óleos refinados	S1 2,96 ± 0,00 ^c	0,91 ± 0,01 ^c
	S3 2,64 ± 0,00 ^d	1,20 ± 0,01 ^a

Fonte: Autora (2020)

Nota: Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P <0,05).

Considerando que carotenóides são responsáveis pela cor amarela, laranja ou vermelha de muitos alimentos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001), provavelmente o maior conteúdo destes pigmentos refletiu na aparência do produto final. De acordo com a Figura 6, o óleo refinado apresentou coloração amarela mais intensa que óleos disponíveis no mercado para consumo.

Figura 6 - Óleo de soja bruto (1) degomado (2) e refinado (3)



Fonte: Autora (2019)

Ao tratar da avaliação do perfil de ácidos graxos, o Ministério da Agricultura adota para óleos vegetais refinados a maioria dos requisitos sugeridos pelo *Codex Alimentarius*, porém, para ácido α -linolênico (C18:3n-3) existe uma divergência nestes valores de referência. Apesar disto, a amostra de óleo refinado em escala piloto (S3) atendeu a todos os parâmetros estabelecidos pelas normas consultadas, com maior conteúdo de ácido linoleico (C18:2) (Tabela 8).

Tabela 8 - Composição de ácidos graxos em óleo de soja refinado

	Amostra S3	MAPA	CODEX
C16:0	10,62	8,0 ≤ 13,5	8,0 - 13,5
C16:1n-7	0,10	-	-
C18:0	4,48	2,0 ≤ 5,4	2,0 - 5,4
C18:1n-9	25,67	17,0 ≤ 30,0	17,0 - 30,0
C18:1 <i>trans</i>	ND	-	-
C18:2n-6	50,58	48,0 ≤ 59,0	48,0 - 59,0
C18:2 <i>trans</i>	ND	-	-
C18:3n-3	6,75	3,5 ≤ 8,0	4,5 - 11,0
C20:1n-9	0,21	-	-
<i>Outros</i>	1,59	-	-
Σ Saturada	16,41	-	-
Σ Monoinsaturada	26,20	-	-
Σ Polinsaturada	57,39	-	-
Σ Insaturada	83,59	-	-
Ômega 3	8,14	-	-
Ômega 6	60,97	-	-
n-6/n-3	7,49	-	-
PUFA/SFA ^Z	16,41	-	-

Fonte: Autora (2019)

Nota: MAPA (2006); CODEX (1999); ^Z ácidos graxos polinsaturados / ácidos graxos saturados; ND não detectado; ^ξ não detectável, definido como ≤ 0,05%.

Na amostra S3 não foi detectada gordura *trans* (C18:1n9t e C18:2n6t). Tendo em vista que estudos advertem a formação de ácidos graxos *trans* (AGT) com o tipo de óleo, temperatura e tempo dos processos (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2009; MARTIN *et al.*, 2007), os resultados demonstram que as condições de processamento e refino empregadas não levaram a formação destes contaminantes.

Segundo a Anvisa (BRASIL, 2020), gorduras *trans* industriais em óleos refinados são produzidas em função do tratamento térmico aplicado durante a

etapa de desodorização, e neste trabalho esta etapa não foi aplicada. Atualmente, a norma impõe limite de 2% em óleos refinados, com prazo para adequação das indústrias até 2023, quando não será mais permitida presença de gorduras *trans* em alimentos.

Para óleos vegetais refinados desclassificados, a norma brasileira permite rebeneficiamento com base nos limites de índice de acidez < 3,00 mg KOH/g; índice de peróxidos < 15,0 meq/kg; impurezas insolúveis em éter de petróleo < 0,70 %; e umidade e material volátil < 0,80 % (BRASIL, 2006).

Considerando os limites supracitados para índices de acidez e peróxidos, foi determinada a estabilidade oxidativa dos óleos refinados. Os resultados com tratamento estatístico são apresentados na Tabela 9.

Ainda que o índice de acidez tenha apresentado pequeno acréscimo após três horas em estufa, todas as amostras atenderam a norma nacional para óleos tipo 2 ($\leq 0,3$ % ácido oleico) durante as 24 horas (MAPA, 2006). A porcentagem de ácidos graxos livres é um importante indicador de qualidade, e seu aumento pode ser atribuído à hidrólise do óleo na condição de teste (NADERI; FARMANI; RASHIDI, 2018).

Para índice de peróxidos, os óleos de soja S1 e S3 se apresentaram aptos ($\leq 15,0$ meq/kg) até 12 horas a 65 °C. Para valores de *p*-anisidina, os resultados ficaram dentro do limite aceito ($\leq 2,0$) até 6 horas em estufa. O valor total da oxidação aumentou progressivamente, com acréscimo significativo após 3 horas de estufa.

Sobre os resultados de extinção específica no ultravioleta, para os óleos refinados com etanol por extração líquido-líquido os resultados foram semelhantes aos obtidos por Freitas (2015) para óleos brutos de soja. Em óleos refinados, Freitas (2015) reportou maiores teores para dienos conjugados (232 nm), com valores na faixa de 3,93 a 5,71 (n= 5).

Os diagramas de dispersão apresentados na Figura 7 ilustram que, provavelmente o período de indução ficou em torno da terceira hora em estufa. Além disso, hidroperóxidos já presentes no óleo foram degradados, levando à formação de aldeídos e resultando em valor de *p*-anisidina mais elevado no segundo ponto de coleta (3 horas). A formação de peróxidos não foi tão significativa quanto o valor de anisidina, possivelmente, pela alteração no índice de acidez ter sido muito pequena.

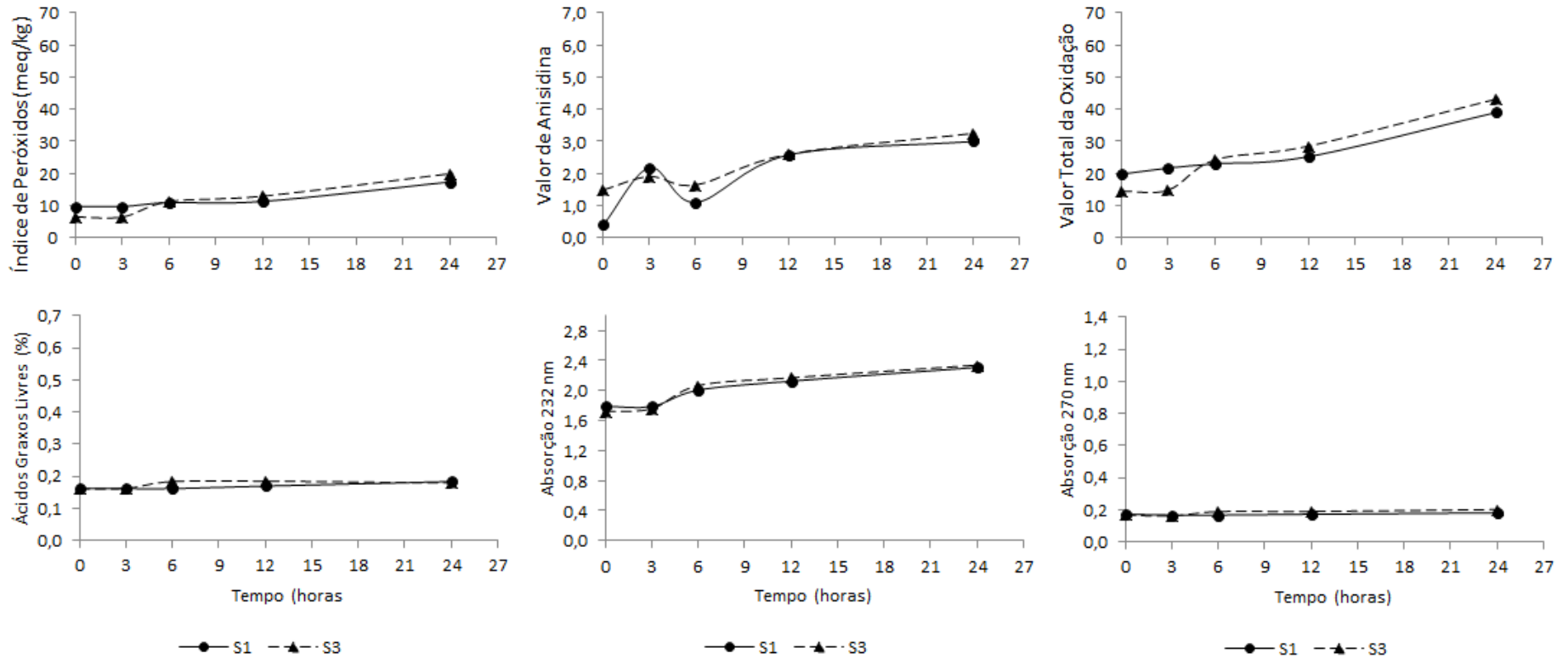
Tabela 9 - Estabilidade oxidativa óleos de soja S1 e S3

