

INFLUÊNCIA DE AGENTES CLARIFICANTES QUANTO AOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS E ANÁLISES TÉRMICAS NOS ÓLEOS REFINADOS DE SEMENTE DE MARACUJÁ

Julianna Karla Santana Andrade - juhandradi@gmail.com

Departamento de Tecnologias de Alimentos-Universidade Federal de Sergipe

Lília Calheiros de Oliveira Barretto – liliacalheiros@gmail.com

Departamento de Tecnologias Alternativas-Universidade Federal de Sergipe

Gabriel Francisco da Silva – gabriel@ufs.br

Departamento de Tecnologias Alternativas-Universidade Federal de Sergipe

João Antonio Belmino dos Santos- joaoantonio@ufs.br

Departamento de Tecnologias de Alimentos-Universidade Federal de Sergipe

Resumo

*As argilas clarificantes são utilizadas nas operações de refino dos óleos vegetais, na etapa de clarificação com a finalidade de remover pigmentos, melhorar a aparência, o odor e o sabor. Neste trabalho, realizou-se a etapa de refino do óleo de semente de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa Deg.*) extraído por prensagem mecânica. As sementes de maracujá amarelo foram desidratadas em um secador convectivo à temperatura de 70°C. Posteriormente, foi realizada a análise de estabilidade do óleo refinado, verificando possíveis alterações na sua coloração, em relação aos tipos de agentes clarificantes, bem como a análise térmica dos óleos durante um período de 90 dias. Em relação à etapa de clarificação do óleo, pode-se concluir que a argila bentonita proporcionou uma melhor eficiência durante o período de armazenamento. Quanto às análises térmicas, as curvas de TG/DTG e DSC demonstraram, através da temperatura de decomposição, que os óleos refinados apresentam maior estabilidade térmica em relação ao óleo padrão.*

Palavras chaves- extração de óleo, agentes clarificantes, refino do óleo.

Abstract

*Clarifiers clays are used in refinery operations of vegetable oils to remove pigments, improving their appearance, odor and flavor. In this study, yellow passion fruit (*Passiflora edulis f. flavicarpa Deg.*) seeds oil was extracted by*

mechanical pressing. Passion fruit seeds were dried in a convective dryer under temperature of 70°C. Subsequently, the analysis of stability of refined oil was held for possible changes its color with respect to the types of fining agents, and the thermal analysis oils over a period of 90 days. Regarding the clarification of the oil phase, it can be concluded that the bentonite clay gave better efficiency during the storage period. As for the analysis Thermogravimetric (TGA), derivate thermogravimetric (DTGA) and differential scanning calorimetry (DSC) curves showed that refined oils presented a better thermal stability compared to the standard oil.

Key-words: oil extraction, clarifiers agents, oil refinery.

I. INTRODUÇÃO

O maracujá pertence à família Passifloraceae e é originária da América tropical, com mais de 500 espécies em todo o mundo; as espécies mais cultivadas são o maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*), maracujá-roxo (*Passiflora edulis*) e o maracujá-doce (*Passiflora alata*), com destaque para o maracujá-amarelo, cultivada em 95% dos pomares. O maracujá-amarelo é principalmente comercializado *in natura* e industrializado. A utilização do maracujá nas indústrias para produção de sucos gera milhares de toneladas de sementes como subprodutos agrícolas durante a extração do suco (MALACRIDA *et al.*, 2012).

A maioria desses resíduos é destinada à ração animal; porém, boa parte ainda é disposta no meio ambiente de forma inadequada, resultando em problemas ambientais provenientes do processo produtivo. Por isso, tornam-se necessárias novas alternativas para eliminar esses agro-resíduos para obter um impacto ambiental positivo ou transformá-los em produtos de valor agregado. (KULKARNI & VIJAYANAND, 2010; LIU *et al.*, 2006).

As sementes de maracujá podem ser utilizadas para a extração de óleo que, após refinamento, pode ser utilizado para fins comestíveis ou industriais. As sementes constituem cerca de 11% do peso total do fruto e contém aproximadamente 23% de óleos com características semelhantes às do óleo de gergelim, soja e de outros óleos vegetais (CASTRO, 1998).

