

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA PROTEÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE
CADEIA LONGA PRESENTES EM SUBPRODUTO DA
AGROINDÚSTRIA VISANDO APLICAÇÃO EM
NUTRIÇÃO ANIMAL”**

ROBERTO JOANNE YOSHIHIRO FUJIEDA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
Profissional em Química.
Área de concentração: Química Tecnológica

Orientadora: Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

**São Carlos - SP
2012**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F961ep

Fujieda, Roberto Joanne Yoshihiro.

Estudo da proteção de ácidos graxos de cadeia longa presentes em subproduto da agroindústria visando aplicação em nutrição animal / Roberto Joanne Yoshihiro Fujieda. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
57 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química analítica. 2. Óleos e gorduras - processamento. 3. Ruminantes. 4. Nutrição animal. 5. Ácidos graxos. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

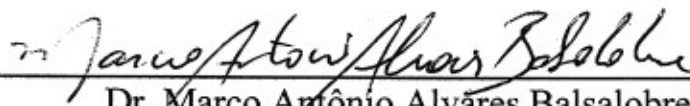
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Profissional do candidato Roberto Joanne Yoshihiro Fujieda, realizada em 02 de abril de 2012:



Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



Profa. Dra. Catarina Abdalla Gomide



Dr. Marco Antônio Alvares Balsalobre

Se a luz de repente falha e o ar parece faltar.

Lembre que os seus pés sabem a saída, assim como souberam por onde entrar.

É com os passos marcando o ritmo, que sua cabeça pode voar mais alto.

São os pés firmes no chão, que começam todo o salto.

Por isso, deixem que critiquem, que analisem, que falem...

Tudo que você precisa fazer é...

KEEP WALKING!

Johnnie Walker

Dedico este trabalho aos meus pais,
irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Ao Grupo Bellman Nutrição Animal por proporcionar todas as condições necessárias para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Marco Balsalobre por todo apoio e confiança em mim depositada.

À Dr^a. Ana Rita de Araujo Nogueira pela orientação, amizade, confiança e pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauricio Boscolo pela parceria estabelecida, sugestões e conselhos.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho pelas sugestões durante a execução desse trabalho.

Ao Dr. Gilberto Batista de Souza pela amizade e ensinamentos.

Aos meus amigos Marcia, Alexandre Mourão, Renato, Lívia Cavalari, Mariana Camargo, Rebeca, Catia, Carina, Cristiane Viude Fernandes Sevilla, Carol Mano, Dalila, Maraíssa, Rodrigo, Mariana (BH), Gabriela, Daniely Forgerini, Luciana Mey Chiou, Erika Graminha, Elizangela Weyand, Luis Fernando Sandrini, Flávia, Ane Lysie por sempre me ajudarem quando eu precisei, pelas ideias e amizade.

Aos meus amigos irmãos Renée, Edson, Nina, Gustavo, Pupo, Amanda, Aline Zorzetto, Fernanda Fachini, pois se cheguei até aqui é porque tive vocês ao meu lado.

Aos meus novos “Brothers” Lucas, Luis Fernando Bilac e Thales, amigos pra toda hora.

Aos amigos que fazem parte do Grupo Bellman Nutrição Animal. Em especial a três pessoas que tem um lugar especial no meu coração: Aline Reis, Eliane Gil Gatto e Beatriz.

Aos integrantes da minha equipe Biobell Technologies.

Aos amigos que fazem parte do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA), George, Sidnei, Alex, Amália, Amanda, Caio, Catarinie, Clarice, Kelber, Luana, Renata, Rodrigo, Érica, Miguel, Luciana, Natália, Silmara, João, Nayara, Monise, Natália, Paula, Adriana, Alexandra, Daniela, Edivaldo, Eveline,

Larissa, Marcelo, Mirian, Patrícia, Rodolfo, Silvéria e Wladiana pelas sugestões e pela receptividade.

Aos amigos da Embrapa Bia, Silmara, Carla, Rodolfo, Carlos, Cadu este trabalho não existiria sem a ajuda de vocês. Bia, você sempre será minha eterna companheira de congresso.

À Comissão de Métodos Analíticos do Sindirações, em especial a dois grandes amigos Clarice e Messias.

A minha mãe Rosangela, meu pai Roberto, meus irmãos, Rafael e Fernanda e minha prima, Sayuri por serem meu porto seguro e me apoiarem sempre.

À minha família, tios, tias, primos e avós vocês são especiais.

À Embrapa Pecuária Sudeste, pela infraestrutura fornecida para que fosse possível desenvolver este trabalho. Especialmente aos amigos do Laboratório de Nutrição Animal.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade e aos professores deste programa por terem contribuído com minha formação acadêmica.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciane pelo atendimento e ajuda.

Aos membros da banca pelas correções e sugestões.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sinceramente,
Muito obrigado.

LISTA DE ABREVIATURAS

AG	Ácidos graxos
AGT	Ácidos graxos totais
EE	Extrato etéreo
FOB	Free on Board
ICP	Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LOD	Limite de detecção (<i>Limit of Detection</i>)
MS	Matéria seca
PB	Proteína bruta

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Reação de formação de um triglicerídeo. (Fonte: FRÉ, 2009).	8
Figura 3.2 Fluxograma do processo de refino dos óleos e gorduras (Fonte: FRÉ, 2009).	11
Figura 3.4 Visualização do subproduto borra.	15
Figura 3.5 Separação do conteúdo da borra após a acidificação. (A) Ácidos graxos livres.	17
Figura 3.6 Representação do planejamento fatorial. Quadrado tracejado com círculos sólidos representa o fatorial 2^2 , círculo aberto no centro da figura representa o ponto central e o losango tracejado com quadrados sólidos representa o fatorial em estrela. (Fonte: PEREIRA-FILHO et al., 2002).	22
Figura 5.1 Sistema para teste de produção da borra protegida.	34
Figura 5.2 Borra de soja após a reação com CaCl_2 (Tratamento 8).	38
Figura 5.3 Borra de soja após a reação com CaCl_2 (Tratamento 13).	38
Figura 5.4 Gráfico de Pareto avaliando a significância da variável tempo (A) e concentração da solução Ca(OH)_2 (B) na otimização do processo.	40
Figura 6.1 Sistema utilizado no aumento de escala para produção da borra protegida.	43
Figura 6.2 Produto final resultante do aumento de escala. (A) Borra protegida Ca(OH)_2 P.A.; (B) Borra protegida Ca(OH)_2 – Cal de construção.	47
Figura 6.3 Preço médio da gordura protegida nos últimos dez anos. (Fonte: BELLMAN, 2012).	49
Figura 6.4 Consumo médio da gordura protegida nos últimos dez anos. (Fonte: BELLMAN, 2012).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão das amostras. Temperatura máxima de 180 °C	25
Tabela 4.2 Parâmetros empregados na determinação por ICP OES	26
Tabela 4.3 Localização e tipo de borra de possíveis fornecedores	27
Tabela 4.4 Teores de AGT nas borras provenientes de diferentes fornecedores. ...	27
Tabela 4.5 Teores de ácidos graxos nas borras provenientes de diferentes fornecedores em gramas/100 gramas de amostra	28
Tabela 4.6 Teores de macro, micro nutrientes e contaminantes inorgânicos via ICP OES das diferentes borras avaliadas como possíveis matérias primas	29
Tabela 4.7 Teores de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio para matéria-prima (MP) gordura protegida, considerando o consumo máximo permitido em produtos acabados (PA – suplemento mineral ou protéico mineral) da empresa Bellman Nutrição Animal.....	30
Tabela 4.8 Limite máximo de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio definidos pela Directiva 2002/32/CE.....	30
Tabela 4.9 Avaliação comparativa entre distância, % AGT, relação $\omega 6/ \omega 3$ e contaminantes inorgânicos nas diferentes borras.	31
Tabela 5.1 Planejamento fatorial completo 2^4	35
Tabela 5.2 Planejamento fatorial estrela com ponto central 2^2	36
Tabela 5.3 Tratamentos do fatorial 2^4 escolhidos para o pré-teste com o objetivo de avaliar os reagentes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCl_2 nos volumes de 100 e 200 mL.	37
Tabela 5.4 Teor de MS e EE nos produtos obtidos dos experimentos 15 e 13.	39
Tabela 5.5 Teores de EE (triplicata e média) para os experimentos do fatorial 2^4 ponto central estrela.	39
Tabela 6.1 Teor de AGT na borra, borra protegida e gordura protegida comercial. .	44

Tabela 6.2 Composição de AG (oleico, linoleico e linolênico) na borra, borra protegida e gordura protegida comercial em gramas/100 gramas de amostra.	44
Tabela 6.3 Teores de macro, micro nutrientes e contaminantes inorgânicos via ICP OES na borra protegida.	45
Tabela 6.4 Teores de umidade, cinzas, pH e PB na borra, borra protegida e gordura protegida comercial.	45
Tabela 6.5 Teores de EE referente ao experimento de aumento de escala.	47
Tabela 6.6 Avaliação do custo para produção da borra protegida usando a cal de construção como fonte de cálcio.	48

RESUMO

ESTUDO DA PROTEÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA PRESENTES EM SUBPRODUTO DA AGROINDÚSTRIA VISANDO APLICAÇÃO EM NUTRIÇÃO ANIMAL.

Rações para ruminantes caracterizam-se por possuir baixos teores de lipídeos e esses podem ser fornecidos a partir de diferentes fontes, como por exemplo os subprodutos da indústria de óleos. A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Para a utilização desse subproduto em dietas para ruminantes, visando um melhor resultado, os ácidos graxos devem ser protegidos. A gordura protegida consiste em uma fonte de ácidos graxos insaturados, os quais reagem com o cálcio formando um sal popularmente conhecido como sabão cálcico. Nesse estudo avaliou-se o teor e composição de ácidos graxos (por cromatografia gasosa) e concentração dos seguintes analitos: Na, Ca, K, Mg, P, S, Fe, Zn, Mn, As, Cd, Co, Hg, Pb, Se e Cu (por ICP OES), em quatro borras de diferentes origens (A - Borra soja, C - Borra soja, B - Borra algodão e D - Borra linhaça). Para a escolha do material avaliou-se a questão logística, extremamente importante na avaliação do custo/benefício da melhor fonte de borra. A otimização do processo de proteção foi avaliada usando um planejamento fatorial (2^4 e 2^2 Ponto Central Estrela), sendo o produto final caracterizado seguindo os mesmos parâmetros da matéria prima borra. Os teores de lipídios nas quatro amostras foram próximos a 51%. A composição de ácidos graxos em relação aos ácidos oléico, linoléico e linolênico foi mais favorável para as borras A, C e D. O teores de As, Cd, Co, Hg e Pb das quatro borras apresentaram-se abaixo dos limites de detecção (LOD). Assim, a logística foi determinante para a escolha da borra "A". O teor total de gordura e composição de ácidos graxos não sofreram alterações significativas quando comparadas com a matéria prima. A avaliação do custo para produção da gordura protegida a partir da borra mostrou que essa é aproximadamente 93 % mais viável que a gordura protegida comercial. Conclui-se que a borra escolhida apresenta potencial para o uso requerido.