Parâmetro	Amostra	Tempo (horas)				
		0	3	6	12	24
Índice Acidez (% ácido oleico)	S1	0,16 ±0,00 ^{bA}	0,16 ±0,00 ^{bA}	0,16 ±0,00 ^{bB}	0,17 ±0,03 ^{abA}	0,18 ±0,00 ^{aA}
	S3	0,16 ±0,00 ^{bA}	0,16±0,00 ^{bA}	0,18 ±0,00 ^{aA}	0,18 ±0,00 ^{aA}	0,19±0,00 ^{aA}
Índice Peróxidos (meq O ₂ /kg)	S1	9,70 ±0,01 ^{cA}	9,76 ±0,02 ^{cA}	10,96 ±0,70 ^{bA}	11,34 ±0,02 ^{bB}	17,85 ±0,03 ^{abB}
	S3	6,50 ±0,01 ^{dB}	6,48 ±0,01 ^{dB}	11,31 ±0,02 ^{cA}	12,98 ±0,07 ^{bA}	19,93 ±0,68 ^{aA}
Absorção 232 nm	S1	1,79 ±0,00 ^{dA}	1,79 ±0,00 ^{dA}	2,01 ±0,00 ^{cB}	2,13 ±0,00 ^{bB}	2,31 ±0,00 ^{aB}
	S3	1,72 ±0,00 ^{eB}	1,76 ±0,00 ^{dB}	2,07 ±0,00 ^{cA}	2,17 ±0,00 ^{bA}	2,35 ±0,01 ^{aA}
Absorção 270 nm	S1	0,17 ±0,00 ^{bA}	0,17 ±0,00 ^{cA}	0,17 ±0,00 ^{cB}	0,17 ±0,00 ^{bA}	0,18 ±0,00 ^{aB}
	S3	0,17 ±0,00 ^{dA}	0,16 ±0,00 ^{eA}	0,20 ±0,00 ^{bA}	0,19 ±0,00 ^{cA}	0,20 ±0,00 ^{aA}
Valor <i>p</i> -anisidina	S1	0,40 ±0,03 ^{eB}	2,18 ±0,00 ^{cA}	1,10 ±0,02 ^{dB}	2,58 ±0,01 ^{bA}	3,00 ±0,00 ^{aB}
	S3	1,49 ±0,02 ^{eA}	1,91 ±0,02 ^{cB}	1,65 ±0,03 ^{dA}	2,60 ±0,03 ^{bA}	3,25 ±0,01 ^{aA}
Totox [£]	S1	19,81 ±0,05 ^{dA}	21,70 ±0,04 ^{cA}	23,02 ±1,41 ^{cA}	25,25 ±0,02 ^{bB}	38,70 ±0,05 ^{aB}
	S3	14,49 ±0,03 ^{dB}	14,87 ±0,04 ^{dB}	24,27±0,03 ^{cA}	28,56 ±0,11 ^{bA}	43,10 ±1,37 ^{aA}

Fonte: Autora (2019)

Nota: [£] valor total da oxidação; Letras minúsculas na mesma linha diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey (P <0,05); Letras maiúsculas na mesma coluna diferentes indicam diferença estatística (P <0,05) pelo teste t entre S1 e S3.

Figura 7 - Diagrama de dispersão estabilidade oxidativa óleos de soja



Fonte: Autora (2020)

Considerando que ensaios de estabilidade oxidativa visam à determinação da vida útil do óleo vegetal, trabalhos apontam que 1 dia a 60 °C é equivalente a 30 dias a 20 °C (KHAN; SHAHIDI, 2001). Tendo em vista que os resultados obtidos no *Schaal oven test* foram melhores que alguns óleos refinados por processos convencionais (AYSEL *et al.*, 2013; DOUNI *et al.*, 2016), isto pode estar relacionado ao conteúdo de antioxidantes naturais.

Dentre os componentes com atividade antioxidante, esteróis, carotenoides e clorofilas protegem óleos vegetais contra a ação de radicais livres que iniciam e mantêm a peroxidação lipídica, principal forma de degradação dos óleos vegetais e importante fonte de prejuízos para a indústria de alimentos (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

O conteúdo de carotenóides e clorofilas antes e depois do teste acelerado da estufa são apresentados na tabela 10. A degradação de clorofilas foi de aproximadamente duas vezes o teor de carotenóides, com redução total dos pigmentos de 51,7% para a amostra S1 e 51,6% para S3. Com base nestes dados, é provável que estes compostos naturais tenham atuado como agente antioxidante nos óleos refinados durante o teste de estabilidade.

Tabela 10 - Teor de carotenóides e clorofilas após 24 horas em estufa a 65 °C

Amostras		Carotenóides (mg/kg)	Redução Carotenóides	Clorofilas (mg/kg)	Redução Clorofilas
S1	Início	2,96 ± 0,00 ^A	15,5%	0,91 ± 0,01 ^B	36,2%
	Fim	2,50 ± 0,00 ^A		0,58 ± 0,01 ^B	
S3	Início	2,64 ± 0,00 ^B	17,4%	1,20 ± 0,01 ^A	34,2%
	Fim	2,18 ± 0,00 ^B		0,79 ± 0,01 ^A	

Fonte: Autora (2020)

Nota: Letras maiúsculas na mesma coluna diferentes indicam diferença estatística (P <0,05) pelo teste t entre S1 e S3.

Os dados do processamento do óleo de soja foram usados como modelo para ensaios piloto com óleo de canola, que são apresentados a seguir.

5.2.2 Experimentos em Escala Piloto Óleo de Canola

Todos os dados referentes aos ensaios piloto são apresentados na Tabela 11, como índice de acidez inicial no óleo bruto, acidez final do óleo refinado e rendimento da desacidificação. Do mesmo modo, a massa inicial de

óleo degomado, massa final de óleo refinado, rendimento e o número de contatos em cada ensaio são apresentados.

Tabela 11 - Dados ensaios piloto com óleo de canola

	C1	C2	C3	C4	C5
Acidez inicial (% ácido oleico)	1,85	2,18	1,91	2,04	1,88
Acidez final (% ácido oleico)	0,48	0,22	0,14	0,14	0,23
Rendimento (% m/m AGL)	78,4	90,0	94,1	94,8	90,8
Óleo Degomado (Kg/ensaio)	10,05	7,41	8,66	13,57	8,98
Óleo Refinado (Kg/ensaio)	8,36	7,27	7,14	10,65	6,66
Rendimento (% m/m óleo)	83,2	98,1	82,5	78,5	74,2
Nº contatos (1:1 óleo/etanol)	4	4	5	5	4

Fonte: Autora (2019)

O rendimento da desacidificação foi calculado em todos os ensaios usando a fração mássica de ácidos graxos livres (AGL) presente nos óleos brutos e refinados, com média de 87,50% ± 0,08. O rendimento em massa teve média de 83,30% ± 0,09.

Para avaliação dos resultados em escala piloto, dados das amostras de óleo de canola foram organizados em ordem crescente de acidez, e analisados pela elaboração de diagramas de controle (Figura 8).

Na Figura 8, os diagramas indicam com uma linha central a média das avaliações (LM), e outras duas linhas indicam os limites superiores (LSC) e inferiores de controle (LIC). Estes dados foram determinados pelas Equações 3 e 4, tomando como base um processo sob controle estatístico.

$$LIC = M - 3 \times S$$

Equação 3

$$LSC = M + 3 \times S$$

Equação 4

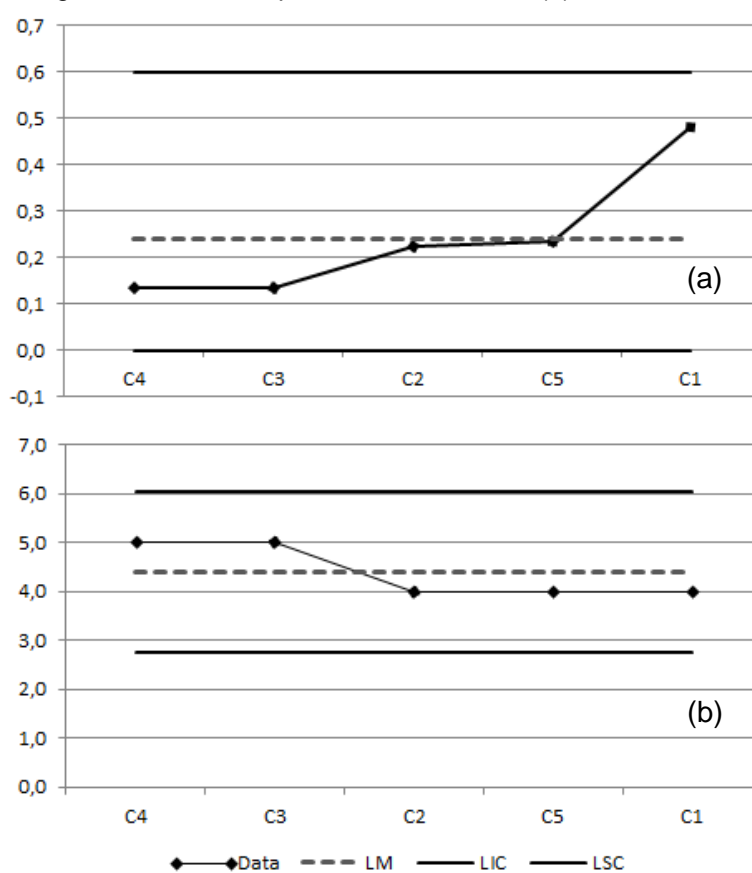
em que,

M: média das avaliações

S: desvio padrão

As avaliações para índice de acidez no óleo refinado demonstraram média de 0,24 mg KOH/g, limite inferior -0,18, limite superior 0,66 e desvio padrão 0,14. No entanto, em diagramas de controle do desvio padrão (S) de *Shewhart* a estimativa plotada não pode ser negativa, de tal forma, adota-se $LIC = 0$ quando ocorrer $LIC < 0$ (REDDY, 2011). A especificação brasileira também estabelece para óleos vegetais tipo 1, índice de acidez $\leq 0,2$ mg KOH/g e para óleos tipo 2, este índice deve estar no intervalo de 0,2 a 0,6 mg KOH/g (MAPA, 2006).

