

UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS



Ministério da Agricultura e Reforma Agrária - MARA

pecuária - EMBRAPA

nologia Agroindustrial de Alimentos - CTAA



BOLETIM DE PESQUISA Nº 18

Novembro, 1991



**UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO NO PROCESSAMENTO
DE ÓLEOS VEGETAIS**

Leopold Hartman
Regina C.A. Lago
Fany H. Jablonka



Ministério da Agricultura e Reforma Agrária - MARA
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA
Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial
de Alimentos - CTAA
Rio de Janeiro, RJ

© EMBRAPA 1991

Exemplares desta publicação podem ser solicitados ao:

CTAA

Av. das Américas, 29.501 - Guaratiba

Telefone: (021) 410-1353

Telex: 21 33267 EBPA-BR

Fax: (021) 410-1090

CEP: 23020 - Rio de Janeiro - RJ



Tiragem: 500 exemplares

Comitê de Publicações: Hilda da Rosa Rodrigues - Presidente
Fénelon do Nascimento Neto
Midori Koketsu
Rogério Germani
Rosa Rabinovitci Szpiz
Tânia Barreto Simões Correa
Viktor Christian Wilberg
Maria Ruth Martins Leão

Hartman, L.; Lago, R.C.A.; Jablonka, F.H. **Utilização de ácido oxálico no processamento de óleos vegetais.** Rio de Janeiro, EMBRAPA-CTAA, 1991. 15p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 18)

1. Óleos vegetais - Processamento. 2. Ácido Oxálico. I. Lago, R.C.A., colab. II. Jablonka, F.H., colab. III. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (Rio de Janeiro, RJ). IV. Título. V. Série.

CDD 665.3

SUMÁRIO

Introdução	6
Material e Métodos	8
Resultados e Discussão	10
Referências Bibliográficos	15

UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Leopold Hartman¹

Regina C.A. Lago²

Fany H. Jablonka³

RESUMO - Foi estudada a utilização de ácido oxálico para degomagem e branqueamento de óleos vegetais. Seu uso aumentou a eficiência da degomagem de óleo de soja, mas os fosfatídios resultantes não podem ser usados para fins comestíveis. A adição de 0,25-0,50 % de ácido oxálico às terras clarificantes ativadas e não ativadas aumentou, consideravelmente, sua eficiência no branqueamento de óleos de soja, dendê e abacate. Os melhores resultados foram obtidos na remoção de clorofila. O ácido oxálico, após o branqueamento, pode ser removido por aquecimento a 180°C, sob vácuo.

Palavras-chave: ácido oxálico; óleo de soja; óleo de dendê; óleo de abacate; degomagem; branqueamento; clorofila.

¹ Eng. Quím., Ph.D., EMBRAPA / Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA), Av. das Américas, nº 29.501, CEP 23020, Rio de Janeiro, RJ

² Quím., D.Sc., EMBRAPA/CTAA

³ Quím., B.Sc., EMBRAPA/CTAA

UTILIZATION OF OXALIC ACID IN THE PROCESSING OF VEGETABLE OILS

ABSTRACT - The use of oxalic acid in the degumming and bleaching of vegetable oils was studied. It increased the efficiency of degumming soya bean oil but the resulting phosphatides can not be employed for human or animal consumption. The addition of 0.25-0.50 % of oxalic acid to natural and activated bleaching earths increased considerably their efficiency with regard to soya bean, palm and avocado oil, the best results being obtained in the removal of chlorophyll. Oxalic acid can be subsequently removed by heating at 180°C *in vacuo*.

Keywords: oxalic acid; soya bean oil; palm oil; avocado oil; degumming; bleaching; chlorophyll.

INTRODUÇÃO

Entre as cinco principais etapas da refinação de óleos e gorduras, ou seja, degomagem, neutralização com álcalis, lavagem, branqueamento e desodorização, a degomagem e o branqueamento são aqueles que, às vezes, exigem o uso de ácidos orgânicos de modo a tornar o processamento mais eficiente.

A degomagem tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídios, proteínas e glicosídeos que dificultam a subsequente neutralização com álcalis. A degomagem é opcional no caso de óleo de babaçu que contém pequenas quantidades das chamadas "gomas", mas, geralmente, é aplicada ao óleo de soja que contém até 700 ppm de fósforo, correspondente a 2 % de fosfatídios. É efetuada pela adição de cerca de 2 % de água por peso de amostra e agitação à temperatura de 60-80°C. Os fosfatídios que sofrem hidratação tornam-se insolúveis no óleo e são removidos por centrifugação.