ABSTRACT**PROTECTION OF LONG CHAIN FATTY ACIDS PRESENT IN BY-PRODUCTS OF AGRO INDUSTRIES AIMING AT ANIMAL NUTRITION.**

Ruminant diets are characterized by low levels of lipids and these may be supplied by different sources, such as by-products of oil industries. The soapstock is the main by-product of the vegetable oils refining industry. To make use of this by-product in ruminant diets, aiming for an efficient result, the fatty acids must be protected. The protected fat is a source of unsaturated fat which reacts with calcium to form a salt widely known as calcium soap. The present research evaluated the content and fatty acid composition by gas chromatography and also the concentration of the following analytes: Na, Ca, K, Mg, P, S, Fe, Zn, Mn, As, Cd, Co, Hg, Pb, Se and Cu (ICP OES), in four different origins of lees (A – Soybeans soapstock, C – Soybeans soapstock, B – cotton seed soapstock and D – flaxseed soapstock). The logistics was also considered for selection of the material, once it is extremely important in assessing the costs/benefits of the best lees source. To evaluate the process of fat protection it was applied the factorial design (2^4 e 2^2), and the final product was characterized by the same parameters of the raw. The lipid content for the four samples was approximately 51%. The fatty acid composition relative to oleic, linoleic and linolenic acids proved to be more favorable to the lees of A, C and D. The content of As, Cd, Co and Pb of the four samples of soapstock were below the LOD. Therefore, logistics was determinant for the choice of A soapstock. Total fat content and fatty acids composition did not change significantly when compared with the raw material. It is possible to scale-up the process. The evaluation of costs for the fat protection process showed that about 93% more viable than the commercial protected fatty acids. It follows that the lees chosen presented high potential for the required use.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
2	OBJETIVOS	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1	Lipídios	8
3.2	Óleo Soja	9
3.3	Refinamento de óleos	10
3.3.1	Degomagem	11
3.3.2	Neutralização	12
3.3.3	Branqueamento	13
3.3.4	Desodorização	14
3.4	Subproduto do refinamento do óleo vegetal (borra)	14
3.4.1	Aproveitamento da borra	16
3.5	Utilização de lipídios na nutrição de ruminantes	18
3.5.1	Utilização de gordura protegida na nutrição animal	19
3.6	Planejamento fatorial completo	21
4	Estudo da viabilidade econômica, logística da utilização da borra e caracterização deste material	24
4.1	Objetivos Específicos	24
4.2	Materiais e Métodos	24
4.2.1	Teor e Composição de AGT	24
4.2.2	Análise macro, micronutrientes e contaminantes inorgânicos	25
4.3	Resultados e Discussão	27

5	Avaliação das condições ótimas para produção em escala laboratorial da gordura protegida	34
5.1	Objetivos Específicos	34
5.2	Materiais e Métodos	34
5.2.1	Sistema para teste de produção da borra protegida	34
5.2.2	Teste 1	34
5.2.3	Teste 2	36
5.2.4	Homogeneização do produto	36
5.2.5	Análise bromatológica	36
5.3	Resultados e Discussão	37
6	Caracterização do produto final e avaliação das condições operacionais para aumento de escala	42
6.1	Objetivos Específicos	42
6.2	Materiais e Métodos	42
6.2.1	Caracterização do produto	42
6.2.2	Aumento de escala	42
6.3	Resultados e Discussão	43
6.3.1	Caracterização do produto	43
6.3.2	Aumento de escala	47
6.3.3	Custo de produção	47
7	CONCLUSÕES	52
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

Capítulo 1

;

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O desempenho animal tem a influência de diversos fatores como idade, sexo, características genéticas, entre outros. Para melhorar os índices de produção, em relação à nutrição, busca-se avaliar as diversas fontes nutricionais para a obtenção do maior ganho de peso e menor consumo de matéria seca. O objetivo em relação ao ganho de peso animal é fornecer alimentos com maiores quantidades de energia, seja com o aumento na alimentação com concentrados, como na alimentação com gorduras, as quais possuem alto valor energético. No entanto, quando da utilização de alimentação rica em gordura, é necessária a observação de problemas que podem advir, tais como a inibição de processos fermentativos no rúmen. A inibição da fermentação causa a diminuição na digestibilidade das fibras e isso faz com que esses alimentos permaneçam mais tempo no rúmen, diminuindo o consumo de matéria seca e prejudicando o desempenho do animal. Para diminuir os efeitos maléficos das gorduras livres no rúmen, surgiram as gorduras protegidas, que são sais de cálcio de ácidos graxos. O efeito benéfico da gordura protegida está no fato de ser praticamente inerte nas condições do rúmen até chegar ao duodeno, onde será aproveitada a oferta energética.

No refinamento do óleo vegetal o principal subproduto gerado é chamado de borra, resultante da etapa de neutralização. Esse resíduo contém grande quantidade de sais de sódio de ácidos graxos, além de água, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação do óleo. Estes podem ser empregadas diretamente na fabricação de sabões. Estudos apresentam a utilização da borra como fonte de ácidos graxos livres após a acidulação da mesma. Por ser um produto de baixo custo, sua utilização torna-se interessante na nutrição de ruminantes, monogástricos e até mesmo na fabricação de biodiesel. A borra bruta contém 30-50% de ácidos graxos totais e sua forma concentrada, definida como borra acidulada, normalmente apresenta entre 85-95% (SWERN, 1982).

O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de óleos vegetais e de biocombustíveis. O desenvolvimento promissor destes setores da indústria é fatalmente acompanhado pela proporcional geração de subprodutos provenientes dos seus processos produtivos (FRÉ, 2009).

INTRODUÇÃO

A borra de soja é o principal subproduto da indústria de refino de óleo de soja, produzindo 50.000 toneladas/ano de borra de soja no Brasil (HOLANDA, 2004). Em muitas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, porém, de fato, um produto valioso quando eficientemente recuperado e processado. Além disso, o aproveitamento desse resíduo é um processo alternativo ao da hidrólise de triglicerídeos de óleos e gorduras a pressões e temperaturas elevadas e, conseqüentemente, de menor custo para a produção de ácidos graxos (FRÉ, 2009).

Capítulo 2

:

Objetivos

2 OBJETIVOS

Avaliar a produção de gordura protegida a partir de ácidos graxos de cadeia longa presentes na borra (subproduto do refinamento do óleo bruto). O trabalho avaliará as condições operacionais e econômicas para produção de gordura protegida em escala laboratorial e uma possível ampliação para escala industrial. O estudo será dividido nas seguintes etapas:

1. Estudar a viabilidade econômica e logística da utilização da borra e caracterização desse material;
2. Avaliar e definir as condições ótimas para produção em escala laboratorial da gordura protegida;
3. Caracterizar o produto final e avaliar as condições operacionais para aumento de escala.

Capítulo 3

:

Revisão Bibliográfica

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lipídios

Os lipídios são grupos de compostos que diferem quimicamente entre si. Entretanto possuem características comuns, entre as quais a insolubilidade em água. Em muitos organismos, gorduras e óleos são as principais formas de armazenamento de energia. Os lipídios possuem papel importante, tais como cofatores enzimáticos e transportadores de elétrons, agentes emulsificantes e hormônios. Os mais simples são os triacilgliceróis, os quais são formados a partir de ácidos graxos. Esses também podem ser chamados de triglicerídeos, gorduras ou gorduras neutras. São compostos de três moléculas de ácidos graxos, cada qual possuindo uma ligação éster com uma molécula de glicerol. A Figura 3.1 apresenta a reação de formação de um triglicerídeo. A maioria dos triglicerídeos de ocorrência natural são mistos, contendo dois ou mais ácidos graxos diferentes (LEHNINGER *et al.*, 2005).

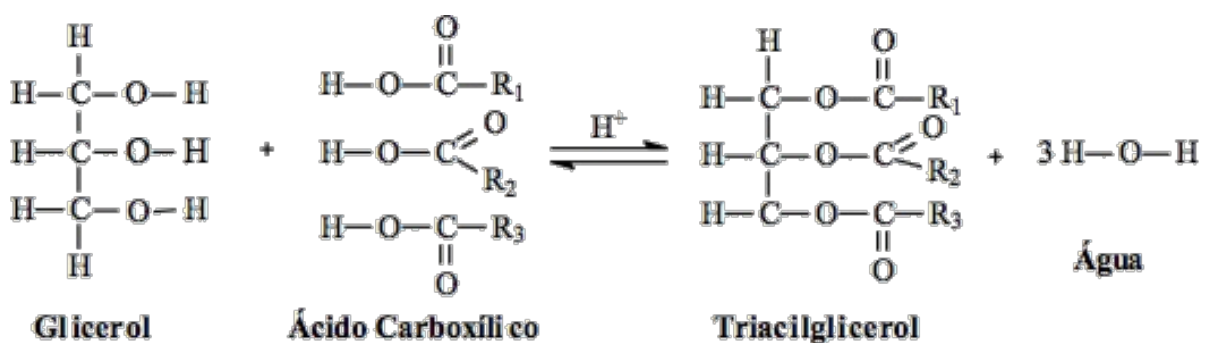


Figura 3.1 Reação de formação de um triglicerídeo. (Fonte: FRÉ, 2009).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas, cujo comprimento varia entre quatro e trinta e seis carbonos (C4 e C36). Esses compostos podem apresentar em sua estrutura molecular apenas ligações simples (saturado) ou ligações duplas (insaturado), sendo que alguns ainda podem ter em suas cadeias ramificações. Os ácidos graxos que ocorrem com maior frequência possuem números pares de carbono em sua estrutura molecular, resultando na maneira como são sintetizados, envolvendo a condensação de unidades de acetato (dois átomos de carbono). As propriedades físicas dos ácidos graxos são determinadas principalmente pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia de hidrocarboneto. A baixa solubilidade em água ocorre devido ao fato de

que a cadeia de hidrocarboneto é apolar. Quanto maior for a cadeia acila do ácido graxo e mais saturada, menor será a solubilidade em água. Ácidos graxos com cadeias mais curtas possuem um valor significativo de solubilidade em água devido ao fato de que o grupo ácido carboxílico é polar. Outra propriedade física importante está relacionada ao ponto de fusão dos ácidos graxos. Por exemplo, a 25°C, os ácidos graxos saturados (C12 a C24) possuem consistência sólida, enquanto os ácidos graxos insaturados de mesmo comprimento são líquidos oleosos (LEHNINGER *et al.*, 2005). Os ácidos graxos livres, componentes naturais dos óleos e gorduras, ocorrem em quantidades geralmente pequenas (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos estão presentes nas mais diversas formas de vida, desempenhando papéis importantes para o metabolismo. Nos humanos, os ácidos linoléicos (C18:2 n-6), pertencente a família dos ácidos graxos ômega-6, e o alfa-linolênico (C18:3 n-3), pertencente a família dos ácidos graxos ômega-3, são necessários para manter algumas funções vitais importantes, por isso eles são considerados ácidos graxos essenciais. Pelo fato dos mamíferos não o produzirem, são obtidos através da dieta (BRENNER, 1987). São chamados de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa por apresentarem duas ou mais ligações duplas.

3.2 Óleo Soja

A soja (*glycine max*) é um dos mais antigos produtos agrícolas. Na atualidade, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O óleo de soja é ímpar em suas propriedades, sendo indicado para um vasto número de aplicações (MORETTO e FETT, 1998).

O óleo de soja é classificado em classes e tipos, segundo o seu grau de elaboração e sua qualidade, respectivamente. Segundo o grau de elaboração, o óleo de soja é classificado em três classes: bruto ou cru é o óleo tal qual foi extraído do grão; degomado ou purificado é o óleo que após sua extração, teve extraído os fosfolipídios e refinado é o óleo que após sua extração e degomagem, foi neutralizado, clarificado e desodorizado (FRÉ, 2009).

3.3 Refinamento de óleos

A industrialização das sementes oleaginosas divide-se em duas partes importantes:

- Produção de óleo bruto e de torta ou farelo;
- Refino dos óleos brutos produzidos.