Figura 8 - Diagrama de controle para índice de acidez (a) e número de contatos (b)



Fonte: Autora (2019)

Com base nestas informações, no diagrama de controle para índice de acidez (Figura 8a) foi adotado limite inferior 0,0 e limite superior 0,6. Deste modo, verifica-se que todos os ensaios atenderam a legislação brasileira para acidez em óleos vegetais refinados (BRASIL, 2006), e para alcançar estes resultados, em cada ensaio foram utilizados diferentes números de contato com etanol.

Segundo a carta de controle (Figura 8b), os dados experimentais apresentaram média de 4,4 contatos, limite inferior 2,8, limite superior 6,0 e desvio padrão 0,5. De acordo com os diagramas, o número de contatos foi inversamente proporcional ao índice de acidez, ou seja, quanto maior o índice de acidez, menos contatos foram realizados na fase de refino para remover ácidos graxos livres.

Apesar disso, o mesmo não ocorreu para rendimento em massa e, ou rendimento na desacidificação, pois, conforme apresentado na Tabela 9, os resultados para rendimento não apresentam correlação com o número de contatos. Isto demonstra que o solvente tem mais afinidade por ácidos graxos, e as perdas no processo se referem ao arraste de óleo neutro (SAWADA *et al.* 2014; SCHARLACK *et al.* 2017; TODA, SAWADA, RODRIGUES 2016).

As características físico-químicas para os óleos de canola são apresentadas na Tabela 12. Os resultados estão de acordo com as normas consultadas, exceto umidade, indicando que o processo empregado alcançou o objetivo (CODEX, 1999; MAPA, 2006).

Amostras do estudo piloto C3 e C5, apresentaram resultados fora da norma brasileira para umidade e voláteis, assim como as amostras de óleo de soja. Isto reforça o que foi sugerido para as amostras anteriores, sobre a provável relação com o conteúdo de água no etanol utilizado para extração líquido-líquido, e posterior dessolventização a 80 °C. Como solução, para eliminação de água residual pode-se aplicar tecnologias não térmicas, como uso de sais anidros e, ou filtros eletrostáticos.

A composição química do óleo de canola pode ser afetada por vários fatores, dentre eles, o processamento (GHAZANI; GARCÍA-LLATAS; MARANGONI, 2013). A amostra C3 passou por 5 contatos com etanol, enquanto na amostra C5 foram apenas 4 contatos, assim, as diferenças nos resultados físico-químicos podem estar atreladas a esta variável do processo de refino. Como o número de contatos apresentou uma relação direta quanto à desacidificação do óleo, o mesmo pode ter ocorrido para outros componentes minoritários, refletindo em alterações de outros índices.

Tabela 12 - Características físico-químicas óleo de canola refinado

Características físico-químicas	Amostra (Média ± DP)		P _{Valor}	MAPA		CODEX
	C3	C5		Tipo 1	Tip0 2	Stan 210
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,28 ± 0,03 ^b	0,46 ± 0,00 ^a	<0,05	≤ 0,2	> 0,2 ≤ 0,6	≤ 0,6
Índice de Acidez (% ácido oleico)	0,14 ± 0,03 ^b	0,23 ± 0,00 ^a	<0,05	≤ 0,1	> 0,1 ≤ 0,3	≤ 0,3
Índice de Peróxidos (meq/kg)	4,52 ± 0,11 ^a	3,87 ± 0,04 ^b	<0,05	≤ 2,5	> 2,5 ≤ 5,0	≤ 10,0
Impurezas Insolúveis (%)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	<0,05	≤ 0,05		≤ 0,05
Umidade e Voláteis (%)	0,79 ± 0,03 ^{b#}	1,01 ± 0,01 ^{a#}	<0,05	≤ 0,1		≤ 0,2
Densidade Relativa (20 °C)	0,92 ± 0,00 ^b	0,92 ± 0,00 ^a	<0,05	0,914 - 0,920		0,914 - 0,920
Sabões (mg/kg)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	<0,05	≤ 10,0 mg/kg		0,005 % m/m
Matéria Insaponificável (g/100 g)	0,81 ± 0,10 ^b	1,02 ± 0,04 ^a	<0,05	≤ 2,0		≤ 2,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	192,50 ± 0,85 ^a	194,80 ± 2,40 ^{a##}	0,064	182 -193		182 -193
Índice de Iodo (<i>Wijs</i>)	112,10 ± 0,70 ^a	107,30 ± 0,20 ^b	<0,05	105 - 126		105 - 126
Clorofilas (mg/kg)	2,44 ± 0,01 ^a	2,00 ± 0,01 ^b	<0,05	-		-
Carotenóides (mg/kg)	2,12 ± 0,00 ^a	2,10 ± 0,00 ^b	<0,05	-		-

Fonte: Autora (2019)

Nota: Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os óleos (Teste t, P <0,05); #acima dos valores de referência; ##abaixo dos valores de referência; MAPA (2006); CODEX (1999).

Tendo em vista que a etapa de clarificação foi suprimida neste estudo, o conteúdo de carotenóides e clorofilas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Teor de carotenóides e clorofilas nos óleos de canola

Amostras		Carotenóides	Clorofilas
Óleos brutos	C3	3,75 ±0,00 ^B	2,61 ±0,01 ^A
	C5	6,37 ±0,00 ^A	2,63 ±0,01 ^A
Óleos degomados	C3	6,44 ±0,00 ^A	3,14 ±0,01 ^A
	C5	6,36 ±0,00 ^B	2,97 ±0,01 ^B
Óleos refinados	C3	2,12 ±0,00 ^A	2,44 ±0,01 ^A
	C5	2,10 ±0,00 ^B	2,00 ±0,01 ^B

Fonte: Autora (2020)

Nota: Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste t entre C3 e C5, em cada etapa (P <0,05).

Os resultados apontam que, nas duas amostras de óleo de canola houve diminuição nos teores de carotenóides e clorofila entre óleo bruto e refinado, indicando que este processo de refino remove pigmentos, principalmente na etapa de extração líquido-líquido. Assim como nos ensaios com óleo de soja, estas diferenças devem estar relacionadas à solubilidade dos pigmentos no solvente utilizado.

Além disso, a amostra de óleo bruto C3 apresentou conteúdo de carotenóides inferior ao óleo bruto C5. Isto pode estar relacionado ao fato de que durante a estocagem houve decantação de não glicerídeos como fosfolípídeos, carotenóides, clorofila, entre outros (FARR; PROCTOR, 2014).

Em relação ao perfil de ácidos graxos, os resultados foram semelhantes aos teores encontrados por outros autores para ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados (ADJONU *et al.*, 2019; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK *et al.*, 2019). Conforme apresentado na Tabela 14, os principais ácidos graxos foram oleico e linoleico, e a relação n-6/n-3, considerada altamente benéfica para a saúde humana, foi de 2,23, semelhante ao encontrado por Szydłowska-Czerniak *et al.* (2019).

A amostra C3 apresentou maior conteúdo de ácidos insaturados, indicando que o período de armazenagem não interferiu na sua composição. Esta amostra também alcançou valor mais elevado de ácidos graxos insaturados ômega 6, considerado “ácido graxo essencial”, do ponto de vista

nutricional, e ausência de ácido erúico (C22:1*n*-9) considerado um fator antinutricional (VISENTAINER *et al.*, 2015).

Na Amostra C5, o conteúdo de ácido erúico foi $0,02 \pm 0,01$, o que representa apenas 1% do teor permitido pelas normas, já que a canola é resultado de modificação genética da colza, e fornece um óleo com baixíssimos índices deste ácido graxo (CODEX, 1999; MAPA, 2006; VISENTAINER *et al.* 2015).