Os óleos vegetais brutos, que emergem do processo de refino, são constituídos principalmente de compostos desejáveis que incluem os triacilglicerídeos (TAG) e compostos benéficos para a saúde, tais como tocoferóis e fitosteróis e os considerados compostos indesejáveis durante o refino: os ácidos graxos livres (AGL), fosfolípidos (PL), também referido como gomas e produtos de oxidação de lípidos (DUNFORD, s.d.). A finalidade de técnicas de extração é a de separar as gorduras das proteínas com maior grau de pureza e remoção de compostos indesejados (proteínas, gomas, resinas, fosfatos, cetonas, aldeídos), com menor custo, evitando quaisquer reações secundárias (SANTORI *et al.*, 2012).

II. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SECAGEM DE SEMENTE DE MARACUJÁ AMARELO (*PASSIFLORA EDULIS*)

As sementes de maracujá amarelo foram espalhadas em bandejas de alumínio e colocadas em um secador convectivo à 70° C, cuja temperatura foi monitorada, antes de qualquer processo de secagem, por meio de um termômetro. Em seguida, triturada em um moinho de facas tipo Willye TE-650, e acondicionadas em embalagens de plástico a vácuo e armazenadas em um freezer até o processo de extração do óleo.

2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE MARACUJÁ AMARELO POR Prensagem a Frio

A extração de óleo da semente de maracujá amarelo foi realizada em uma prensa mecânica a frio com obtenção direta do óleo bruto. Logo após, o óleo foi armazenado em vidro âmbar e colocado em um refrigerador à temperatura aproximada de 10°C.

2.3 Refino do Óleo Extraído das Sementes de Maracujá Amarelo

A operação de refino convencional do óleo extraído das sementes de maracujá amarelo consistiu em quatro etapas: degomagem, neutralização, clarificação e filtração. O processo de degomagem consistiu em adicionar 3% de água aquecida em relação à massa de óleo à temperatura de 60°C, sob agitação constante, durante 30 minutos. Em seguida, o óleo é centrifugado a 6000 rpm por 15 minutos para remoção da goma.

Esta etapa foi realizada pela adição de ácido cítrico nas concentrações de 0,1 e 0,2% e agitação constante à 70°C por 10 minutos. Em seguida, o óleo foi neutralizado adicionando uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) a 2,0%. A etapa de clarificação foi realizada pela adição de argilas clarificantes (carvão ativado, bentonita e resina) nas concentrações de 1,0 até 5,0%, individualmente. Após a etapa de clarificação, o óleo foi filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo (30 mmHg) sobre papel de filtro.

2.4 ESTABILIDADE DA COLORAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ AMARELO EM RELAÇÃO AOS TIPOS DE AGENTES CLARIFICANTES

O estudo foi realizado para analisar a estabilidade do óleo refinado, verificando possíveis influências dos tipos de agentes clarificantes (bentonita, carvão mineral e resina). Os óleos foram armazenados à temperatura de 10°C e analisados, durante 40 dias, através da análise de colorimetria, para os tipos de clarificantes, de acordo com os parâmetros colorimétricos b e L.

2.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS ÓLEOS REFINADOS DAS SEMENTES DE MARACUJÁ AMARELO

As amostras do óleo refinado utilizando o agente clarificante bentonita e do óleo padrão (sem clarificante) foram submetidas aos ensaios de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em três tempos (inicial, 45 dias e 90 dias). As curvas TG/DTG e DSC foram obtidas, respectivamente, por meio da termobalança TGA-60 e célula DSC-60, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min.