O refinamento é um conjunto de processos que visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis. Esse processo visa o melhoramento da aparência, odor e sabor pela remoção do óleo bruto de algumas substâncias tais como proteínas, fosfatídeos, ácidos graxos livres e seus sais, polímeros, corantes, algumas substâncias voláteis, algumas substâncias inorgânicas e umidade (FRÉ, 2009). As etapas principais do processo são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização (MORETTO; FETT, 1998). (Figura 3.2)

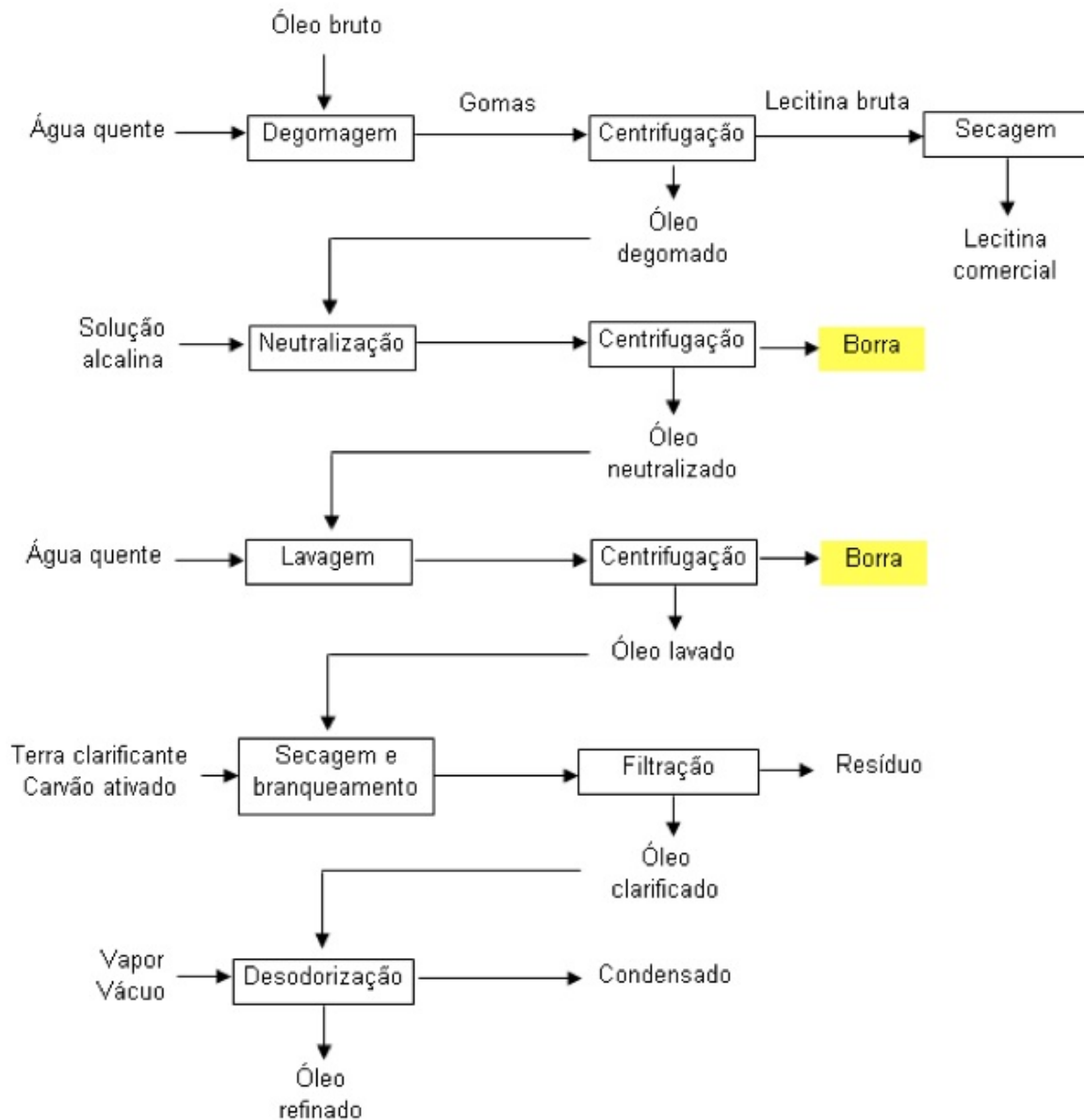


Figura 3.2 Fluxograma do processo de refino dos óleos e gorduras (Fonte: FRÉ, 2009).

3.3.1 Degomagem

A degomagem consiste na remoção do óleo bruto de fosfatídeos, dentre eles a lecitina, a qual possui valor comercial e está presente em torno de 3% no óleo de soja. Consiste também na remoção das proteínas e das substâncias coloidais. Sua remoção é facilitada, pois se utiliza água no processo e então as “gomas” se tornam insolúveis no óleo. O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60-70°C, em

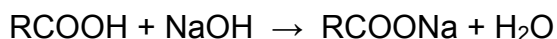
agitação constante, durante 20 a 30 minutos. O precipitado formado é removido do óleo por centrifugação (MANDARINO; ROESSING, 2001).

3.3.2 Neutralização

O óleo na semente representa uma reserva de alimentos da qual a futura planta lança mão durante e logo após a germinação da semente, enquanto não tiver raiz e folhas formadas para a sua alimentação. Como a planta não pode usar o óleo tal qual, mas somente em sua forma decomposta e transformada em açúcares, toda a semente oleaginosa dispõe, além do óleo, uma reserva de enzimas, as quais, na germinação, se encarregam dessa transformação. Até a germinação, estas enzimas, principalmente a lipase, ficam bem separadas do conteúdo do óleo da semente. No caso da semente sofrer algum atrito físico, quebra, esmagamento ou a sua umidade for elevada demais, as enzimas entram em contato com o óleo e começam a agir como ocorre durante a germinação. O aumento de acidez do óleo das sementes oleaginosas é sempre causado pela ação das enzimas. Normalmente, quanto mais nova, mais bem armazenada e mais seca estiver a semente, mais baixa será a acidez livre do óleo. O armazenamento adequado da semente é extremamente importante, pois o valor do óleo bruto extraído é tanto maior, quanto mais baixo for o conteúdo de acidez livre e mais clara estiver a sua cor (ROHR, 1978).

A finalidade da neutralização do óleo bruto é a eliminação de ácidos graxos livres. A não ser em alguns casos especiais, quando é possível se eliminar os ácidos graxos livres, por meio de destilação em alto vácuo, utilizam-se soluções alcalinas de soda cáustica ou, em casos raros, de carbonato de sódio (ROHR, 1978). Os ácidos graxos neutralizados transformam-se em sabões (Reação 1) e são separados dos glicerídeos pela diferença de peso específico. Como as soluções aquosas tanto de soda cáustica como de sabão são insolúveis em óleo, o processo de neutralização se desenvolve entre as duas fases, a oleosa e a aquosa. É requisito necessário, para uma boa neutralização, o estabelecimento de um contato perfeito entre as moléculas dos ácidos graxos livres dissolvidos no óleo e a solução aquosa alcalina. É óbvio que, quanto melhor for o contato, tanto menor será o tempo necessário para a obtenção de um óleo neutro. O valor comercial do óleo neutro é muito superior ao do sabão obtido com a neutralização dos ácidos graxos. Assim

sendo, sob o ponto de vista econômico, é muito importante que no processo de neutralização se obtenha a maior quantidade possível do óleo neutro, isto é, que os ácidos graxos livres sejam neutralizados com a menor perda possível de óleo neutro (FRÉ, 2009).



Reação 1

Nessa etapa são eliminados do óleo de soja degomado, os ácidos graxos livres e outras impurezas (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos). Além disso, o processo é acompanhado pelo branqueamento parcial do óleo (HARTMAN; ESTEVES, 1989). Essa etapa merece atenção especial para que não ocorra saponificação indesejável de triglicerídeos e consequente perda de material neutro (OLIVEIRA, 2001). O método mais atual consiste na neutralização contínua, ocorrendo economia de tempo e perdas no processo. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se várias concentrações de solução alcalina e apropriadas condições de processo. A solução de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo após seu aquecimento à temperatura de 65°C a 90°C e então o óleo neutralizado é separado da “borra”, resíduo formado nessa etapa, por centrifugação. Para finalizar o processo se faz algumas lavagens com porções de 10 a 20% de água fervente e centrifuga-se novamente para então remover o sabão (MORETTO; FETT, 1998).

3.3.3 Branqueamento

A próxima etapa consiste no branqueamento do óleo neutralizado. Os processos anteriores removem certa quantidade de pigmentos, porém o branqueamento completo remove esses compostos restantes fazendo com que o óleo seja clarificado de forma completa. Para que isso ocorra o óleo é aquecido até aproximadamente 100°C e então é colocado em contato com carvão ativado. Além de remover os pigmentos restantes, essa etapa também remove os ácidos graxos livres e sabões remanescentes. Mesmo após ter feito a centrifugação e a lavagem na etapa de neutralização, o óleo deverá conter algum teor de umidade. O óleo é

seco no branqueamento a 80-90°C e sob vácuo durante aproximadamente 30 minutos. Após essa etapa é adicionada certa quantidade de carvão ativado, com o qual o óleo é agitado a 80-95°C durante 20 a 30 minutos. Subsequentemente, o óleo é resfriado a 60-70°C e filtrado no filtro prensa (HARTMAN; ESTEVES, 1989). Essa etapa na verdade é feita mais para atender uma exigência do mercado consumidor do que um requisito de boa qualidade, pois os corantes naturais não são prejudiciais à saúde, pelo contrário, podem até retirar alguns dos nutrientes, como vitaminas benéficas ao organismo (ROHR, 1978).

3.3.4 Desodorização

A última etapa do refinamento do óleo vegetal é a desodorização, que visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante essa etapa as seguintes substâncias são removidas: compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, entre outros; remove substâncias naturais presentes no óleo como hidrocarbonetos insaturados; e ácidos graxos livres e peróxidos. Finalmente é feita a destilação para a remoção de compostos indesejáveis, os quais possuem alta volatilidade em temperaturas que não ofereçam risco de degradação (ROHR, 1978).

3.4 Subproduto do refinamento do óleo vegetal (borra)

A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Durante a etapa de neutralização são formados sabões de sódio através da reação para remoção de ácidos graxos livres com hidróxido de sódio.

O sabão, do latim “saponis”, é conhecido desde pelo menos 600 a.C. Os fenícios já preparavam um material coagulado por fervura de gordura de cabra misturada com cinzas de madeira. Do ponto de vista químico, o sabão é uma mistura de sais de sódio ou potássio de ácidos graxos, produzida pela saponificação (hidrólise alcalina) de gordura animal (SOUTO; DUARTE, 2006).

Esses sabões e outros materiais considerados não oleosos são separados do óleo por centrifugação e o resíduo resultante é denominado “borra” (DOWN, 1998).

Esse resíduo é constituído basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação (MAG *et al.*, 1983; ERICKSON, 1995). A temperatura ambiente apresenta uma consistência pastosa ou firme (Figura 3.4). Quando exposta ao ar pode tornar-se instável a temperaturas elevadas devido à presença de resíduos alcalinos. É um material complexo e heterogêneo, que pode ser difícil de manusear e analisar (DOWN, 1998).



Figura 3.4 Visualização do subproduto borra.

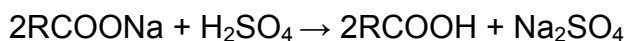
A qualidade e composição da borra dependem da composição da semente, do processo de extração e das condições do refinamento que devem ser realizados com alta eficiência. O tipo e a concentração do agente neutralizante também interferem na qualidade desse subproduto (HONG, 1983; ERICKSON, 1995). A quantidade de borra obtida durante o processo de refino depende principalmente do teor de ácidos graxos livres do óleo (WOERFEL, 1981). No caso do óleo de soja o volume de borra produzido durante o refino do óleo é aproximadamente 6% do volume de óleo de soja bruto (PARK, 2008). O valor comercial desse subproduto é determinado pelo conteúdo de ácidos graxos totais (livres e combinados). A borra bruta contém normalmente entre 35-50% de

ácidos graxos totais (SWERN, 1982). Em muitas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, porém, de fato é um produto valioso quando eficientemente recuperado e processado (WOERFEL, 1981).

3.4.1 Aproveitamento da borra

A borra pode ser usada como tal para fabricação de sabão em pó ou em barra e, para reduzir o custo de seu transporte, a matéria graxa, pode ser recuperada por acidificação com ácido sulfúrico em tanques de aço inoxidável, resistente a ação dos ácidos minerais. Existem instalações de acidulação de borra nas quais é adicionado ácido sulfúrico, seguido de aquecimento e separação contínua da matéria graxa da fase aquosa por centrifugação. A separação das fases pode também ser realizada por decantação, sendo a separação denominada descontínua (MORETTO e FETT, 1998).

O óleo ácido de soja é produzido a partir do processo de acidulação de borra de soja, utilizando-se ácido sulfúrico. A emulsão é quebrada, resultando na separação de duas fases, uma aquosa e outra oleosa. A fase oleosa é denominada de óleo ácido e é, normalmente, utilizada como ingrediente para ração animal e como matéria-prima para a indústria de ácidos graxos (PARK, 2008). No processo de obtenção do ácido graxo de soja, a temperatura, os produtos químicos adicionados e o tempo de armazenagem podem levar a uma diferente estabilidade oxidativa do produto (NETO, 1996). A reação 2 e a Figura 3.5 exemplificam melhor essa separação.