Tabela 14 - Composição de ácidos graxos em óleo de canola refinado

	Amostras		P _{Valor}	MAPA	CODEX
	C3	C5			
C14:0	0,03 ± 0,01 ^a	0,08 ± 0,04 ^a	0,254	≤ 0,2	ND [£] - 0,2
C16:0	4,92 ± 0,03 ^a	4,86 ± 0,08 ^a	0,443	2,5 - 7,0	2,5 - 7,0
C16:1 <i>n</i> -7	0,20 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,04 ^a	0,808	≤ 0,6	ND [£] - 0,6
C18:0	1,99 ± 0,17 ^a	1,94 ± 0,06 ^a	0,731	0,8 - 3,0	0,8 - 3,0
C18:1 <i>n</i> -9	61,41 ± 0,10 ^b	61,86 ± 0,08 ^a	<0,05	51,0 - 70,0	51,0 - 70,0
C18:1 <i>trans</i>	ND	ND	-	-	-
C18:2 <i>n</i> -6	20,97 ± 0,10 ^a	19,51 ± 0,01 ^b	<0,05	15,0 - 30,0	15,0 - 30,0
C18:2 <i>trans</i>	ND	ND	-	-	-
C18:3 <i>n</i> -6	0,00	0,05 ± 0,04	0,238	-	-
C18:3 <i>n</i> -3	8,30 ± 0,01 ^b	8,77 ± 0,10 ^a	<0,05	5,0 - 14,0	5,0 - 14,0
C20:0	0,59 ± 0,04 ^a	0,65 ± 0,07 ^a	0,415	0,2 - 1,2	0,2 - 1,2
C20:1 <i>n</i> -9	1,13 ± 0,04 ^a	1,18 ± 0,11 ^a	0,618	0,1 - 4,3	0,1 - 4,3
C20:2	0,00	0,06 ± 0,04	0,172	-	ND [£] - 0,1
C20:3 <i>n</i> -6	0,17 ± 0,06	0,00	0,051	-	-
C22:0	0,00	0,37 ± 0,06	<0,05	≤ 0,6	ND [£] - 0,6
C22:1 <i>n</i> -9	0,00	0,02 ± 0,01	0,184	≤ 2,0	ND [£] - 2,0
C24:0	0,14 ± 0,06 ^a	0,16 ± 0,07 ^a	0,784	≤ 0,3	ND [£] - 0,3
C24:1 <i>n</i> -9	0,15 ± 0,06 ^a	0,16 ± 0,04 ^a	0,860	≤ 0,4	ND [£] - 0,4
Σ Saturada	7,67 ± 0,03 ^b	8,19 ± 0,06 ^a	<0,05	-	-
Σ Monoinsaturada	62,89 ± 0,09 ^b	63,43 ± 0,04 ^a	<0,05	-	-
Σ Polinsaturada	29,44 ± 0,06 ^a	28,39 ± 0,08 ^b	<0,05	-	-
Σ Insaturada	92,33 ± 0,04 ^a	91,81 ± 0,01 ^b	<0,05	-	-
Ômega 3	9,01 ± 0,09 ^b	9,58 ± 0,08 ^a	<0,05	-	-
Ômega 6	22,94 ± 0,06 ^a	21,36 ± 0,08 ^b	<0,05	-	-
<i>n</i> -6/ <i>n</i> -3	2,55 ± 0,06 ^a	2,23 ± 0,04 ^b	<0,05	-	-
PUFA/SFA ^Z	3,84 ± 0,01 ^a	3,47 ± 0,01 ^b	<0,05	-	-

Fonte: Autora (2019)

Nota: Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os óleos (Teste t, P <0,05); MAPA (2006); CODEX (1999); ^Z ácidos graxos polinsaturados / ácidos graxos saturados; ND não detectado; [£] não detectável, definido como ≤ 0,05%.

Em relação ao teste de estabilidade oxidativa, os resultados das amostras C3 e C5 são apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente. O índice de acidez ficou dentro dos limites estabelecidos na norma nacional ($\leq 0,3\%$ ácido oleico, óleo tipo 2) para as duas amostras, em todas as temperaturas e tempos de coleta. A análise estatística demonstrou diferença significativa apenas entre as duas últimas coletas (12 e 24 horas), indicando que processos de hidrólise das cadeias carbônicas levaram pelo menos 12 horas para se iniciarem.

Nos demais parâmetros avaliados, as amostras C3 e C5 apresentaram diferenças significativas ($P > 0,05$), com resultados superiores de índice de peróxidos e valor total da oxidação para a amostra C3, na maior temperatura ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sobre o índice de peróxidos, a amostra C5 se manteve dentro do esperado ($\leq 15,0\text{ meq/kg}$) até o final do ensaio (24 h / $65\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Na amostra C5 a diferença de resultados entre os tempos de coleta demonstra oxidação progressiva, e consequente formação de produtos secundários, mas os resultados foram muito inferiores à amostra C3. Admitindo que os resultados da amostra C5, recentemente refinada, pudessem ser comparados com a amostra C3, armazenada por 60 dias, foi adotado a afirmação de que “um dia a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ equivale a 30 dias a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ” (KHAN; SHAHIDI, 2001). Logo, o índice de peróxidos da amostra C5 ($12,56 \pm 0,04\text{ meq/kg}$) corresponde ao resultado da amostra C3 após 60 dias ($23,43 \pm 1,76\text{ meq/kg}$).

Na reação de Kreis, o resultado foi positivo para todas as amostras após 24 horas em estufa, com diferentes intensidades de cor entre elas. Nesta análise, a floroglucina reage em meio ácido com os triacilgliceróis oxidados, dando uma coloração rósea ou vermelha, cuja intensidade aumenta com a deterioração, provavelmente, devido à presença de aldeído malônico ou aldeído epidrínico (ITAL, 2008, p. 606).

O índice de *p*-anisidina é uma medida proporcional ao teor de aldeídos insaturados resultantes da degradação dos hidroperóxidos, e em óleos refinados deve ser $\leq 2,00$ (NUNES; MARINHO; SALEM, 2016; TEH; BIRCH, 2013). Os resultados excederam o recomendado, e juntamente com índice de peróxidos geraram elevados valores da oxidação total (Totox).

Tabela 15 - Estabilidade Óleo de Canola C3 armazenado

Parâmetro	0 / 20 °C	24 h / 60 °C	24 h / 80 °C
Índice de Acidez (% ácido oleico)	0,14 ± 0,00 ^B	0,17 ± 0,00 ^A	0,17 ± 0,00 ^A
Índice de Peróxidos (meq O ₂ /kg)	23,43 ± 1,76 ^B	20,80 ± 0,57 ^B	50,87 ± 1,95 ^A
Absorção 232 nm	2,26 ± 0,00 ^C	2,48 ± 0,01 ^A	2,39 ± 0,01 ^B
Absorção 270nm	0,23 ± 0,00 ^B	0,59 ± 0,00 ^A	0,26 ± 0,00 ^B
Valor p-anisidina	2,44 ± 0,34 ^B	3,32 ± 0,02 ^A	0,50 ± 0,02 ^C
Totox	49,30 ± 3,86 ^B	44,91 ± 1,12 ^B	102,24 ± 3,90 ^A
Reação de Kreis	NA	Positivo ⁺⁺⁺	Positivo ⁺

Fonte: Autora (2019)

Nota: Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença estatística entre a estabilidade 0 / 20 °C, 24h/60°C e 24 h/ 80 °C pelo teste de Tukey (P <0,05); ⁺ Coloração, o número de sinais indica maior / menor intensidade; NA: não avaliado.

Tabela 16 - Estabilidade Óleo de Canola C5 na temperatura de 65 °C

Parâmetro	Tempo (horas)				
	0	3	6	12	24
Índice de Acidez (% ácido oleico)	0,23 ±0,00 ^B	0,23 ±0,00 ^B	0,23 ±0,00 ^B	0,23 ±0,00 ^B	0,28 ±0,00 ^A
Índice de Peróxidos (meq O ₂ /kg)	3,87 ±0,04 ^D	3,90 ±0,01 ^D	4,87 ±0,01 ^C	5,84 ±0,02 ^B	12,65 ±0,04 ^A
Absorção 232 nm	1,90 ±0,00 ^B	1,61 ±0,45 ^B	2,00 ±0,00 ^B	1,99 ±0,00 ^B	2,25 ±0,00 ^A
Absorção 270nm	0,20 ±0,00 ^B	0,19 ±0,00 ^E	0,20 ±0,00 ^C	0,20 ±0,00 ^D	0,21 ±0,00 ^A
Valor p-anisidina	2,59 ±0,02 ^E	3,06 ±0,01 ^D	3,43 ±0,03 ^B	3,23 ±0,01 ^C	5,21 ±0,01 ^A
Totox	10,33 ±0,08 ^E	10,86 ±0,02 ^D	13,16 ±0,05 ^C	14,91 ±0,04 ^B	30,51 ±0,08 ^A
Reação de Kreis	NA	NA	NA	NA	Positivo ⁺⁺

Fonte: Autora (2019)

Nota: Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença estatística entre a estabilidade nos tempos 0, 3, 6, 12 e 24 horas pelo teste de Tukey (P <0,05); ⁺ Coloração, o número de sinais indica maior / menor intensidade; NA: não avaliado.

Confrontando os resultados de *p*-anisidina ao encontrado na reação de Kreis, que apresentou maior intensidade para amostra a 60 °C verifica-se que a maior temperatura proporcionou degradação de aldeídos, e menor intensidade para amostras que permaneceram o mesmo período de tempo a 80 °C.

Os valores de extinção específica para óleos refinados com etanol foram semelhantes aos obtidos por Freitas (2015) para óleos brutos de canola. O mesmo ocorreu para o trabalho de Teh e Birch (2013), pois óleo de canola bruto obtido por prensagem a frio apresentou resultados de $2,21 \pm 0,04$ para K_{232} , e $0,02 \pm 0,01$ para K_{270} . Para extinção específica a 232 nm, Freitas (2015) reportou valores de 3,54 a 5,04 (n=5) para o óleo refinado de canola.

Considerando que carotenoides e clorofilas influenciam na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, e as condições de teste da amostra C5 foram semelhantes às amostras do óleo de soja, estes pigmentos naturais foram determinados (Tabela 17).

Tabela 17 - Teor de carotenóides e clorofilas após 24 horas em estufa a 65 °C

Amostras		Carotenóides (mg/kg)	Redução Carotenóides	Clorofilas (mg/kg)	Redução Clorofilas
C5	Início	$2,10 \pm 0,00^A$	9,05%	$2,00 \pm 0,01^A$	6,50%
	24h	$1,91 \pm 0,00^B$		$1,87 \pm 0,01^B$	

Fonte: Autora (2020)

Nota: Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre o início e após 24 horas, pelo teste de Tukey (P <0,05).