Os ensaios de TG/DTG foram realizados na faixa de temperatura de 25 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100mL/min), utilizando-se porta amostra de Alumina contendo, aproximadamente, 5 mg de amostra. As curvas DSC foram obtidas entre 25 a 600°C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100mL/min), empregando-se cápsula de Al contendo cerca de 2 mg de amostra.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência dos tipos de clarificantes quanto aos parâmetros colorimétricos b e L em relação ao tempo de armazenamento

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar em relação ao parâmetro b (variação da escala de cor azul-amarelo) que no tempo 0 (inicial), os óleos sem clarificante e com agente clarificante Bentonita não diferiram significativamente entre si a nível de 5% de significância. Porém, estes diferiram significativamente ($p < 0,05$), em relação aos óleos com o agente carvão ativado e resina, apresentando uma coloração amarela menos ativa. Em relação ao parâmetro L (luminosidade), no tempo inicial, o óleo sem adição de clarificante não diferiu significativamente, a nível de 5% de significância ($p < 0,05$) dos óleos com adição dos agentes clarificantes (Carvão, Resina e Bentonita). Porém, os óleos com os clarificantes resina e Bentonita diferiram significativamente ($p < 0,05$) do óleo com adição de Carvão Ativado, sendo este o que apresentou menor luminosidade.

Durante o período de tempo de armazenamento, observa-se na Tabela 1 que o óleo com adição da argila clarificante Bentonita apresenta diferença significativa entre si ($p < 0,005$) em relação ao parâmetro b. Pode-se notar que os valores de b foram diminuindo de acordo com o tempo, e conseqüentemente, diminuindo a sua coloração amarela. Em relação à luminosidade (L) do óleo, nota-se que houve diferença significativa ($p < 0,005$) após 20 dias, com o aumento da luminosidade.

O óleo com o clarificante resina apresenta diferença significativa entre si, a nível de 5% de significância, para os parâmetro b e L, apresentando oscilação dos seus valores. Embora os óleos com os adsorventes carvão e resina não diferenciem significativamente ($p < 0,005$) em algum dos pontos (tempo de avaliação) com relação ao parâmetro b, apresentaram uma intensidade de coloração amarela maior do que o óleo sem o agente clarificante durante o tempo de exposição.

Nota-se que para obter uma melhor clarificação do óleo utilizando o adsorvente bentonita é necessário aumentar o tempo de residência. Porém o mesmo não ocorre para o óleo com o carvão ativado, que obteve aumento da coloração amarela durante o tempo de residência e para o óleo com a adsorvente resina que apresentou oscilações na coloração em relação a cor inicial.

De modo geral, observa-se que o carvão ativo e a resina não foram eficientes na redução da cor do óleo. A argila bentonita foi a que proporcionou uma melhor eficiência na clarificação do óleo da semente de maracujá, apresentando menor intensidade de cor amarela e maior luminosidade em relação aos outros óleos sem e com os clarificantes (carvão ativado e resina). Esse fato pode ser explicado devido à granulometria dos materiais clarificantes, de modo que quanto maior for o tamanho das partículas, menor será a área de contato e bastante menor o poder clarificante do material.

Tabela 1. Influência dos tipos de agentes clarificantes na clarificação do óleo quanto aos parâmetros colorimétricos b e L em relação ao período de armazenamento

Colunas= Classificação com letras minúsculas; Linhas= classificação com letras maiúsculas.

Tempo	Tipos de Clarificantes							
	Sem clarificante		Carvão Ativado		Resina		Bentonita	
	b	L	b	L	b	L	B	L
0	37.5333 bB	44.1333 bAB	39.2200 bA	44.0267 cB	40.1800 bcA	44.6533 cA	36.1867 aB	44.6200 bA
10	37.9000 bB	43.5667 bB	39.2133 bB	43.8133 cB	41.6267 abA	45.2933 bA	33.2733 bC	44.0533 bB
20	37.5667 bB	44.0333 bB	39.3267 bA	44.8267 bA	39.7400 cA	44.6133 cA	29.9333 cC	44.4000 bAB
30	41.4000 aA	46.0000 aAB	41.9667 aA	45.5333 aB	42.7267 aA	45.9667 aAB	28.2733 dB	46.5267 aA
40	39.1333 bA	44.0333 bC	39.5867 bA	44.3867 bcBC	39.1400 cA	44.7333 bcB	23.6267 eB	46.7133 aA