Reação 2

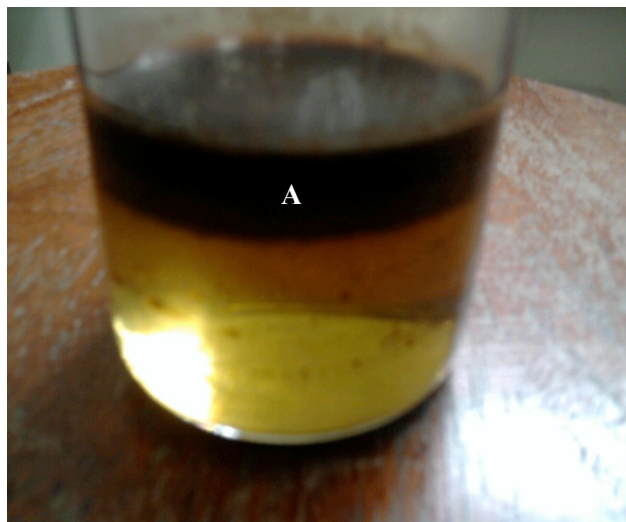


Figura 3.5 Separação do conteúdo da borra após a acidificação. (A) Ácidos graxos livres.

O óleo de soja degomado é a fonte de gordura mais utilizada nas dietas para frangos de corte, por ser de boa qualidade e rica em triglicerídeos e ácidos graxos insaturados. Uma fonte alternativa de gordura é o óleo ácido de soja ou de borra acidulada (FRÉ, 2009).

Para a utilização desse resíduo em dietas para ruminantes, visando um melhor resultado, os ácidos graxos devem ser protegidos na forma de sais de cálcio (gordura protegida). Esse processo pode ser conduzido diretamente com a borra ou com os ácidos graxos recuperados desse subproduto.

Hass (2005) estudou a obtenção de biodiesel a partir de borra de soja. Ele produziu óleo ácido de soja, com um teor de 96,2% de ácidos graxos totais e índice de acidez igual a 194,2 mg KOH/g, a partir de borra de soja com 46,1% de ácidos graxos totais e 44,2% de umidade e voláteis. A utilização de matérias-primas alternativas aos óleos vegetais comestíveis torna-se uma necessidade para a produção rentável deste combustível. Neste contexto, a borra de soja, o óleo de fritura usado e o sebo bovino podem ser utilizados como matérias primas de baixo custo para a produção do biodiesel (CANAKCI *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2003).

3.5 Utilização de lipídios na nutrição de ruminantes

As dietas utilizadas para a alimentação de ruminantes têm como objetivo fornecer a melhor quantidade de nutrientes possíveis. Com o passar do tempo diversos estudos foram realizados na busca de aumentar a quantidade de energia. Essa prática tem sido bastante utilizada tanto com produtos de origem animal (BRANDT; ANDERSON, 1990); quanto com produtos de origem vegetal (NGIDI et al., 1990), mais utilizados em função da proibição dos produtos de origem animal.

De forma geral os alimentos utilizados na alimentação de ruminantes possuem baixos níveis de gordura, pois provêm apenas das forragens, grãos de cereais e resíduos da extração de óleos vegetais (HARFOOT; HAZLEWOOD, 1997). Para suprir essa necessidade, uma boa fonte de utilização como fonte de gordura é o grão de soja, que possui aproximadamente 19% de gordura e 39% de proteína bruta (CANT, 1992).

A utilização de gordura há alguns anos atrás recebia menor ênfase do que outros nutrientes, tais como proteína, fibra, minerais e vitaminas (PALMQUIST, 1984). No entanto, a gordura possui qualidades importantes para as dietas, visto que estas possuem uma fonte densa de energia e de ácidos graxos essenciais, aumentam a absorção de vitaminas lipossolúveis e melhoram a eficiência energética.

A suplementação de gorduras nas dietas para ruminantes apresenta diversas vantagens, tais como a disponibilidade comercial de fontes de boa qualidade, aumento da ingestão de energia quando se reduz a ingestão de matéria seca, aumento parcial da eficiência da produção do leite pela incorporação direta da gordura na dieta, substituição de carboidratos rapidamente fermentáveis, entre outros (PALMQUIST; MATTOS, 2006). Além disso, a utilização de gorduras tem sido bastante utilizada para aumentar a densidade energética das dietas, sabendo-se que essas possuem 2,25 vezes mais conteúdo energético em relação aos carboidratos (REDDY et al., 1994).

As adições de gorduras em dietas de bovinos apresentam as vantagens descritas anteriormente, porém podem causar um impacto negativo se estiverem em excesso. Problemas durante a fermentação ruminal e na digestão das fibras podem ocorrer e ocasionar alguns problemas metabólicos, pois com essa

adição pode ocorrer diminuição da digestibilidade das fibras e, conseqüentemente, inibição do crescimento e metabolismo dos microrganismos ruminais, já que estes utilizam essas fibras para seu desenvolvimento. A adição de 2 a 4% de gordura estimula a ingestão e aumenta o consumo diário de energia.

O uso de óleo na alimentação de ruminantes apresenta efeitos desejáveis, como inibição da produção do metano, redução da concentração de amônia no rúmen, aumento na eficiência da síntese microbiana e aumento do ácido linoléico conjugado (CLA) no leite (VARGAS et al., 2002).

Os ruminantes são menos tolerantes a dietas de gorduras do que os monogástricos. Quando o nível de gordura excede de 5% a 7% da dieta, podem ocorrer distúrbios digestivos, diarreia e redução no consumo. Alguns fatores devem ser considerados essenciais para que se tenha sucesso com a suplementação de gordura. Entre eles o período de adaptação dos animais submetidos a esse tipo de alimentação é o principal fator a ser considerado. A adaptação e a aceitabilidade das fontes de gorduras durante o período de suplementação são os fatores determinantes para as respostas positivas no desempenho dos animais (STAPLES et al., 2001). A redução na aceitabilidade das fontes de gordura pode explicar a redução também no consumo de matéria seca e na baixa produção de leite (GRUMMER et al., 1988).

3.5.1 Utilização de gordura protegida na nutrição animal

Os triglicerídeos ao entrarem no ambiente ruminal sofrem um processo denominado lipolização, ou seja, ocorre a quebra da molécula resultando em ácido graxo livre e glicerol. Os microrganismos do rúmen geralmente não utilizam esses ácidos graxos livres como fontes de nutrientes e também não os fermentam, como fazem com os carboidratos. No entanto, esses microrganismos podem biohidrogenar esses ácidos graxos. Nesse processo os microrganismos “adicionam” átomos de hidrogênio aos ácidos graxos insaturados até completa saturação. Produtos intermediários são formados durante essa reação. No caso da biohidrogenação do ácido linoléico (C 18:2) em ácido esteárico (C 18:0) há formação de dois intermediários, ácido graxo trans 18:1 trans-11 (ácido vaccênico) e o CLA (ácido linoléico conjugado trans-10, cis-12), que podem passar do rúmen para o intestino para a absorção, e se estes estiverem em quantidade suficiente podem conduzir a depressão da gordura no leite (BLOCK et al., 1995).

Ácidos graxos que não possuem efeito sobre a função do rúmen são denominados ácidos graxos inertes no rúmen. Estes não são biohidrogenados e por isso permanecem intactos em ambientes ruminais, não se associam a nenhuma bactéria do rúmen e não reduzem à fermentação ruminal.

Sais de cálcio de ácidos graxos, também chamados de gordura protegida, são ácidos graxos ligados ao íon cálcio, os quais possuem algumas propriedades diferentes dos ácidos graxos ligados à molécula de glicerol.

Quando estão associados ao átomo de cálcio, estes passam a ter propriedades físicas diferentes, similares a propriedade dos ácidos graxos saturados. São sólidos em altas temperaturas, portanto, dificultando sua associação a membranas de microrganismo ruminais. Além disso, apresentam baixa solubilidade no rúmen e são menos suscetíveis a biohidrogenação (BLOCK et al., 2005).

Classificar os sais de cálcio de ácidos graxos insaturados como completamente inertes ao ambiente ruminal não é correto. Qualquer sal, incluindo sais de cálcio de ácidos graxos pode dissociar-se. Uma vez que isso ocorre, o ácido graxo livre insaturado está sujeito a biohidrogenação ou a qualquer outra interação que possa ocorrer no rúmen.

Essa dissociação dos sais de cálcio é dependente do pH do rúmen. O valor de "pK" para os sais de cálcio é de cerca de pH 4,5. Isso significa que caso o pH do rúmen chegue a 4,5, 50% dos sais de cálcio são dissociados em cálcio e ácidos graxos livres. O pH do rúmen pode variar de acordo com o tipo de alimentação que é fornecido para o ruminante. No caso de alimentação apenas com volumosos, o pH do rúmen se encontra entre 6,2 e 7,0. Quando se utilizam alimentos concentrados, o pH varia entre 5,5 e 6,5, sendo que o mesmo deve estar em torno de 6,7 para uma ótima digestão de fibras (VAN SOEST, 1994).

À medida que o pH do rúmen diminui, mais sal de cálcio dissocia em seus componentes e a um pH superior permanece intacto. Em pH normal do rúmen (5,5 - 7,0), de 60 a 90% dos sais de cálcio permanecem intactos e passam através do rúmen como inertes (BLOCK et al., 2005).

O sal que é dissociado pode ser biohidrogenado e contribuir para a carga de gordura ativa ruminal. A funcionalidade desse produto é que nunca há ácido graxo suficiente disponível de uma vez para causar qualquer um dos problemas que as gorduras ativas ruminais causam, a menos que os animais sejam

alimentados com níveis que estejam fora de qualquer recomendação (BLOCK et al., 2005).

As pesquisas realizadas no início da década de 1980 mostraram que mesmo em 10% da matéria seca dietética, a gordura protegida não reduziu a digestibilidade da fibra ruminal (10% da matéria seca nunca seria um nível recomendado para uso desse produto, porém as pesquisas foram realizadas para provar estabilidade da gordura protegida) (DOWNER et al., 1987)

3.6 Planejamento fatorial completo

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de $2k$ experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (i.e. concentrações de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Para fatores qualitativos (i.e. tipos de ácidos, tipos de catalisadores, etc.), como não existem valores altos ou baixos, esses deverão ser definidos. Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior entre todas as variáveis do planejamento, realizando todas as combinações possíveis, são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste. (TEÓFILO; FERREIRA, 2006)

O emprego de planejamento fatorial tem como objetivo a diminuição do número de experimentos relativos aos estudos, assim como obter informações mais conclusivas sobre os dados obtidos.

Para este propósito pode-se utilizar quando possível o planejamento fatorial mais ponto central mais planejamento em estrela. A configuração dos experimentos pode ser visualizada na Figura 3.6, onde o quadrado com círculos sólidos nas arestas representa o fatorial, no caso 2^2 , o círculo aberto no centro representa o ponto central, e o losango com quadrados sólidos nas arestas representa o fatorial em estrela (PEREIRA-FILHO et al., 2002).

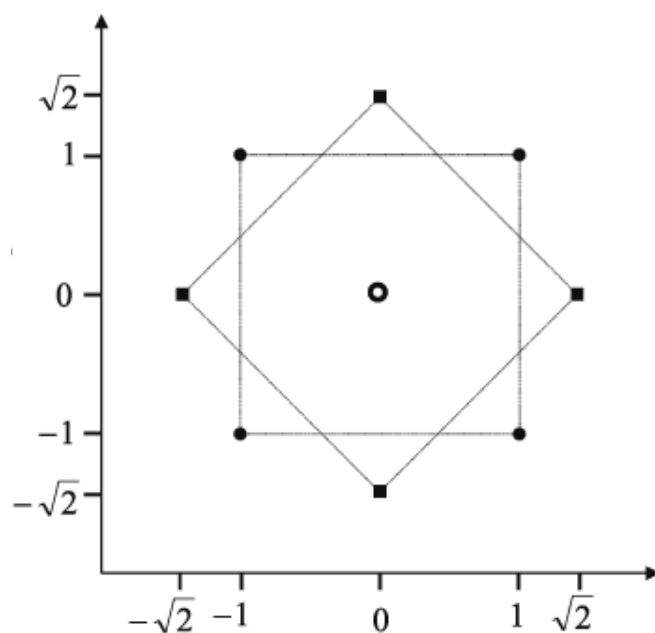


Figura 3.6 Representação do planejamento fatorial. Quadrado tracejado com círculos sólidos representa o fatorial 2^2 , círculo aberto no centro da figura representa o ponto central e o losango tracejado com quadrados sólidos representa o fatorial em estrela. (Fonte: PEREIRA-FILHO et al., 2002).