Avaliando a concentração inicial de pigmentos nos óleos de soja e canola, a redução total de pigmentos na amostra C5 foi de apenas 15,5%, enquanto nos óleos de soja ficou na faixa de 51,5%. Os carotenoides, em especial o β -caroteno, podem inibir ou retardar a iniciação ou a propagação da oxidação lipídica nos óleos através da inativação de oxigênio singlete e dos radicais peroxila (ROO^\bullet). Além disso, carotenoides são efetivo na inibição de fotossensibilizadores, como as clorofilas, que podem apresentar ação pró-oxidante na foto-oxidação de óleos vegetais (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

De acordo com os resultados, pode-se concluir que para óleos de canola que apresentam conteúdo de gordura insaturada acima de 90,0 %, a relação

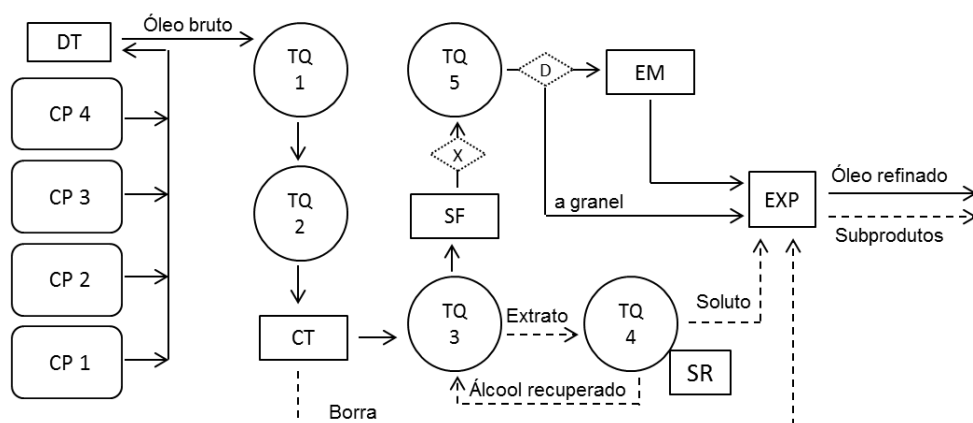
de carotenoides e clorofilas presentes nas amostras C3 e C5 podem contribuir com a atividade antioxidante em óleos refinados por extração líquido-líquido.

Os diferentes resultados obtidos para as amostras se deve, provavelmente, à qualidade dos óleos brutos, aos diferentes números de contato com etanol, e às características de qualidade do produto final.

5.3 PROJEÇÃO DE ESCALA

Para projeção de escala foi elaborado primeiramente o *layout* da unidade para processamento de óleo de canola (Figura 9). O fluxo de produção proposto prevê homogeneização da matéria-prima (TQ 1), degomagem (TQ 2), extração líquido-líquido (TQ 3), dessolventização (TQ 3), filtração (SF), adição de antioxidantes (TQ 5) e expedição embalado, ou a granel.

Figura 9 - Projeto do *Layout* da unidade para refino em escala industrial



CP: Equipamento extração mecânica

DT: *Decanter*

TQ 1: Tanque Homogeneizador

TQ 2: Tanque Degomagem

CT: Centrífuga

TQ 3: Tanque Extrator/Dessolventizador

SF: Sistema de filtração

TQ 4: Tanque Evaporação

SR: Resfriamento com água

X: Controle de qualidade

TQ 5: Tanque Aditivação

D: Expedir embalado ou a granel

EM: Embalagem

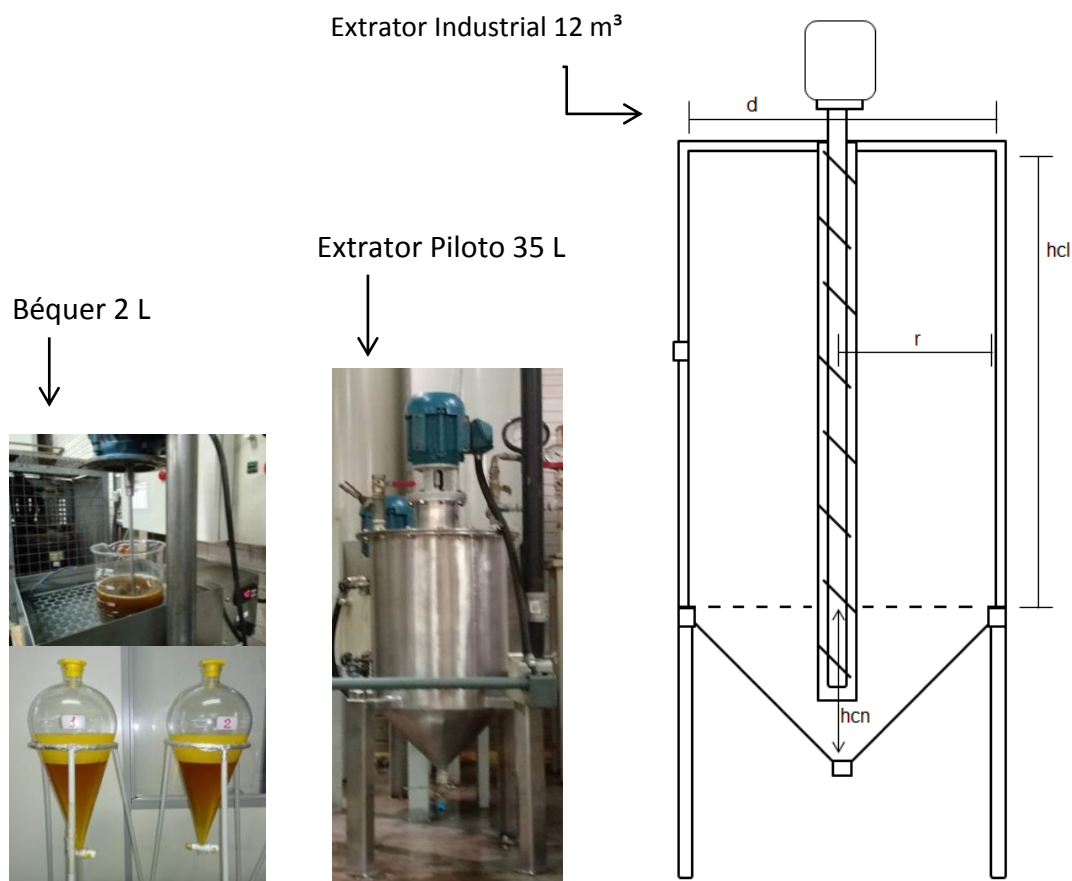
EX: Expedição

Fonte: Autora (2019)

Embasados em práticas de produção enxuta, foi previsto a extração líquido-líquido e dessolventização do óleo refinado no mesmo equipamento. Isto diminui o número de tanques na fábrica, tempos de transferência de produto e, conseqüentemente, o custo de produção.

O extrator para remoção de componentes minoritários por agitação e separação por decantação em escala industrial é apresentado na Figura 10. A entrada de óleo bruto e saída de óleo refinado está prevista na parte inferior do tanque, e na lateral a entrada de etanol e saída de extrato.

Figura 10 - Projeção de escala do extrator por agitação



Fonte: Autora (2019)

De acordo com os cálculos realizados, para as condições abordadas neste trabalho, o extrator foi construído em chapa 14 de aço inox, com 3,82 m de altura (h_{cl}), 1,92 m de diâmetro (d), e cone inferior com 1,035 m de altura (h_{cn}). Nestas medidas, o volume total do casco foi de 12.084,17 litros, e o memorial de cálculos está na Tabela 18. Para construção do tanque, o cálculo da massa total de chapa (Kg) foi necessário para estimar seu custo (Tabela 19).

Tabela 18 - Memória de cálculo para projeto do extrator 12 m³

V= 12 m³	Equação	Resultado
hcl = altura cilindro	$V \div \pi$	12 / 3,14 = 3,82 m
vcl = volume cilindro	$\pi \times r^2 \times hcl \times 1000$	3,14 x 0,924 x 3,82 x 1000 = 11.083,2 L
dcl = diâmetro cilindro	$\sqrt{vcl \div \pi \times hcl}$	$\sqrt{12 / 3,14 \times 3,82}$ = 1,92 m
vcn = volume cone	$1/3 \times \pi \times r^2 \times hcn \times 1000$	0,333 x 3,14 x 0,924 x 1,035 x 1000 = 1.000,97 L
vtc = volume total casco	vcl + vcn	11.083,2 + 1.000,97 = 12.084,17 L

Fonte: Autora (2019)

Tabela 19 - Memória de cálculo para custo do extrator 12 m³

V= 12 m³	Equação	Resultado
alc = área lateral cilindro	$2 \times \pi \times r \times hcl$	2 x 3,14 x 3,82 = 23,054 m²
alcn = área lateral cone	$\pi \times r \times \sqrt{r^2 + hcn^2}$	3,14 x 0,961 x $\sqrt{0,924^2 + 1,071^2}$ = 4,262 m²
alt = área lateral total	alc + alcn	(23,054 x 2) + 4,262 = 50,37 m²
Kg/m ² chapa 14 inox	E x L x L x 8	2 x 1 x 1 x 8 = 16 Kg/m²
Massa total da chapa	Kg/m ² chapa x alt	16 X 50,37 = 805,92 Kg

Fonte: Autora (2019)

Nota: E = espessura da chapa de inox

O custo de material para construção do extrator (casco) foi estimado em R\$ 15.513,96, considerando cotação de R\$ 19,25 por quilo de chapa 14 de aço inox posto em Pato Branco (Paraná, Brasil). Com base no volume útil do extrator, foi elaborado plano mestre de produção (Tabela 20) para estimar tempo e capacidade de produção.