3.2 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS ÓLEOS REFINADOS

3.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

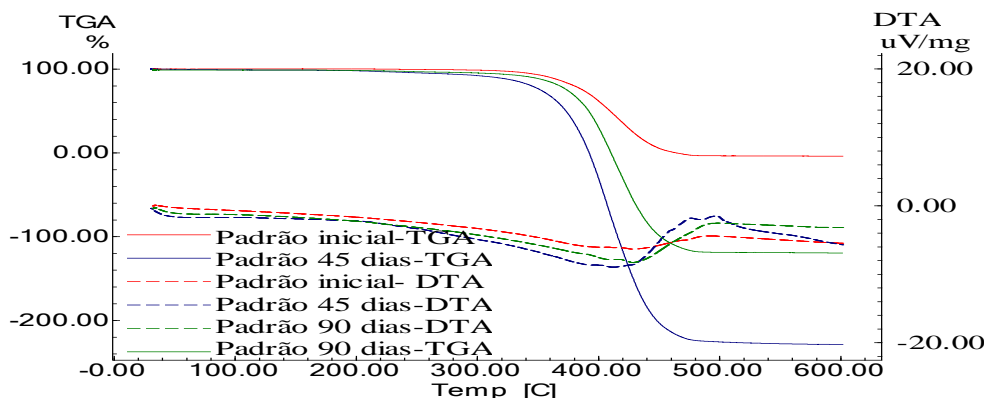
As curvas termogravimétricas da amostra de óleo padrão, Figura 1 (a), apresentam um comportamento análogo indicando um único estágio de perda de massa durante todo o aquecimento. A curva TG mostra que o óleo é termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 330°C, inicialmente. Nas condições 45 e 90 dias, o óleo inicia sua degradação térmica a 260°C e 300°C, respectivamente. Porém, em todas as condições, as amostras sofrem uma degradação completa a, aproximadamente, 480°C, não havendo resíduo no final do ensaio.

As curvas de DTG apontam um único evento endotérmico que ocorre lentamente em torno de 428°C e 427°C para os óleos padrão na condição inicial e após 90 dias, apresentando perda de massa de 100% e 217%, para as amostras respectivamente, correspondendo à perda de água e voláteis. E uma transição sobreposta endotérmica em torno de 412°C, na curva após 45 dias, com perda de massa de 241,30%. Observa-se que, com o decorrer do tempo, após 45 dias, a amostra foi diminuindo sua estabilidade térmica, ficando mais sujeita à formação de compostos de degradação.

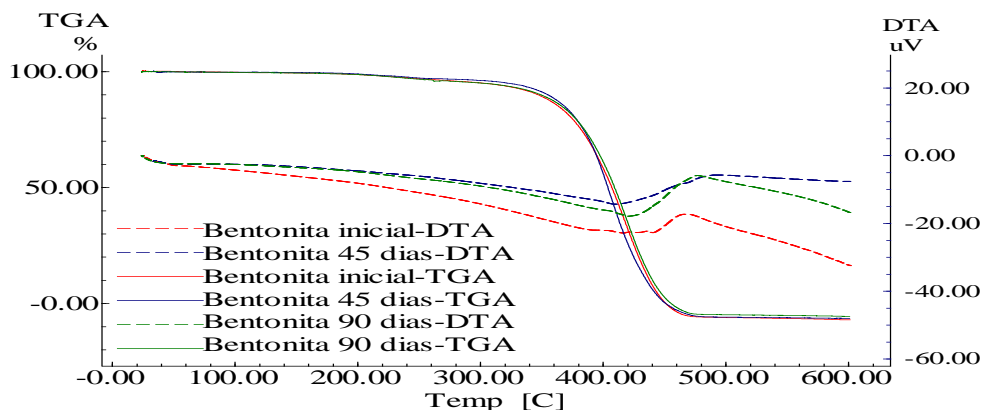
O óleo refinado com atuação do clarificante bentonita, Figura 1(b), apresenta um único estágio de decomposição, a qual inicia sua degradação térmica à temperatura de aproximadamente 220°C, 320°C e em torno de 330°C, respectivamente nas condições inicial e após 45 e 90 dias. No entanto, em ambas as condições a amostra de óleo bentonita sofre uma degradação completa à 480°C, não havendo resíduo no final do ensaio.