Todavia, o óleo de soja contém uma certa quantidade de fosfatídios "não-hidratáveis" que não são removíveis por agitação com água pura. Para sua remoção, um dos métodos mais usados consiste na acidificação do óleo com ácido cítrico, fosfórico, nítrico e outros, seguida por centrifugação. Ohlson & Svensson (1978) sugeriram o uso de ácido oxálico ao invés de ácido fosfórico como alternativa

para aliviar o problema de poluição quando a purificação de esgotos por tratamento químico não é possível.

O branqueamento consiste na remoção de pigmentos, sabões e outras "impurezas" com o uso de terras clarificantes que, possuindo uma grande superfície ativa, agem através de um processo de adsorção. Essas terras variam desde argilas naturais não-ativadas como Aporofo até produtos altamente ativados como Tonsil, Fulmont e outros, adicionados aos óleos a temperaturas próximas de 100°C, sob vácuo. Posteriormente, as terras são removidas por filtração.

Foi demonstrado por Hinnert et al. (1946) e Pritchett et al. (1947) que um dos problemas encontrados no branqueamento de óleo de soja é a presença de clorofila que, em decorrência de colheitas precoces ou de geadas, pode ultrapassar o teor usual deste pigmento (1 ppm). Para o branqueamento desses óleos, são necessárias terras altamente ativadas, ou seja, terras com pH ao redor de 3. As terras não-ativadas como Aporofo (pH 6), mesmo se usadas em quantidade igual ou superior a 3 %, produzem pouco efeito e uma alta perda de óleo. A acidificação dessas terras com ácido cítrico, fosfórico ou sulfúrico aumenta, consideravelmente, a eficiência do branqueamento.

Assim sendo, para a degomagem satisfatória e o branqueamento eficiente de alguns óleos, é conveniente o uso dos ácidos já mencionados. Porém, o preço do ácido cítrico no Brasil é alto e sua produção é pequena, o que torna anti-econômico seu emprego na degomagem. Por outro lado, a acidificação de terras branqueadoras com ácido fosfórico ou sulfúrico cria a necessidade de uma segunda neutralização, o que também encarece o processamento.

Szpiz & Siqueira (1980) conduziram experiências preliminares, empregando ácido oxálico para abaixar o pH de terras ativadas e não-ativadas, com bons resultados. O preço do ácido oxálico é suficientemente baixo para permitir o uso na degomagem e o seu emprego no branqueamento não exige uma nova neutralização porque, sendo este ácido sublimável à temperatura de 150 °C, ele é facilmente removido durante o processo de desodorização.

O presente trabalho teve por objetivo um estudo mais detalhado do emprego de ácido oxálico para a degomagem e branqueamento de óleo de soja e também para o branqueamento de óleo de dendê e de abacate.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram usados os seguintes materiais:

- óleo de soja A, semidegomado, com índice de acidez 0,78;
- óleo de soja bruto B, com teor médio de fósforo de 518 ppm e índice de acidez 2,40;
- óleo de dendê bruto da Bahia, com índice de acidez 9,59;
- óleo de abacate bruto, procedente do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, de Campinas; com índice de acidez 11,64;
- as terras branqueadoras Aporofo e Tonsil;
- ácido oxálico $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, reagente analítico e
- hidróxido de sódio p.a.

- Degomagem de óleo de soja

A degomagem de óleos de soja foi efetuada em triplicata segundo dois tratamentos:

1 - 30 g de óleo foram misturados com 2 % de água e após agitação magnética, durante 15 minutos, a 60°C, foram centrifugados a 3.500 rpm;

2 - a 30 g de óleo adicionou-se 0,1 % (0,03g) de ácido oxálico dissolvido em 1 % de água (0,3 g), seguindo-se agitação magnética por 15 minutos a 60 °C. Depois de resfriamento a 30°C, adição de 3 % de água e agitação durante 15 minutos, a mistura foi centrifugada a 3.500 rpm.

As adições de água e/ou de ácido oxálico foram feitas em percentual, peso por peso, na base do óleo.

- Determinação de fósforo

O teor de fósforo de óleos de soja brutos e degomados foi determinado de acordo com o método de Hartman et al. (1980).

- Neutralização, lavagem e secagem de óleos degomados e brutos

A 100 g de óleo foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio a 15 %, com excesso de 25% sobre a quantidade correspondente aos ácidos livres. A mistura foi aquecida a 65°C com agitação e centrifugada. O óleo foi lavado três vezes com água a 80°C, seguindo-se secagem, sob vácuo, a 90°C e resfriamento.

- Branqueamento

Foram usadas amostras de óleo de soja A, de dendê e de abacate neutralizado e de óleo de soja neutralizado ao qual foi adicionada clorofila até o limite de 5,33 ppm.