Capítulo 4

⋮

**“Estudo da viabilidade econômica, logística da
utilização da borra e caracterização deste
material”**

4 Estudo da viabilidade econômica, logística da utilização da borra e caracterização deste material

A primeira etapa do estudo foi definir o fornecedor do subproduto borra, oriundo de empresas de refinamento de óleos. As condições das empresas foram avaliadas em relação à possibilidade futura de fornecimento.

4.1 Objetivos Específicos

Avaliar as condições físicas e logística das empresas e o custo e qualidade da matéria prima borra visando um futuro fornecimento.

4.2 Materiais e Métodos

A caracterização da borra será com base nos seguintes parâmetros:

- Teor e Composição de AGT;
- Análise macro, micronutrientes e contaminantes inorgânicos.

4.2.1 Teor e Composição de AGT

A análise de teor e composição de AGT foi realizada no laboratório do Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (Unesp – Jaboticabal).

Condições de análise:

- Método de extração do extrato etéreo, método número 954.02 AOAC (1995);
- Cromatógrafo a Gás CG-14B, Shimadzu;
- Coluna capilar, sílica fundida, OMEGAWAX250 (30m x 0,25mm x 0,25µm) no. cat 24136-SUPELCO;
- Programação de temperatura da coluna: 100°C por 2 minutos, aquecimento 4°C/min até 220°C permanecendo nesta temperatura por mais 25 minutos;
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Temperatura do detector: 280°C;
- Velocidade do gás de arraste (H₂): 1mL min⁻¹;
- SPLIT: 1/100;

- Volume de injeção: 1 μL ;
- Detector FID (Detector de Ionização de Chama);
- Padrão Utilizado: Padrão de ácidos graxos Sigma no.cat 189-19 e 47015-U;

4.2.2 Análise macro, micronutrientes e contaminantes inorgânicos

As amostras foram preparadas e analisadas no laboratório de nutrição animal (Embrapa Pecuária Sudeste).

Todos os materiais (vidrarias, ponteiras, frascos etc) utilizados para a realização do trabalho foram descontaminados em banho de HNO_3 10% ($v v^{-1}$) por 24 h. Água ultrapura (resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$), obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q plus (Millipore, Estado Unidos) foi empregada para todas as diluições, preparo de amostras e limpeza de vidraria. Os padrões foram preparados a partir de soluções estoque individuais contendo 1000 mg L^{-1} (Tritisol[®], Merck, Alemanha) de As, Hg, S, Ca, Co, Se, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cd, P, Pb e Zn. Ácido nítrico HNO_3 (Merck, Alemanha) destilado abaixo do ponto de ebulição e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Merck, Alemanha) foram utilizados como agentes oxidantes na digestão das amostras.

4.2.2.1 Preparo da amostra

Pesou-se aproximadamente 200 mg dos materiais a serem analisados e foram adicionados 6 mL de HNO_3 50% ($v v^{-1}$) e 2 mL de H_2O_2 30 % ($v v^{-1}$).

A seguir, foram submetidos à digestão em forno de micro-ondas (Ethos 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Sorisole, Italia) de acordo com programa de aquecimento descrito na Tabela 4.1. Os extratos dos digeridos foram diluídos para 15 mL.

Tabela 4.1 Programa de aquecimento do forno de micro-ondas utilizado na digestão das amostras. Temperatura máxima de 180 °C

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	T °C
1	1100	15	120
2	1100	20	180
3	1100	20	180

4.2.2.2 Determinação de elementos inorgânicos

Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com visão radial (Varian Vista RL, Austrália) foi empregado para a determinação da concentração dos seguintes analitos: Na, Ca, K, Mg, P, S, Fe, Zn, Mn, As, Cd, Co, Hg, Pb, Se e Cu. Os parâmetros instrumentais estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros empregados na determinação por ICP OES

Parâmetros Instrumentais	ICP OES
Potência da rádio freqüência (kW)	1,3
Vazão do nebulizador (L min ⁻¹)	0,6
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Nebulizador	V-Groove
Câmara de nebulização	Sturman Master
Altura de observação mm	15
Comprimento de onda (nm)	
As ($\lambda = 188,980$ nm)	Cu (I) ($\lambda = 324,754$ nm)
Hg ($\lambda = 253,652$ nm)	Fe (II) ($\lambda = 238,204$ nm)
S ($\lambda = 181,972$ nm)	Mg (II) ($\lambda = 279,553$ nm)
Co ($\lambda = 230,786$ nm)	Zn (II) ($\lambda = 213,857$ nm)
Se ($\lambda = 196,026$ nm)	K ($\lambda = 766,491$ nm)
Mn ($\lambda = 257,610$ nm)	Na ($\lambda = 588,995$ nm)
Cd ($\lambda = 226,502$ nm)	P ($\lambda = 213,618$ nm)
Pb ($\lambda = 405,781$ nm)	Ca (II) ($\lambda = 396,847$ nm)

4.3 Resultados e Discussão

Como primeiro passo desse estudo definiu-se os possíveis fornecedores de borra. Foram definidos quatro (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 Localização e tipo de borra de possíveis fornecedores

Borra/Refinamento	Cidade	Distância de Mirassol-SP
Óleo Soja (A)	Bebedouro-SP	129 km
Óleo Algodão (B)	Guararapes-SP	170 km
Óleo Soja (C)	Mairinque-SP	465 km
Óleo de Linhaça (D)	Panambi-RS	1206 km

Amostras foram solicitadas para caracterização com base na composição e teor de AGT e determinação da concentração dos seguintes analitos: Na, Ca, K, Mg, P, S, Fe, Zn, Mn, As, Cd, Co, Hg, Pb, Se e Cu. Foram determinados o pH e o teor de umidade e voláteis.

O teor de AGT das amostras variaram de 45-59 % indicando que apesar das diferentes origens esse subproduto é aparentemente composto por 52 % AG (Tabela 4.4).

Nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Hass (2005), as concentrações de ácidos graxos totais encontradas nas borras de soja foram, respectivamente, 35,0 e 46,1%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de ácidos graxos totais inferiores ao teor médio encontrado nas borras em estudo.

Tabela 4.4 Teores de AGT nas borras provenientes de diferentes fornecedores.

	C*	A*	B*	D**
% AGT	59,38	51,31	50,16	45,03

* Laboratório de Bioquímica de Microrganismos e Plantas-Departamento de Tecnologia – FCAV/UNESP;

**Bioagri Análises de Alimentos Ltda.

A composição de ácidos graxos foi uma das características definidas como parâmetro na avaliação do fornecedor (Tabela 4.5). O foco foi as frações

compostas pelos ômega 3 e 6, linolênico e linoleico respectivamente. Em relação ao ômega 3 (γ linolênico e α linolênico) a borra da empresa B apresentou o teor mais baixo, e como esperado a borra da empresa D o maior teor. Isso deve-se às características do óleo de linhaça, rico em ômega 3.

Tabela 4.5 Teores de ácidos graxos nas borras provenientes de diferentes fornecedores em gramas/100 gramas de amostra.

Ácidos	Nomenclatura	C*	A*	B*	D**
caprílico	C8:0	0,02	0,02	0,02	nd
láurico	C12:0	0,02	0,02	0,02	nd
mirístico	C14:0	0,05	0,06	0,31	nd
pentadecanoico	C15:0	0,02	0,02	0,02	nd
palmitico	C16:0	8,17	7,83	12,41	5,72
palmitoleico	C16:1	0,06	0,06	0,20	nd
heptadecanoico	C17:0	0,06	0,06	0,17	nd
heptadecenoico	C 17:1	0,03	0,03	0,03	nd
esteárico	C18:0	2,20	1,90	1,40	3,77
oléico	C18:1n9c	13,37	10,10	9,85	15,00
cis-vacênico	C18:1n7	1,22	0,92	0,39	nd
linoleico	C18:2n6c	29,75	26,48	24,50	5,02
γ linolênico	C18:3n6	0,28	0,16	0,23	nd
α linolênico	C18:3n3	3,30	2,98	0,10	3,00
araquídico	C 20:0	0,30	0,24	0,24	nd
eicosenoico	C20:1n9	0,13	0,10	0,03	nd
behênico	C22:0	0,26	0,23	0,16	nd
tricosanóico	C23:0	0,05	0,04	0,02	nd
lignocérico	C24:0	0,11	0,10	0,10	nd

nd=não detectado;

* Laboratório de Bioquímica de Microrganismos e Plantas-Departamento de Tecnologia – FCAV/UNESP;

**Bioagri Análises de Alimentos Ltda.

Foi verificada a presença de contaminantes inorgânicos, uma vez que a presença em concentrações acima do definido como aceitável inviabilizaria a utilização como alimento animal. Os resultados observados são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Teores de macro, micro nutrientes e contaminantes inorgânicos via ICP OES das diferentes borras avaliadas como possíveis matérias primas.

	λ (nm)		Amostras			
			D	A	C	B
Na	588,995	g kg ⁻¹	30,66±0,68	21,29±0,32	33,90±0,45	76,37±3,36
Ca	396,847	g kg ⁻¹	1,03±0,01	1,95±0,01	1,31±0,02	0,57±0,01
K	766,491	g kg ⁻¹	1,26±0,02	0,98±0,01	0,78±0,01	2,98±0,14
Mg	279,553	g kg ⁻¹	0,60±0,01	0,85±0,01	0,68±0,01	1,30±0,01
P	213,618	g kg ⁻¹	1,16±0,10	4,79±0,01	5,30±0,04	5,52±0,51
S	181,972	mg kg ⁻¹	418,24±27,87	11,03±0,33	1,94±0,06	290,41±9,58
Fe	238,204	mg kg ⁻¹	89,98±3,33	47,12±2,21	2,44±0,37	61,48±1,99
Zn	213,857	mg kg ⁻¹	15,35±1,62	19,8±2,26	13,99±0,49	<LOD
Mn	257,61	mg kg ⁻¹	7,01±0,27	17,32±0,87	7,16±0,14	<LOD
As	188,98	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	226,502	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Co	230,786	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Hg	253,652	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	405,781	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	196,026	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	324,754	mg kg ⁻¹	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

<LOD(Zn= 7,80 mg kg⁻¹; Mn= 1,80 mg kg⁻¹; As= 21,00 mg kg⁻¹; Cd= 1,80 mg kg⁻¹; Co= 3,00 mg kg⁻¹; Hg= 7,80 mg kg⁻¹; Pb= 54,00 mg kg⁻¹; Se= 22,20 mg kg⁻¹; Cu= 0,60 mg kg⁻¹.

Diante de um estudo realizado pela empresa Bellman Nutrição Animal dos níveis tóxicos de contaminantes inorgânicos em dietas de ruminantes, dos valores máximos encontrados em pastagens e levando-se em consideração o consumo máximo de cada grupo de minerais, definiu-se os teores máximos teóricos para alguns contaminantes inorgânicos (BELLMAN, 2008). A matéria prima em questão é a gordura protegida. Como a base para produção de gordura protegida será a borra, esses parâmetros serão utilizados tanto para avaliação da borra como da borra protegida (produto final) (Tabela 4.7). Comparamos os resultados com os teores preconizados pela Directiva 2002/32/CE (Tabela 4.8), que define concentrações menores, e que são as referências utilizadas pela empresa Bellman Nutrição Animal no controle de qualidade da matéria prima gordura protegida. Os LOD determinados pelo método estão acima dos valores preconizados pela Directiva 32 (Tabela 4.7), indicando a necessidade de investigação por outros métodos mais sensíveis. Os resultados obtidos estavam abaixo do limite de detecção e dentro dos valores teóricos definidos pela estudo da empresa Bellman

Nutrição Animal quando avaliamos o produto acabado, sem considerar a possível contaminação por outros ingredientes.

Tabela 4.7 Teores de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio para matéria-prima (MP) gordura protegida, considerando o consumo máximo permitido em produtos acabados (PA – suplemento mineral ou protéico mineral) da empresa Bellman Nutrição Animal.

MP	Gordura protegida
% de MP no PA	25,00%
Consumo do PA (g/UA.dia)	500
Consumo de MP (g/UA.dia)	125
Cd Teor máximo (mg kg ⁻¹)	24
Pb Teor máximo (mg kg ⁻¹)	560
As Teor máximo (mg kg ⁻¹)	1600
Hg Teor máximo (mg kg ⁻¹)	16

(Fonte: Adaptado BELLMAN, 2008).