Os tempos de processo adotados foram os mesmos para ensaios piloto, e para estimar tempos de transferência, adotou-se a vazão de 1 litro por segundo em todas as operações.

Tabela 20 - Plano mestre de produção para refino de 6 ton de óleo bruto

Etapa	Processo	Tempo
DEGOMAGEM	Homogeneização do óleo bruto no TQ1; Controle de qualidade; Aquecimento e agitação; Centrifugação e carga do TQ2.	01:50 h
1º CONTATO	Carregamento Extrator com etanol; Agitação para contato entre fases; Decantação; Separação de fases extrato/refinado.	01:50 h
2º CONTATO	Carregamento Extrator com etanol; Agitação para contato entre fases; Decantação; Separação de fases extrato/refinado.	01:50 h
3º CONTATO	Carregamento Extrator com etanol; Agitação para contato entre fases; Decantação; Separação de fases extrato/refinado.	02:50 h
SECAGEM E ADITIVAÇÃO	Recuperação do álcool; Secagem com sulfato de sódio; Resfriamento e transferência para aditivador; Adição de antioxidante.	02:00 h
EMBALAGEM E ARMAZENAGEM	Envase por injeção-sopro; Armazenamento Óleo Refinado; Armazenamento Extrato.	01:30 h
TOTAIS	11:10 horas / 6 ton óleo bruto	

Fonte: Autora (2019)

De acordo com os experimentos em escala piloto e considerando processamento diário de 20 ton de óleo bruto, com rendimento de 97% na etapa de degomagem e 82% para extração líquido-líquido, a unidade terá produção anual aproximada de 4,1 mil toneladas de óleo de canola refinado.

O plano mestre de produção indica que, para o volume de óleo proposto por batelada (6.000 Kg), serão necessárias 11 horas e 10 minutos para processamento. Como o volume de produção de óleo bruto é de 20 ton/dia, e apenas um extrator não será suficiente para atender esta demanda, será necessária utilização de processo contínuo para execução deste processo em escala industrial.

6 CONCLUSÃO

O processo de extração mecânica apresentou resultados adequados para rendimento, com teor de óleo residual na torta de soja e canola de acordo com o esperado pelo Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal. Os resultados obtidos demonstram eficiência na etapa de obtenção dos óleos brutos por extração mecânica.

Os óleos brutos de soja e canola apresentaram teor de umidade, índice de acidez e índice de peróxidos dentro dos limites estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*.

Nos ensaios com óleo de soja em escala de bancada foram necessários apenas dois contatos com etanol hidratado para alcançar o índice de acidez esperado, enquanto no ensaio piloto foram necessários 3 contatos. As condições de operação aplicadas se mostraram apropriadas para condução de outros ensaios piloto.

Os resultados com óleo de canola degomado em escala piloto demonstraram que, quanto maior o índice de acidez, menos contatos com etanol foram realizados na fase de refino para remover ácidos graxos livres. O mesmo não ocorreu para rendimento em massa, indicando que as perdas no processo se referem ao arraste de óleo neutro.

As características de qualidade e identidade atenderam, de maneira geral, aos padrões nacionais e internacionais para óleos refinados. As principais não conformidades foram teor de umidade e índice de peróxidos, para os dois tipos de óleo refinado. O alto teor de umidade está relacionado à etapa de refino com etanol hidratado, indicando que a temperatura empregada para dessolventização foi ineficiente na remoção de água. O índice de peróxidos elevado está relacionado, provavelmente, a problemas de qualidade da matéria-prima e, ou condições do processamento.

Gorduras *trans*, comumente encontradas em óleos refinados não foram detectadas nos óleos de soja e canola, apontando que a técnica é eficiente na produção de óleos mais saudáveis, com menor impacto ambiental. Os dados confirmam que o processo removeu carotenóides e clorofila nos óleos de soja e

canola, indicando que este processo de refino remove pigmentos, principalmente na etapa de extração líquido-líquido com etanol hidratado.

A projeção de escala apontou um elevado tempo para condução desta técnica em nível industrial por batelada, tornando necessário outros estudos para estabelecer as condições adequadas para execução deste processo em larga escala usando método contínuo.

De maneira geral, os resultados obtidos apoiam a aplicação da técnica de refino por extração líquido-líquido com etanol hidratado em óleos de soja e canola, como alternativa às técnicas usuais.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Endosso do Sistema Agroideal**. São Paulo, 2018. Disponível em: <http://abiove.org.br/compromisso/endosso-ao-sistema-agroideal/>. Acessado em: 16 set. 2019.
- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Moratória da Soja**. Disponível em: <http://abiove.org.br/sustentabilidade/>. Acessado em: 16 set. 2019
- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Capacidade Instalada**. Ano de referência: 2018. Disponível em: <http://abiove.org.br/estatisticas/>. Acessado em: 04 jan. 2020
- ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística Mensal**. Referência: Dez/2019. Disponível em: <http://abiove.org.br/estatisticas/>. Acessado em: 13 mar. 2020
- ADJONU, R. *et al.* Different Processing Practices and the Frying Life of Refined Canola Oil. **Foods**, v. 8, n. 11, p. 1-15, 2019.
- AGROIDEAL – Inteligência Territorial**. Disponível em: <https://agroideal.org/>. Acessado em: 16 set. 2019.
- ALBUQUERQUE, T. G., *et al.* Possíveis contaminantes de óleos de fritura. **Riscos e Alimentos**. n. 7, p. 12-17, 2014.
- ALEXANDER, J. *et al.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. **EFSA Journal**. v. 724, p. 1-114, 2008.
- ARAÚJO, J. M. **Química de Alimentos – Teoria e Prática**. UFV, 2012.
- AOAC ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analyses of the Association of Analytical Chemists. 18. ed., method 996.06 p. 20-25, 2005.
- AOCS AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 6^o ed. USA: AOCS Press, 2009.
- AUED-PIMENTEL, S. *et al.* Ácidos graxos trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo, Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. n. 29, v. 3, p. 646-651, 2009.
- AYSEL, M. B.; BAYRAK, A.; KIRALAN, M.; OZBUCAK, T. Individual and Combined Use of Rosemary and Origanum in Soybean Oil as Natural Antioxidants. **International Journal of Food Properties**, v. 16, p. 995-1001, 2013.
- BARBOSA, M. Z.; FREITAS, S. M.; FRANÇA, T. J. F. Considerações sobre os desafios da cadeia de produção de óleo de soja no Brasil. **Óleos & Grãos**. p. 44, 1998.
- BERK, Z. **Food process engineering and technology**. London: Elsevier, 2009.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de Biodiesel**. Referência: Dez/2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/prod-fornecimento-biocombustiveis/biodiesel/producao-biodiesel-2019.xlsx>. Acessado em: 13 Mar. 20

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 49**: Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados. Brasília: Diário Oficial da União, 22 dez. 2006. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>>. Acesso em: 09 mai. 2018

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Edital de Chamamento nº 3**. Brasília: Diário Oficial da União, 10 abr. 2019. Disponível em: <http://www.in.gov.br/web/dou/-/edital-de-chamamento-n-3-de-8-de-abril-de-2019-70914410>. Acesso em: 15 abr. 2019

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Anvisa aprova regras que limitam o uso de gorduras trans em alimentos**. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/saude-e-vigilancia-sanitaria/2019/12/anvisa-aprova-regras-que-limitam-o-uso-de-gorduras-trans-industriais-em-alimentos>. Acesso em: 22 fev. 2020.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, v. 24, n. 1, p.173-187, 2011.

CBA. **Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal**. São Paulo: SINDRAÇÕES, 2017.

CHIYODA, C., *et al.* Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 141-147, 2010.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex Standard for Named Vegetable Oils. **Codex Stan 210/1999** (Amended 2015). Roma, p. 1 13, 2017.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Report of the 13rd session of the codex committee on contaminants in foods (**REP19/CF**). Roma, p.1 66, 2019.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjuntura mensal**: Janeiro/2017. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: 07 de maio de 2018.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Monitoramento agrícola**: Janeiro/2020. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: 27 de maio de 2020.

CONTAM. Efsa Panel on Contaminants in the Food Chain. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. **EFSA Journal**, v. 14, n. 5, p. 1-159, 2016.

CORRÊA, H. L.; CORRÊA, C. A. **Administração de produção e operações: manufatura e serviços: uma abordagem estratégica**. São Paulo: Atlas, 2005.

COSTA, A. C. P. B.; MACÊDO, F. S.; HONCZAR, G. A produção de alimentos. *In: Brasil Food Trends 2020*. ITAL/FIESP. São Paulo, 2010.

COSTA, S. M. G. Agronegócio, produção de alimentos e segurança alimentar na América Latina. **Revista de Políticas Públicas**, n. 1, p.149-156, 2016.