A curva de DTG inicial para o óleo com clarificante bentonita apresenta dois estágios de decomposição. A primeira transição ocorre lentamente, a T_{DTG} de 416°C e a segunda em torno de 468°C, comprovando a curva de Tg e apresentando perda de massa de 69% que corresponde, provavelmente, à oxidação dos ácidos graxos insaturados

presentes no óleo. Na análise realizada com 45 e 90 dias, ocorre um único estágio de decomposição, correspondendo a uma transição endotérmica em torno de 410°C e 420°C para as condições respectivamente, com 52% e 60% de perda de massa, referente aos ácidos graxos insaturados, corroborando com a curva de TG e indicando melhor estabilidade para o óleo bentonita com o decorrer do tempo.



(a)



(b)

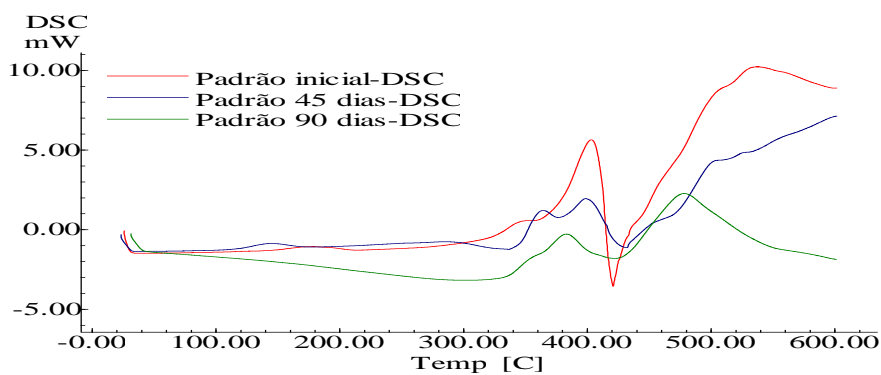
Figura 1. Curva TG/DTG dos óleos de semente de maracujá amarelo (a) padrão e (b) bentonita

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

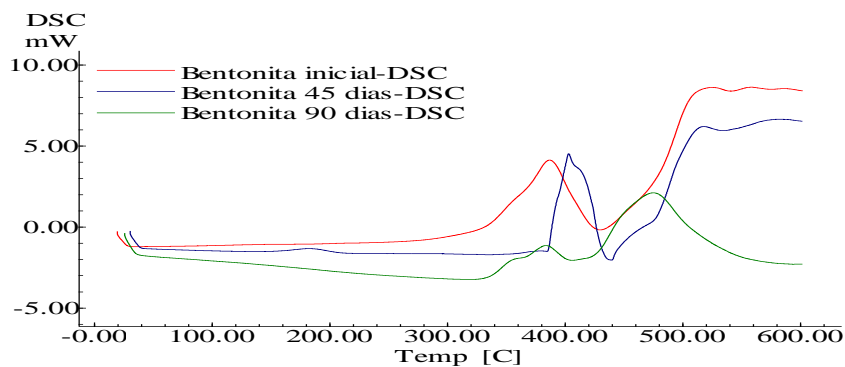
Na curva DSC, na Figura 2a, para o óleo padrão na condição inicial, pode-se observar que a amostra apresenta três eventos consecutivos. Em que o 1º evento de transição vítrea ocorre lentamente em faixa de temperatura (300,00– 362,15°C) apresentando um pico exotérmico observado a 346,83°C, referente à decomposição térmica dos resíduos, seguido por uma reação rápida, na qual o 2º evento que ocorre em região de temperatura entre 362,15 – 415,45°C corresponde a um pico exotérmico a 403,20°C que é atribuído à decomposição térmica dos resíduos. O 3º

evento ocorre em faixa de temperatura (415,45 – 435,67°C) apresentando um pico endotérmico observado a 420,97°C, indicando que há perda de água e voláteis.