Tabela 4.8 Limite máximo de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio definidos pela Directiva 2002/32/CE.

Contaminante Inorgânico	Directiva 2002/32/CE
Pb (mg kg ⁻¹)	10,0
Cd (mg kg ⁻¹)	1,0
Hg (mg kg ⁻¹)	0,1
As (mg kg ⁻¹)	2,0

Fonte: DIRECTIVA 2002/32/CE, 2002.

Avaliando as informações obtidas dos quatro fornecedores de borra (Tabela 4.9), em relação a distância o fornecedor D é o mais distante inviabilizando seu fornecimento. Os fornecedores A, B e C apresentaram teores de AGT próximos, porém com relações entre ômega 6 e ômega 3 diferentes. Para esse trabalho quanto menor a razão desses ácidos, mais interessante é a aplicação. Assim o fornecedor B foi descartado, restando A e C. Com teores próximos de AGT e relação de ômega 6 e ômega 3, a escolha do fornecedor da borra foi definida com base na distância. Definiu-se A, como fornecedor da matéria prima borra.

Tabela 4.9 Avaliação comparativa entre distância, % AGT, relação ω_6/ω_3 e contaminantes inorgânicos nas diferentes borras.

	A	C	B	D
Distância (km)	129	465	170	1206
% AGT	51,31	59,38	50,16	45,03
ω_6/ω_3	8,43	8,31	74,24	1,67
Contaminantes inorgânicos	nd	nd	nd	nd

nd= não detectado

O custo da borra comercializada pelo fornecedor A, de acordo com o departamento comercial, é de R\$ 400,00 tonelada (FOB Bebedouro), sua produção mensal varia de 250/300 toneladas.

Capítulo 5

≡

**“Avaliação das condições ótimas para
produção em escala laboratorial da gordura
protegida”**

5 Avaliação das condições ótimas para produção em escala laboratorial da gordura protegida

5.1 Objetivos Específicos

Nessa etapa foi estudada a melhor condição para produção da gordura protegida a partir da borra. Foram avaliadas as influências dos reagentes, volume dos reagentes e o tempo de reação.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Sistema para teste de produção da borra protegida

O teste da produção em escala laboratorial foi conduzido com base em um sistema (Figura 5.1) formado por:

- Agitador mecânico (modelo MA 039 – Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), fixado em um suporte universal (Agitação nível 3);
- Agitador magnético (modelo MA 085 – Marconi) usado como base para béquer;
- Béquer 600 mL;
- Cronômetro.

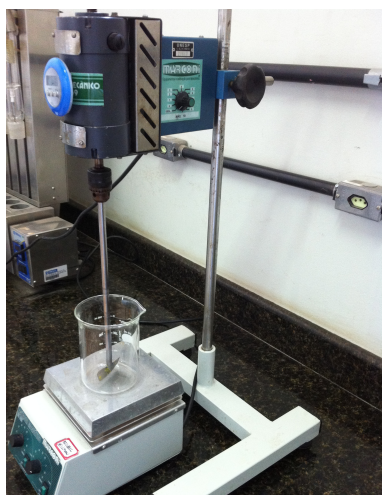


Figura 5.1 Sistema para teste de produção da borra protegida.

5.2.2 Teste 1

O primeiro teste avaliou o comportamento de duas fontes diferentes de cálcio, para isso utilizamos uma solução 70% (p v⁻¹) Cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O)(River) e uma solução 35% (p v⁻¹) Hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ (P.A.

Dinâmica). Foram avaliadas também o volume das soluções (100 e 200 mL), tempo de agitação (10 e 30 min) e temperatura (ambiente e resfriada). Entende-se por “resfriada” a condição onde foram utilizados cubos de gelos para resfriar o sistema. A temperatura ambiente não foi controlada, sendo consideradas as condições reais do local de realização dos experimentos.

Os experimentos foram conduzidos com base em um planejamento fatorial 2^4 totalizando 16 tratamentos (Tabela 5.1). A quantidade de borra utilizada foi fixa (100 g). A resposta do fatorial foi dada pelo teor de extrato etéreo.

Tabela 5.1 Planejamento fatorial completo 2^4 .

Tratamento	Reagente	Volume reagente (mL)	Temperatura °C	Tempo (min)
1	-1	200	-1	30
2	1	100	1	30
3	-1	100	-1	10
4	-1	200	1	10
5	1	200	1	30
6	-1	100	1	30
7	1	100	-1	10
8	-1	200	1	30
9	-1	100	1	10
10	1	200	1	10
11	-1	100	-1	30
12	1	100	-1	30
13	1	200	-1	30
14	1	100	1	10
15	-1	200	-1	10
16	1	200	-1	10
-1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	100	Resfriamento	10
1	Ca(OH) ₂	200	Ambiente	30

5.2.3 Teste 2

Para otimização do processo de proteção da borra foi construído um planejamento fatorial composto 2^2 ponto central estrela totalizando 10 tratamentos, onde os níveis avaliados foram concentração do reagente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p v^{-1}) e tempo de agitação em minutos. O volume da solução de reagente e a massa de borra foram fixadas em 100 mL e 100 g respectivamente. A resposta do fatorial foi dada pelo teor de extrato etéreo. Esse planejamento pode ser observado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Planejamento fatorial estrela com ponto central 2^2 .

Tratamento	A (min)		B (p v^{-1})	
	Real	Nor.*	Real	Nor.*
1	3	-1	9	-1
2	10	1	9	-1
3	3	-1	35	1
4	10	1	35	1
5	6	0	22	0
6	6	0	22	0
7	1	-1,41	22	0
8	12	1,41	22	0
9	6	0	3	-1,41
10	6	0	41	1,41

* Dados normalizados

A = Tempo

B= % Concentração solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5.2.4 Homogeneização do produto

Os produtos obtidos nos experimentos foram triturados em um moinho tipo Wiley (Modelo MA 340 – Marconi).

5.2.5 Análise bromatológica

- Umidade e voláteis, Método nº 56 (CBAA, 2009a);
- Extrato Etéreo, Método nº 14 (CBBA, 2009b).

5.3 Resultados e Discussão

Os sabões constituídos por sais de sódio são solúveis. Em contrapartida, os sais de cálcio formados a partir do carboxilato de sódio “sabão” com Ca(OH)_2 ou CaCl_2 , são insolúveis e precipitam. A precipitação é muito útil no processo, pois facilita a separação do meio reacional.

Um dos objetivos do primeiro experimento (Teste 1) foi avaliar qual reagente apresentaria o melhor resultado como fonte de cálcio para formação dos carboxilatos de cálcio. Para evitar gastos desnecessários com materiais realizou-se um pré teste escolhendo 4 tratamentos do fatorial 2^4 (Tabela 5.3). Esses tratamentos foram escolhidos com base na variável reagente e o volume de solução. A temperatura e o tempo foram fixados em “ambiente” e 10 min respectivamente.

Tabela 5.3 Tratamentos do fatorial 2^4 escolhidos para o pré-teste com o objetivo de avaliar os reagentes Ca(OH)_2 e CaCl_2 nos volumes de 100 e 200 mL.

Tratamento	Reagente	Volume (mL)	Temperatura	Tempo (min)
15	Ca(OH)_2	100	ambiente	10
13	Ca(OH)_2	200	ambiente	10
8	CaCl_2	100	ambiente	10
16	CaCl_2	200	ambiente	10

Os tratamentos com a adição da solução 70 % $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nos volumes de 100 e 200 mL, não apresentaram resultados satisfatórios. A Figura 5.2 mostra que a mistura não foi homogênea inviabilizando a reação dos íons cálcio com os ácidos graxos. Esse fato foi observado pela presença de óleo livre após a adição do reagente.



Figura 5.2 Borra de soja após a reação com CaCl_2 (Tratamento 8)

Nos tratamentos 13 e 15 ao adicionar a solução 35 % de Ca(OH)_2 a mistura foi homogênea indicando a possibilidade de reação entre íons cálcio e os ácidos graxos presentes (Figura 5.3).



Figura 5.3 Borra de soja após a reação com CaCl_2 (Tratamento 13)

Os produtos obtidos nos tratamentos com Ca(OH)_2 após secarem foram triturados usando peneira de 5 mm. Para determinar a eficiência da reação dos experimentos determinou-se o teor de EE (Tabela 5.4). A gordura protegida comercial apresenta em média o valor de EE $18,4 \text{ g kg}^{-1}$, quando comparado ao valor obtido no produto experimental especificadamente o experimento 15, observa-se que a reação entre íons cálcio e os ácidos graxos foi favorável. Quanto menor o valor do EE maior a proteção dos ácidos graxos.

Tabela 5.4 Teor de MS e EE nos produtos obtidos dos experimentos 15 e 13.

Experimento	% MS	EE g kg ⁻¹
15	95,51	8,1
13	96,82	25,1

Considerando os resultados do pré-teste realizado com quatro tratamentos do Teste 1, o fatorial 2⁴ foi desconsiderado pois um dos reagentes que seria avaliado, CaCl₂.2H₂O mostrou-se ineficiente para o objetivo requerido.

O Ca(OH)₂ foi definido como fonte de cálcio. No Teste 2, avaliou-se a otimização do processo com base em um fatorial composto 2² mais ponto central estrela. Os resultados do experimento são apresentados na Tabela 5.5. O melhor resultado foi obtido no tratamento 4 (EE = 3,20 g kg⁻¹), sob as condições de 10 minutos de agitação e solução 35 % Ca(OH)₂. Essa foi definida como a melhor condição para produção da gordura protegida a partir da borra.

Tabela 5.5 Teores de EE (triplicata e média) para os experimentos do fatorial 2⁴ ponto central estrela.

Tratamento	A (min)	B %(p v ⁻¹)	EE (g kg ⁻¹)	EE (g kg ⁻¹)	EE (g kg ⁻¹)	Média
1	3	9	14,81	17,58	17,22	16,54
2	10	9	9,12	12,40	12,60	11,37
3	3	35	5,27	5,60	5,75	5,54
4	10	35	3,59	2,93	3,07	3,20
5	6	22	9,64	11,15	9,76	10,18
6	6	22	11,24	11,83	11,10	11,39
7	1	22	9,33	11,20	10,80	10,44
8	12	22	11,03	11,91	10,95	11,30
9	6	3	80,95	77,00	75,21	77,72
10	6	41	6,89	6,05	5,56	6,17

A = Tempo

B= % Concentração solução de Ca(OH)₂

A Figura 5.4 apresenta o gráfico de efeito (Pareto) demonstrando que nenhuma variável apresentou efeito significativo, porém avaliando de outra forma, a variável B foi a que mais influenciou. Isso condiz com os resultados que foram

obtidos para o teor de EE nas diferentes concentrações de B, concentrações menores de Ca(OH)_2 levaram a teores de EE maiores. Isso demonstra uma falha na “proteção” dos ácidos graxos presentes no material.

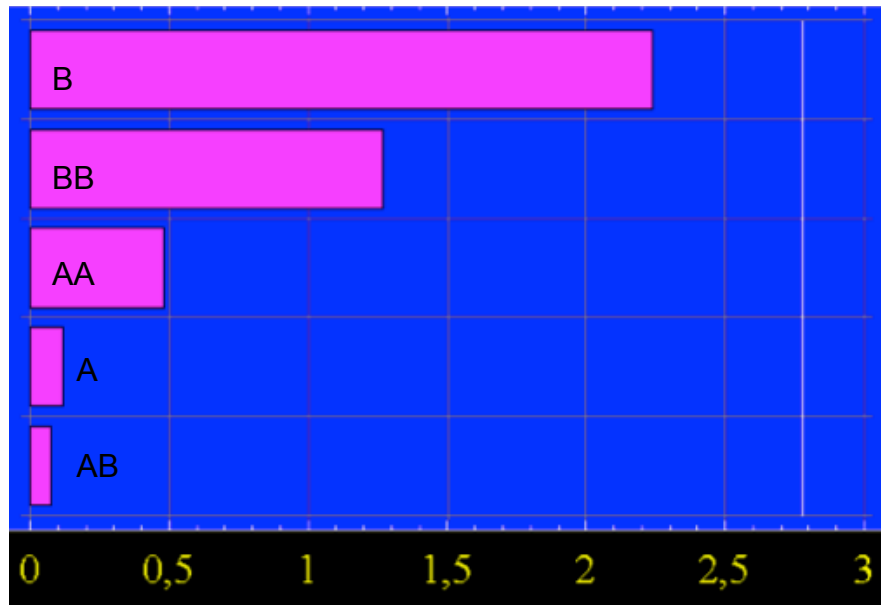


Figura 5.4 Gráfico de Pareto avaliando a significância da variável tempo (A) e concentração da solução Ca(OH)_2 (B) na otimização do processo.