DAYTON, C. L. G.; GALHARDO, F. Enzymatic Degumming. *In: FARR, W. E.; PROCTOR, A. Green vegetable oil processing*. 5. ed. 2014. p. 107-145.

DEWETTINCK, K.; LE, T. T. Membrane separations in food processing. *In: Andrew Proctor (Ed.). Alternatives to Conventional Food Processing*. Cambridge: RSC Green Chemistry, 2011. p. 184-253.

DIAS, T. P. V. B., *et al.* Liquid–liquid equilibrium for ternary systems containing ethylic biodiesel + anhydrous ethanol + refined vegetable oil (sunflower oil, canola oil and palm oil): experimental data and thermodynamic modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 132, n. 03, p. 699–706, 2015.

DOBRESCU, E. M. Agenda 2030: new perspectives. **Journal of Defense Resources Management**, v. 8, n. 1, p.165-181, 2017.

DOUNI, C. *et al.* Linseed oil presents different patterns of oxidation in real-time and accelerated aging assays. **Food Chemistry**, v. 208, p. 111–115, 2016.

DUNFORD, N. T.; DUNFORD, H. B. **Nutritionally enhanced edible oil and oilseed processing**. AOCS PRESS: EUA, 2004.

DUNHAM, F. B. Apoio financeiro à inovação na agroindústria de alimentos. *In: ROSENTHAL, Amauri (Ed.). Tecnologia de Alimentos e Inovação: Tendências e Perspectivas*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2008. p. 43-52.

EMBRAPA. **Cultivares de Soja**. Londrina: Embrapa Soja, 2019.

ERMACORA, A.; HRNCIRIK, K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils. **Food Chemistry**. v. 150, p. 158–163, 2014.

FARIA, A. S. Q. Avaliação do efeito da adição de extratos de algas (alga *Porphyra umbilicalis* e alga *Laminaria japônica*) na estabilidade de azeite aromatizado. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado Gestão da Qualidade e Segurança Alimentar). Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, 2012.

FARR, W. E. Refining of Fats and Oils. *In: O'BRIEN, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. (Ed.). Introduction to Fats and Oils Technology*. 2. ed. Illinois: AOCS PRESS, 2000. p. 136-157.

FARR, W. E.; PROCTOR, A. **Green vegetable oil processing**. 5. ed. 2014.

FERNANDES, Lenita da Silva Lucio. **Controle Feedback de nível baseado em sensor de imagem aplicado ao equipamento misturador-decantador a inversão de fases (MDIF®)**. 2009. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2009.

FERNÁNDEZ, H. Z. **Análisis químico de los alimentos – Métodos clásicos**. Havana: Editorial Universitaria, 2004.

- FINE, F., *et al.* Micronutrients in vegetable oils: the impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. **European Journal Lipid Science Technology**. v. 118, p. 680–697, 2016.
- FREITAS, I. R. **Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol**. 2015. Tese (Doutorado Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, UNESP, São José do Rio Preto, 2015.
- GABER, M. *et al.* Improving oil extraction from canola seeds by conventional and advanced methods. **Food Engineering Reviews**, v. 10, n. 4, p.198 210, 2018.
- GHAZANI, S. M., GARCÍA LLATAS, G., & MARANGONI, A. G. Minor constituents in canola oil processed by traditional and minimal refining methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p. 743 756, 2013.
- GRANDIS *et al.* Desempenho, consumo de nutrientes e comportamento ingestivo de cordeiros alimentados com diferentes teores de torta de soja em substituição ao farelo de soja. **Revista Brasileira de Saúde e Produção de Animais**, v.16, n.3, p. 558-570, 2015.
- GUPTA, M. K. **Practical guide vegetable oil processing**. AOCS PRESS, 2. ed., 2017.
- HOMRICH, P. O. B. Solubility behavior of mixtures containing refined soybean oil and low-toxic solvents at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 87--95, 2017.
- IAL – Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea (Coord.). 4 Edição, 1 Edição Digital São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- JORGE, N. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. Universidade Estadual Paulista. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.
- KHAN, M. A., & SHAHIDI, F. Effects of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of borage and evening primrose triacylglycerols. **Food Chemistry**, v. 75, p. 431–437, 2001.
- KNUTSEN, H. K. *et al.* Risks for public health related to the presence of furan and methylfurans in food. **EFSA Journal**. v. 15, n. 10, p. 1-142, 2017.
- KNUTSEN, H. K. *et al.* Update of the risk assessment on 3-monochloropropanediol and its fatty acid esters. **EFSA Journal**. v. 16, n. 1, p. 1-48, 2018.
- MANDARINO, J. M. G. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 2. ed., Londrina: Embrapa Soja, 2015.
- MARTIN, C. A. *et al.* Trans fatty acid-forming process in foods: a review. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, n. 2, p. 1-8, 2007.

MAY, C. P.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 297-302, 2016.

MORETTO E, FETT R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela. 1998.

MORGAN, N. World vegetable oil consumption expands and diversifies. **Food Review**, v. 16, n. 2, p. 26-30, 1993.

MOSQUERA, M. I. M., *et al.* Color-pigment correlation in virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v. 68, n. 5, p. 332-333, 1991.

NADERI, M.; FARMANI, J.; RASHIDI, L. The impact of saturated monoacylglycerols on the oxidative stability of Canola oil under various time/temperature conditions. **Grasas Y Aceites**, v. 69, n. 3, p. 1-7, 2018.

NAVARRO, F. M. S. *et al.* Desacidificação do óleo de farelo de arroz durante o processo de extração líquido-líquido: Estudo da variação de solventes. **Exacta**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 163-167, 2007.

NUNES, C. A.; MARINHO, M.T.; SALEM, R. D. S. **Análises químicas, propriedades funcionais e controle de qualidade de alimentos e bebidas: uma abordagem teórico-prática**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils Processing. *In*: O'BRIEN, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J (Ed.). **Introduction to Fats and Oils Technology**. Illinois: AOCS PRESS, 2 ed. 2000. p. 90-107.

ONU –Organização Mundial da Saúde. **Transforming our World: the 2030 agenda for sustainable development**. 2015. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/sdgs>. Acessado em: 19 set. 2019.

PALMQUIST, D.L.; MATTOS, W.R.S. Metabolismo de lipídios. *In*: PALMQUIST, D.L.; MATTOS, W.R.S. **Nutrição de Ruminantes**. 2. ed. Jaboticabal: Funep, 2011. p. 299-322.

PARCELL, J.; KOJIMA, Y.; ROACH, A.; CAIN, W. Global edible vegetable oil market trends. **Biomedical Journal Scientific & Technical Research**, v. 2, n. 1, p. 2282-2291, 2018.

PIRES, G. S.; ALVES, M. H.; FALCONI, M. A. T. Viabilidade do processo de degomagem enzimática na produção de óleo de soja. p. 26-39. **Óleos & Gorduras: Grãos e Derivados**, São Paulo, 31, Jan/Fev. 2020.

PROCTOR, A (Ed.). Alternatives to Conventional Food Processing. **RSC Green Chemistry**, n. 10, 2011.

RABELO, A. P. B. **Estudo da eficiência de separação numa coluna de extração líquido-líquido mecanicamente agitada por palhetas rotativas**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1995.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual da Química**. v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

- REDDY TA. **Applied Data Analysis and Modeling for Energy Engineers and Scientists**. London: Springer, 2011.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007. p. 112-125.
- RODRIGUES, C. E. C., *et al.* Deacidification of vegetable oils by solvent extraction. **Recent patents in engineering**, v. 1, p. 95-102, 2007.
- RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B. Extração Líquido-Líquido. *In*: TADINI, Carmen Cecília *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 209-250, 2016.
- RODRIGUEZ-AMAYA, DELIA. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: International Life Sciences Institute, p. 64, 2001.
- SANTOS, V.C. *et al.* Desempenho e digestibilidade de componentes nutritivos de dietas contendo subprodutos de oleaginosas na alimentação de cordeiros. **Semina: Ciências Agrárias**, v.35, n.3, p.1577-1586, 2014.
- SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. **Food Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 132-138, 2005.
- SAWADA, M. M. *et al.* Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**. v. 62, p. 662-670, 2014.
- SCHARLACK, N. K.; ARACAVALA, K. K.; RODRIGUES, C. E. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 97, n. 13, p. 4612-4620, 2017.
- SVENSON, E.; WILLITS, J. Nano Neutralization. *In*: FARR, W. E.; PROCTOR, A. **Green vegetable oil processing**. 5. ed. 2014. p. 147-157.
- SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. *et al.* Physicochemical, antioxidative, and sensory properties of refined rapeseed oils. **Journal American Oil Chemistry Society**, v.96, n. 4, p. 405-419, 2019.
- TEH, S.; BIRCH, J. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 1, p. 26-31, 2013.
- TINEK, M. *et al.* Virgin rapeseed oils obtained from different rape varieties by cold pressed method – their characteristics, properties, and differences. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.114, n. 3, p. 357-366, 2012.
- TIRITAN, M. G.; BEUX, S. Controle da qualidade do óleo de soja degomado - artigo de revisão. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 1, n. 1-4, p. 306-3316, 2006.
- TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E.C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 1-10, 2016.

TOMM, G. O. *et al.* **Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil.** Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009.