Na condição de 45 dias, a amostra do óleo padrão apresenta 3 eventos. A primeira reação ocorre lentamente apresentando um pico endotérmico a 336,11°C (300,00 - 349,28°C), representando perda de água e voláteis, seguido por duas reações parcialmente sobrepostas, correspondente aos picos exotérmicos a 363,99 (349,28 - 377,47°C) e 399,52°C (377,47-430,77°C), respectivamente, que é atribuído à decomposição térmica dos resíduos. A curva de DSC obtida após 90 dias mostra eventos exotérmicos, o primeiro é uma transição que ocorre lentamente e de forma discreta a 354°C seguida de uma reação parcialmente sobreposta a 382°C e um pico exotérmico a 477°C, referente à decomposição principal.



(a)



(b)

Figura 2. Curva DSC dos óleos de semente de maracujá amarelo (a) padrão e (b) bentonita

Observa-se nas curvas DSC para a amostra de óleo refinado utilizando argila clarificante bentonita, Figura 2(b), que seu comportamento apresenta-se análogo entre o ponto inicial e com 45 dias. A curva DSC para a amostra de óleo refinado no ponto inicial apresenta duas transições exotérmicas. O primeiro evento ocorre em faixa de

temperatura (332,41– 429,59°C) apresentando um pico exotérmico observado a 387,64°C, referente à decomposição térmica dos resíduos. No segundo ponto, após 45 dias, a amostra de óleo apresenta três eventos consecutivos. O primeiro evento ocorre em faixa de temperatura de (383,62 – 431,44°C) correspondente a um pico exotérmico a 402,90°C, referente à decomposição térmica dos resíduos, seguido de uma reação endotérmica com pico a 439,51°C (431,44 – 444,09°C) que representa perda de água e voláteis. A curva de DSC obtida após 90 dias mostra eventos exotérmicos, ocorrendo reações parcialmente sobrepostas que acontecem lentamente a 354 e 384°C e um pico exotérmico a 474°C, referente à decomposição principal.

IV CONCLUSÃO

Quanto à etapa de clarificação do óleo utilizando agentes clarificantes, é possível afirmar que o carvão ativo e a resina não foram eficientes na redução da cor do óleo. A argila bentonita foi a que proporcionou maior eficiência na clarificação do óleo.

Quanto às análises térmicas, as curvas de TG/DTG e DSC demonstraram, através da temperatura de decomposição, que os óleos de semente de maracujá amarelo apresentam alta estabilidade térmica. No entanto, o óleo refinado proporciona maior estabilidade térmica em relação ao óleo padrão.

V REFERÊNCIAS

- CASTRO, P. R. C. **Ecofisiologia de fruteiras tropicais: abacaxizeiro, maracujazeiro, mangueira, bananeira e cacaueteiro**/ Paulo R. C. Castro, Ricardo A. Kluge (coord.) – São Paulo: Nobel, 1998. 45 p.
- DUNFORD, N. Oil and Oilseed Processing III. **Food Technology Fact Sheet** - Oklahoma State University. Disponível em: <http://fapc.okstate.edu/files/factsheets/fapc160.pdf>. Acessado em: 24 de novembro de 2012.
- KULKARNI, S.G.; VIJAYANAND,P. Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). **LWT - Food Science and Technology** 43, 1026–1031, 2010.
- LIU Y, SHI J, LANGRISH T.A.G. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. **Chemical Engineering Journal**, 120: 203-209, 2006.
- MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Yellow Passion Fruit Seed Oil (*Passiflora edulis f. flavicarpa*): Physical and Chemical Characteristics. **Braz. Arch. Biol. Technol.** v.55 n.1: pp. 127-134, 2012.
- SANTORI, G.; NICOLA, G.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy** 92 (2012) 109–132.

Submetido em 30/06/2014
Aprovado em 09/08/2014