Capítulo 6

:

“Caracterização do produto final e avaliação das condições operacionais para aumento de escala”

6 Caracterização do produto final e avaliação das condições operacionais para aumento de escala

6.1 Objetivos Específicos

Caracterizar a borra protegida produzida nas condições definidas como ótimas sob os mesmos parâmetros utilizados na matéria prima borra e testar o aumento de escala. Avaliou-se também o custo para produção e um comparativo com o atual mercado da gordura protegida.

6.2 Materiais e Métodos

6.2.1 Caracterização do produto

A borra protegida, na escala laboratorial, foi caracterizada nos parâmetros:

- Teor e composição de ácidos graxos (oleico, linoleico, linolênico) (item 4.2.1);
- Análise macro, micronutrientes e contaminantes inorgânicos (item 4.2.2).

Avaliou-se o produto final e matéria prima em relação a alguns parâmetros bromatológicos:

- Umidade e voláteis, Método nº 56 (CBAA, 2009a);
- Cinzas, Método nº 36 (CBAA, 2009c);
- Proteína bruta, Método nº 48 (CBAA, 2009d);
- pH.

A metodologia empregada para determinação do pH baseia-se na instrução técnica cinco da empresa Biobell Technologies (BIOBELL, 2009).

6.2.2 Aumento de escala

A avaliação das condições operacionais para o aumento de escala foi conduzida com base no sistema utilizado no experimento de otimização (Figura 6.1).

- Agitador mecânico (modelo MA 259 – Marconi), fixado em um suporte universal (Agitação 1000 rpm);
- Balde de aço inox 25 L;
- Cronômetro.



Figura 6.1 Sistema utilizado no aumento de escala para produção da borra protegida.

A escala foi aumentada em 45 vezes em relação as condições definidas no experimento de otimização:

- 4500 g de borra;
- 4500 mL de solução de 35 % Ca(OH)_2 (p v^{-1});
- Temperatura ambiente.

Foram testadas 2 fontes de hidróxido de cálcio:

- Cal hidratada utilizada em construção da marca ITAU;
- Hidróxido de cálcio P.A. (Dinâmica).

A viabilidade do aumento de escala foi avaliado pelo teor de extrato etéreo determinado pelo método nº 14 do CBAA 2009 (CBAA, 2009b).

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Caracterização do produto

As características do produto final são importantes pois com base nelas pode-se avaliar a viabilidade do processo antes de aumentar a escala de produção. A comparação da análise de teor (Tabela 6.1) e composição (Tabela 6.2) de ácidos graxos da borra e da borra protegida mostraram que nenhuma alteração expressiva

ocorreu após a reação com o hidróxido de cálcio. Em média os fabricantes de gordura protegida garantem no mínimo 82% de gordura, a amostra comercial analisada apresentou teor de 92%. Quando comparamos os resultados da borra protegida com a gordura protegida comercial, o produto comercial possui teor de AGT 72% maior. Essa resposta já era esperada devido as características da borra em relação ao teor de ácidos graxos.

Em relação a composição de ácidos graxos a borra protegida apresentou uma relação $\omega 6/\omega 3$ menor que o produto comercial (Tabela 6.2). Essa relação é definida pela Food and Agricultural Organization (FAO,1994) que estabelece uma ingestão de $\omega 6/\omega 3$ na razão de 5-10:1, para humanos. O raciocínio em relação a essa razão de ácidos está na condição que se melhorarmos a composição desses na carne bovina, automaticamente isso causará um efeito positivo na alimentação humana.

A razão de $\omega 6/\omega 3$ da borra protegida está dentro do preconizado pela FAO, já o produto comercial apresentou uma razão 65 % acima do máximo indicado. Vale ressaltar que a matéria prima usada é um subproduto e que suas características são variáveis.

Tabela 6.1 Teor de AGT na borra, borra protegida e gordura protegida comercial.

	Borra	Borra Protegida	Gordura Protegida Comercial
% AGT	51,31	56,54	92,82

Tabela 6.2 Composição de AG (oleico, linoleico e linolênico) na borra, borra protegida e gordura protegida comercial em gramas/100 gramas de amostra.

Ácidos	Nomenclatura	Borra	Borra Protegida	Gordura Protegida Comercial
oleico	C18:1n9c	10,10	12,32	23,58
linoleico	C18:2n6c	26,48	25,46	27,53
linolênico	C18:3	3,14	3,41	1,67
$\omega 6/\omega 3$		8,43	7,46	16,49

Em relação aos teores de macro, micronutrientes e contaminantes inorgânicos na borra protegida (Tabela 6.3) o único elemento que apresentou uma variação expressiva foi o cálcio. Essa variação deve-se a inserção de uma fonte de cálcio (hidróxido de cálcio). Novamente nenhum contaminante inorgânico foi detectado acima do LOD.

Tabela 6.3 Teores de macro, micro nutrientes e contaminantes inorgânicos via ICP OES na borra protegida.

	Amostra		
	λ (nm)		Borra Protegida
Na	588,995	g kg ⁻¹	22,42±0,90
Ca	396,847	g kg ⁻¹	134,82±2,41
K	766,491	g kg ⁻¹	0,12±0,01
Mg	279,553	g kg ⁻¹	1,29±0,04
P	213,618	g kg ⁻¹	4,77±0,15
Fe	238,204	mg kg ⁻¹	95,33±6,77
Zn	213,857	mg kg ⁻¹	28,90±0,69
Mn	257,610	mg kg ⁻¹	8,35±0,72
As	188,980	mg kg ⁻¹	<LOD
Cd	226,502	mg kg ⁻¹	<LOD
Co	230,786	mg kg ⁻¹	<LOD
Hg	253,652	mg kg ⁻¹	<LOD
Pb	405,781	mg kg ⁻¹	<LOD
Se	196,026	mg kg ⁻¹	<LOD
Cu	324,754	mg kg ⁻¹	<LOD

<LOD (Zn= 7,8 mg kg⁻¹; Mn= 1,8 mg kg⁻¹; As= 21,0 mg kg⁻¹; Cd= 1,8 mg kg⁻¹; Co= 3,0 mg kg⁻¹; Hg= 7,8 mg kg⁻¹; Pb= 54,0 mg kg⁻¹; Se= 22,2 mg kg⁻¹; Cu= 0,6 mg kg⁻¹).

As análises bromatológicas de umidade e matéria volátil, cinzas e proteína foram realizadas com objetivo de avaliar as potencialidades nutricionais do produto final (Tabela 6.4). A amostra de gordura protegida comercial utilizada nestas análises não foi a mesma amostra usada na determinação do teor e composição de AGT.

Tabela 6.4 Teores de umidade, cinzas, pH e PB na borra, borra protegida e gordura protegida comercial.

Amostra	*Umidade(%)	*Cinzas(%)	pH	*PB(%)
Borra	44,57	9,41	9,88	0,38
Borra Protegida	2,92	57,41	12,54	0,18
Gordura Protegida Comercial	2,38	21,87	9,86	0,36

* Resultados expressos em 100% de MS.

Os valores observados para umidade e matéria volátil representam, basicamente, o teor de água e matéria orgânica volátil presentes na amostra que volatilizam a 105°C ou temperatura inferior, como prevê o método analítico. Nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Hass (2005), os teores de umidade e voláteis encontrados nas borras utilizadas para a obtenção de óleo ácido foram, respectivamente, 47,0 e 44,2%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de umidade e voláteis próximos ao encontrado na borra de soja utilizada neste trabalho.

A borra contém alto teor de água (WOERFEL, 1981; HONG, 1983), ou seja, é característica da borra de soja a elevada quantidade percentual de água na sua composição (em torno de 50%). Por outro lado, a presença do alto teor de água facilita o bombeamento da mesma, já que a borra, a temperatura ambiente, apresenta uma consistência pastosa ou firme e é difícil de manusear (DOWN, 1998).

O teor de umidade da borra protegida e da gordura protegida comercial foram próximos, indicando que após a reação o produto tende a perder água. Isso é extremamente importante pois está diretamente ligado a preservação do produto final.

A quantificação do teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na borra de soja. O teor de cinzas obtido foi de 9,41% para borra. Após a reação com o hidróxido de cálcio, o produto final apresentou teor de cinzas de 57,41 %. Esse aumento no teor de cinzas era esperado, pois para cada 100 g de borra adicionou-se aproximadamente 18 g de cálcio. Além disso, o produto final possui uma matéria seca maior indicando uma concentração desse material inorgânico. Certa quantidade de CO₂ pode ficar retida na cinza, formando carbonatos com os metais alcalinos, elevando o teor de cinzas.

O teor de PB determinado para borra protegida e para o produto comercial foram baixos, indicando que esses materiais não servem como fonte de nitrogênio.

A partir do valor de pH obtido e apresentado na Tabela 6.4 é possível concluir que no processo de refino do óleo de soja, durante a etapa de neutralização, foi utilizado hidróxido de sódio em excesso para a neutralização dos ácidos graxos livres existentes no óleo. O valor de pH da borra protegida foi maior

que o da borra e da gordura protegida comercial, possivelmente isso é recorrente ao fato da adição da solução de hidróxido de cálcio tornar o meio mais básico.

6.3.2 Aumento de escala

O aumento de escala foi conduzido com base nas condições definidas como ótimas em uma escala de quarenta e cinco vezes maior. Além disso, foram avaliados hidróxido de cálcio de origens diferentes, padrão analítico e a cal de construção. Os resultados de EE na tabela 6.5 mostraram que em ambos os casos a proteção ocorreu devido ao baixo teor de EE quando comparados com o produto comercial. Isso mostra que pode-se aumentar a escala e utilizar uma fonte menos nobre e mais viável de cálcio, como a cal de construção.

Tabela 6.5 Teores de EE referente ao experimento de aumento de escala.

Amostra	EE g kg ⁻¹
Gordura Protegida Comercial	18,4
Borra Protegida Ca(OH) ₂ (construção)	1,34
Borra Protegida Ca(OH) ₂ (P.A)	3,37

A diferença mais relevante na utilização do hidróxido de cálcio P.A. ou a cal de construção está na aparência do produto final. A borra protegida com a cal de construção apresentou uma cor mais escura (Figura 6.2).

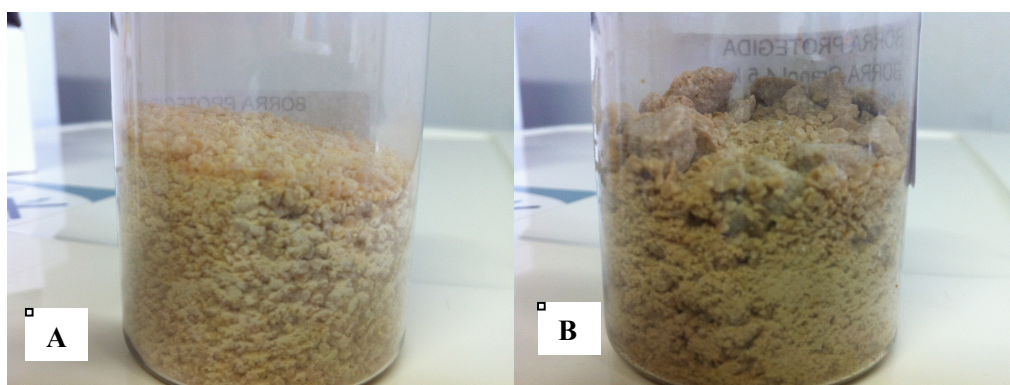


Figura 6.2 Produto final resultante do aumento de escala. (A) Borra protegida Ca(OH)₂ P.A.; (B) Borra protegida Ca(OH)₂ – Cal de construção.

6.3.3 Custo de produção

Considerando a matéria seca da borra, 55,43%, a cada 1 kg de borra que reage com uma solução 35 % Ca(OH)₂ (p v⁻¹), o rendimento final será de

aproximadamente 0,9 kg de borra protegida. A Tabela 6.6 apresenta o custo de produção considerando a utilização da cal de construção como fonte de cálcio.