VAVPOT, V. J.; WILLIAMS, R. J.; WILLIAMS, M. A. Extrusion/Expeller Pressing as a Means of Processing Green Oils and Meals. *In*: FARR, W. E.; PROCTOR, A. **Green vegetable oil processing.** 5. ed. 2014. p. 1-51

VIGNI, M. L.; DURANTE, C.; COCCHI, M. Exploratory Data Analysis. *In*: MARINI, Federico (Ed.). **Chemometrics in food chemistry.** v. 28. Rome: Elsevier, 2013. p. 55-120.

VISENTAINER, J. V. *et al.* **Canola: a química do processamento aos compostos bioativos.** 1. ed. Curitiba: Appris, 2015.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Brazilian Journal of Food and Nutrition,** v. 20, n. 1, p. 157-167, 2009.

WOYENGO, T. A.; BELTRANENA, E.; ZIJLSTRA, R. T. Effect of anti-nutritional factors of oilseed co-products on feed intake of pigs and poultry. **Animal Feed Science Technology,** p. 1-11, 2016.

XUE, Z. *et al.* Edible Oil Production From Microalgae: A Review. **European Journal of Lipid Science and Technology,** v.120, n. 6, p.1-11, 2018.

YE, Z. *et al.* Optimization and comparison of water degumming and phospholipase C degumming for rapeseed oil. **CyTA - Journal of Food.** v. 14, p. 604-612, 2016.

ZANG, X., *et al.* Free Radical Mediated Formation of 3-Monochloropropanediol (3-MCPD) Fatty Acid Diesters. **Journal Agriculture Food Chemistry.** V. 61, p. 2548–2555, 2013.

APÊNDICE

Diagrama de fluxo para refino em escala industrial

Figura 11 - Diagrama de fluxo para refino em escala industrial

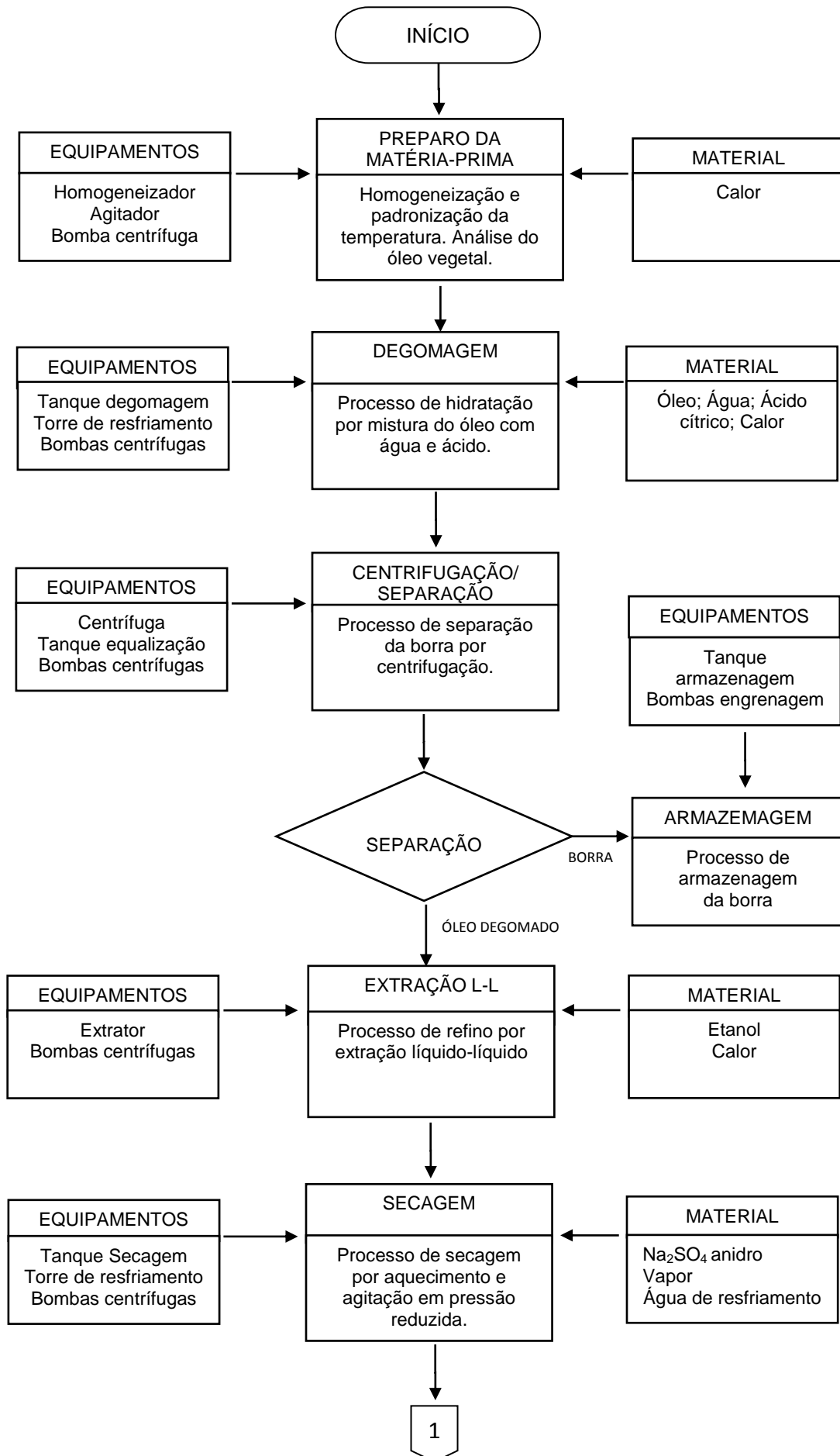
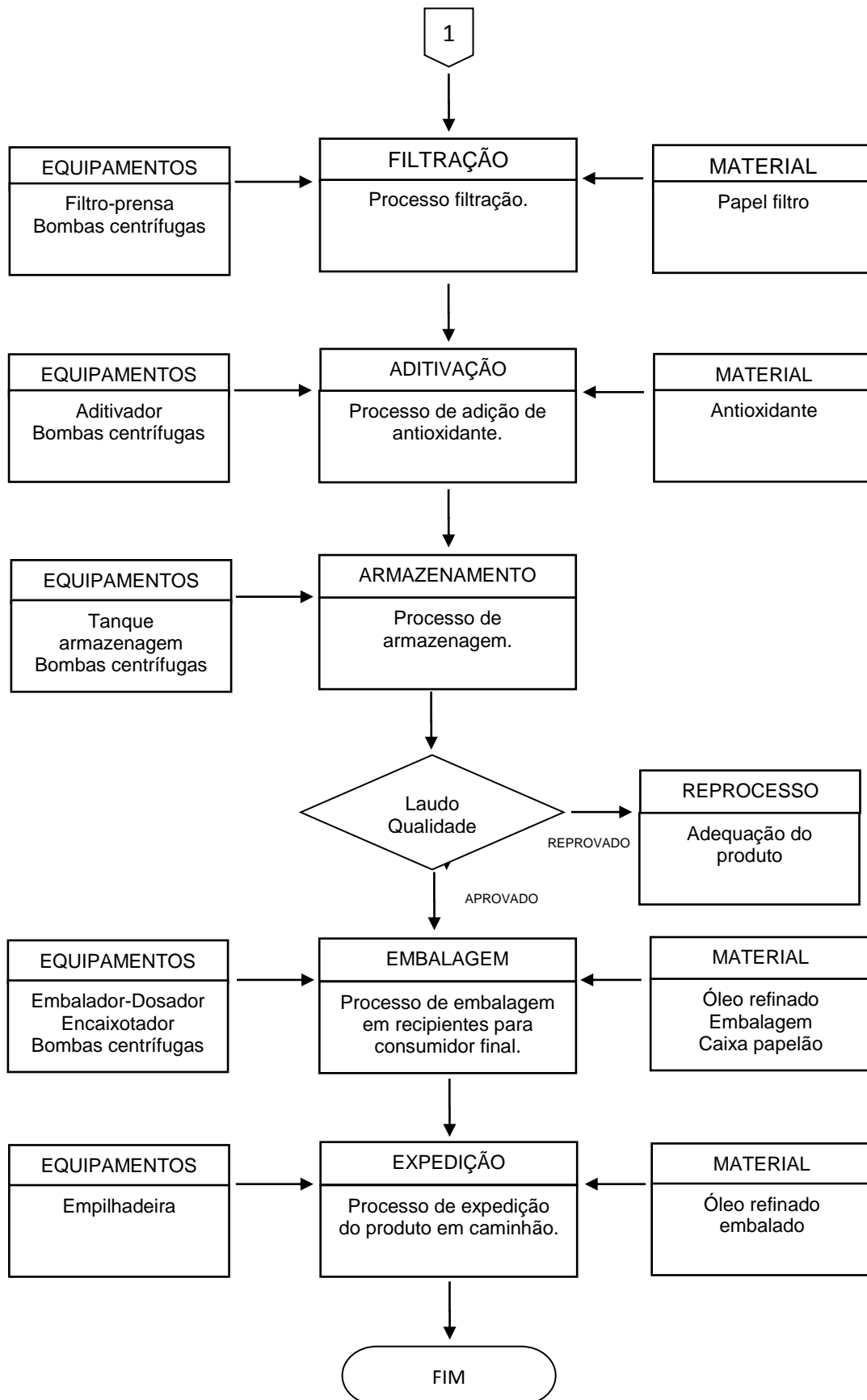


Figura 11 - Diagrama de fluxo para refino em escala industrial

Continuação



Fonte: Autora (2019)