Tabela 6.6 Avaliação do custo para produção da borra protegida usando a cal de construção como fonte de cálcio.

	Quantidade (kg)	Preço/kg	TOTAL
Borra*	1,00	R\$0,40	R\$0,40
Hidróxido de cálcio**	0,35	R\$0,39	R\$0,14
		CUSTO FINAL	R\$0,54

* Fonte: Departamento comercial Granol;

** Fonte: Construí-Sol, Mirassol-SP.

Teoricamente o custo com matéria prima para produção de 0,9 kg de borra protegida será de R\$ 0,54, extrapolando para 1 kg o custo passa para R\$ 0,60. De acordo com os resultados de AGT a borra protegida possui um teor de 56,54 % contra 92,82 % do produto comercial. Extrapolando para chegar a um produto com o mesmo teor de AG do comercial o custo será de R\$ 0,98 por quilo de borra protegida.

A Figura 6.3 apresenta um levantamento feito junto ao departamento de suprimentos da empresa Bellman Nutrição Animal do preço médio da gordura protegida nos últimos dez anos. Atualmente o custo da gordura protegida é de R\$ 1,89 kg⁻¹, comparando com a borra protegida o custo é 93 % maior. Vale ressaltar que no custo da borra protegida contabilizaram-se somente os gastos com reagente.



Figura 6.3 Preço médio da gordura protegida nos últimos dez anos. (Fonte: BELLMAN, 2012)

O consumo da gordura protegida pela empresa apresentou um crescimento progressivo nos últimos dez anos, no ano de 2011 foram 182 toneladas (Figura 6.4). Isso indica que é um mercado com possibilidade de crescimento.

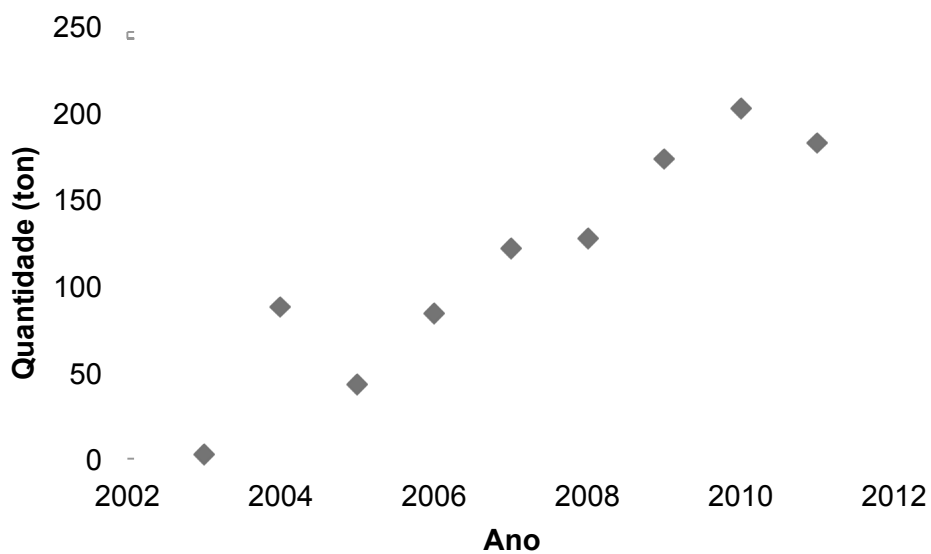


Figura 6.4 Consumo médio da gordura protegida nos últimos dez anos. (Fonte: BELLMAN, 2012)

Capítulo 7

:

Conclusões

7 CONCLUSÕES

A borra de soja fornecida pela empresa Granol apresenta características que classificam esse subproduto como matéria prima para produção de gordura protegida. As condições avaliadas indicaram que pode-se aumentar a escala sem perder a qualidade do produto final.

Deve-se atentar ao controle de alguns parâmetros desse subproduto como o teor AGT e umidade. Além disso, a fonte de cálcio usada deve ser controlada, principalmente em relação à presença de contaminantes inorgânicos.

Em termos nutricionais, o produto final poderá ser usado como fonte de ácidos graxos e de alguns nutrientes, principalmente o cálcio. Sendo o maior atrativo o custo, teoricamente inferior quando comparado ao produto comercial.

Ressalta-se que não há uma vasta bibliografia sobre o processo de proteção da borra de soja e sua caracterização, bem como sobre a caracterização dos produtos obtidos. Isso mostra a importância de novos estudos, principalmente quanto à estabilidade do produto final.

Capítulo 8

:

Referências Bibliográficas

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC, **ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS**. Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists Arlington, method 954.02; 1995.

BELLMAN, N. A. Programa de monitoramento de metais pesados. **UGB Controle de Qualidade**. Mirassol, SP. 2008.

BELLMAN, N. A. Dados referentes a preço e utilização de gordura protegida. **UGB Suprimento**. Mirassol, SP. 2012.

BIOBELL, T. Determinação do pH. **Instrução técnica LAB – IT – 005**. Mirassol, SP. 2009

BLOCK, E., BURCHARD, J.F.; MONARDES, H.G. **Manual do curso de bovinos leiteiros**. Montreal: McGill University, 1995.

BLOCK, E.; CHALUPA, W.; EVANS, E.; JENKINS, T. ; MOATE, P.; PALMQUIST, D; SNIFFEN, C. Calcium salts are highly digestible - **Feedstuffs**, Vol. 77, No. 30 , July 25, 2005.

BRANDT Jr., R. T.; ANDERSON, S. J. Supplemental fat sources affects feedlot performance and carcass traits of finishing yearling steers and estimated diet net energy value. **Journal of Animal Science**, v.68, p. 2208-2216, 1990.

BRENNER, R. R. Biosynthesis and interconversion of essential fatty acids. In: A. L. Willis. Handbook of eicosanoids: prostaglandins and related lipids, v. 1, **Chemical and biochemical aspects**, part A, Florida (USA): CRC Press, p. 99-117. 1987.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans ASAE**, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

CANT, J. P.; FREDEEN, A. H.; MacINTYRE, T.; GUNN, J.; CROWE, N. Effect of fish oil and monensin on milk composition in dairy cows. **Canadian Journal of Animal Science, Ottawa**, v.77, p. 125-131, 1992.

CBA; Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal; **Guia de Métodos Analíticos**- Comissão de Métodos Analíticos – Método 56 – pag. 208-209; SINDIRAÇÕES –São Paulo –SP, 2009a.

CBA; Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal; **Guia de Métodos Analíticos**- Comissão de Métodos Analíticos – Método 14 – pag. 62-64; SINDIRAÇÕES –São Paulo –SP, 2009b.

CBA; Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal; **Guia de Métodos Analíticos**- Comissão de Métodos Analíticos – Método 36 – pag. 62-64; SINDIRAÇÕES –São Paulo –SP, 2009c.

CBA; Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal; **Guia de Métodos Analíticos**- Comissão de Métodos Analíticos – Método 48 – pag. 62-64; SINDIRAÇÕES –São Paulo –SP, 2009d.

DIRETIVA 2002/32/CE; Relativa às substâncias indesejáveis nos alimentos para animais; **Parlamento Europeu e do Conselho**; JO L 140 de 30.5.2002, p. 10, 2002.

DOWN, M. K. Gás Chromatographic characterization of soapstocks from vegetable oils refining; **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 816; p.185-193, 1998.

DOWNER, J.V.; KUTCHES, A.J.; CUMMINGS K.R.; CHALUPA, W.. High fat rations for lactating cows supplemented with calcium salts of long chain fatty acids. **J. Dairy Sci.** 70:221. 1987

ERICKSON, D. R. Practical Handbook of soybean processing and utilization champaign: **AOCS Press**, cap. 17, p. 297-313, 1995.

FAO, Food and Agricultural Organization. Fats and oil in human nutrition. Roma: **FAO**; 1994.

FRÉ, N. C. Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja. **Dissertação Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.** 2009.

GRUMMER, R.R. Influence of prilled fat and calcium salt of palm oil fatty acids on ruminal fermentation and nutrient digestibility. **Journal of dairy science**, v.71, n. 1, p. 117-123, 1988.

HARFOOT, C. G.; HAZLEWOOD, G. P. lipid Metabolism in the Rumen. In: HOBSON, P. N.; STEWART, C. S. (Ed.). The rumen microbial ecosystem. London, UK. **Chapman & Hall** p.382-426. 1997.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. **Secretaria da indústria, comércio, ciência e tecnologia.** São Paulo, 1989.

HASS, M, J. Improving the economics of biodiesel production through the use low value lipids as feedstock: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technoloy**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.

HONG, W. M., Quality of byproducts form chemical and physical refining of palm oil and other oils. **Journal of the American oil Chemists' Society.** Champaign, v. 60, nº 2, p. 269A-273A, 1983.

LEHNINGER, Albert L.; NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica.** São Paulo: Sarvier. 3ª ed. 2005.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. **Embrapa Soja**, ISSN 1516-781X; n. 171, Londrina, PR. 2001.

MAG, T. K.;GREEN, D. H.; KWONG, A. T. Continuous acidulation of soapstock and recovery of acid oil. **Journal of the Americam Oil Chemists' Society**, v. 60, nº 5, p. 1008-1011, 1983

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

NETO, G. J. Uso de ácidos graxos em alimentação de aves. In: **Reunião técnica Nutron**, III. 1996, Campinas, Anais. Campinas: Nutron, p. 6-8, 1996.

NGIDI, M. E.; LOERCH, S. C.; FLUHARTY, F. L.; PALMQUIST, D. L. Effect of calcium soaps of long-chain fatty acids on feedlot performance, carcass characteristics and ruminal metabolism of steers. **Journal of Animal Science**, v.68, p.2555-2565, 1990.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos cinéticos e Simulações do Processo Industrial. **Dissertação de mestrado, Universidade federal de Santa Catarina – UFSC**, Florianópolis, 2001.

PALMQUIST, D. L. The feeding value of fat. In: PALMQUIST, D. L. Use of fats in diets for lactating dairy cows. **Ed. Butterworths**, p. 293-311. 1984.

PALMQUIST, D. L.; MATTOS, W. R. S. metabolismo de lipídios. In: BERCHIELI, T. T., PIRES, A. V., OLIVEIRA, A. G. (Eds.) **Nutrição de ruminantes**. 1. Ed. Jaboticabal: Funep, p. 287-310. 2006.

PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 25, n. 6, p. 1350-1354, 2008.

PEREIRA-FILHO, E., R.; POPPI, R., J., ARRUDA, M., A., Z. Emprego de planejamento fatorial para otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. **Química Nova**, Vol. 25, No. 2, 246-253, 2002

REDDY, P.V.; MORRIL, J.L.; NAGARAJA, T.G. Release of free fatty acids from raw or processed soybeans and subsequent effects on fiber digestibilities. **Journal of Dairy Science**, v.77, n.11, p.3410-3416, 1994.

ROHR, R. Óleos e gorduras vegetais e seus subprodutos proteicos. 4. Ed., campinas: **Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologias**, 1978.

SOUTO, C, R, O; DUARTE, H, C; Química da Vida – Ácidos Carboxílicos - **UNIDIS-Aula 12**- Natal, RN, : EDUFRN, 2006.

STAPLES, C. R.; THATCHER, W. W.; MATTOS, R. Fat supplementation strategies for lactating dairy cows diets. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE BOVINOCULTURA DE LEITE**, 2. Lavras. Anais...Lavras :UFLA, 200, p.161-178. 2001.

SWERN, D. Refining and Bleaching. In: SWERN, D. Bailey's Industrial oil and Fat Products. 4.Ed. **New York: J. Wiley and Sons**, v. 2, cap. 4, p. 253-314. 1982.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006

VAN SOEST, P.J. Nutritional ecology of the ruminant. **Ithaca: Cornell Univ. Press**. 476p. 1994.

VARGAS, L. H.; LANA, R. P.; JHAM, G. N.; SANTOS, F. L.; QUEIROZ, A. C.; MANCIO, A. B. Adição de lipídios na ração de vacas leiteiras: parâmetros fermentativos ruminais, produção e composição do leite. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.1, p. 522-529, 2002.

WANG, Z.; LEE, J.; PARK, J.; WU, C.; YUAN, Z. Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, 2007.

WOERFEL, J. B. Processing and utilization of by-products from soy oil processing. **Journal of the American oil Chemists' Society. Champaign**, v. 58, p. 188-191, 1981.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 229–240, 2003.