O branqueamento foi conduzido com 50 g de óleo contendo 1 % de Aporofol ou de Tonsil, com ou sem adição de 0,25 ou 0,50 % de ácido oxálico. O óleo foi aquecido com terra branqueadora, com ou sem o ácido oxálico, à temperatura de 90°C, durante 15 minutos com agitação, sob vácuo. Após resfriamento, a mistura foi centrifugada. O índice de acidez e a cor foram determinados de acordo com os métodos da American Oil Chemists' Society (1980). O teor de carotenos e de clorofila foi medido segundo indicação de Cocks & Rede (1966).

O óleo de abacate foi branqueado com 1,5 % de Tonsil, mais 0,50 % de carvão ativo, ou com 1,0 % de Tonsil, mais 0,50 % de ácido oxálico, de acordo com condições pré-estabelecidas.

- Remoção do ácido oxálico depois do branqueamento

Amostras de 50 g de óleo neutralizado de soja e de dendê foram branqueadas com 1 % de Tonsil e 0,50 % de ácido oxálico, segundo as condições descritas acima. A seguir, os óleos branqueados foram aquecidos, durante 1 hora a 180 °C, sob vácuo (5 Torr de pressão absoluta). A acidez foi determinada antes e depois do branqueamento e após aquecimento a 180°. Para verificar a presença de ácido

oxálico, adotou-se o método 32.044 da Association of Official Analytical Chemists (1984) com a seguinte modificação: 25 g do óleo a ser testado foram dissolvidos em 25 ml de éter de petróleo no qual o ácido oxálico é, praticamente, insolúvel. A solução foi agitada com 50 ml de água e transferida para um funil de separação. O teste para a presença de ácido oxálico foi feito em 25 ml da fase aquosa, pela adição de 5 ml de um reagente obtido por dissolução de 2,5 g de CaCO_3 em 50 ml de ácido acético aquoso a 20 % e aquecimento para eliminação de CO_2 . Nestas condições, ocorre uma precipitação se o ácido oxálico estiver presente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Degomagem

O teor de fósforo dos óleos tratados com os tratamentos 1 e 2 consta da Tabela 1.

Os resultados da Tabela 1 demonstram que o emprego de ácido oxálico aumentará a eficiência da degomagem, sendo mais efetivo no caso de óleo de soja com teor médio de fósforo.

Contudo, a aplicação de ácido oxálico para a degomagem restringe o uso dos fosfatídios assim obtidos, devido à toxicidade desse ácido. Assim, estes fosfatídios **não podem ser usados na alimentação humana ou animal**, mas somente para fins industriais, tais como a produção de sabões.

Branqueamento

Nas Tabelas 2 a 5 aparecem os resultados obtidos com os ensaios de branqueamento.

Pode-se verificar na Tabela 2 que a adição de ácido oxálico à terra não-ativada Aporofo aproxima a eficácia dessa terra àquela de Tonsil usado sem adição do ácido. O uso de 1 % de Tonsil com 0,5 % de ácido oxálico resulta na remoção quase completa de clorofila do óleo de soja normal.

Tabela 1. Conteúdo de fósforo dos óleos de soja A e B antes e depois da degomagem.

Óleo de Soja	Teor de fósforo (ppm)			Tratamento
	Inicial	Final	Desvio-padrão	
A	285	74	5,6	1 (sem ácido oxálico)
A	285	42	3,6	2 (com ácido oxálico)
B	518	180	11,3	1 (sem ácido oxálico)
B	518	69	8,4	2 (com ácido oxálico)

TABELA 2. Ensaio de branqueamento com o óleo de soja A.

Óleos	Terra 1 %	Ácido oxálico %	Índice de acidez	Cor		Carotenos ppm	Clorofila ppm
				Amarelo	Vermelho		
Bruto	-	-	0,78	31	3,1	29,84	1,22
Neutralizado	-	-	0,22	20	2,0	19,36	0,81
Neutralizado	Aporofo	-	0,30	10	1,0	8,12	0,23
Neutralizado	Tonsil	-	0,31	5	0,5	4,37	0,03
Neutralizado	Aporofo	0,25	2,35	7	0,7	5,23	0,05
Neutralizado	Tonsil	0,25	2,11	4	0,4	3,60	0,02
Neutralizado	Aporofo	0,50	4,25	6	0,6	4,34	0,04
Neutralizado	Tonsil	0,50	4,02	3	0,3	2,85	0,01

As Tabelas 3 e 4 mostram os resultados obtidos com o branqueamento de óleo de dendê e ambas são auto-explicativas.

O óleo de abacate contém, via de regra, um alto conteúdo de clorofila. A neutralização desse óleo com álcali remove até a metade da clorofila, mas a remoção da clorofila residual constitui um problema. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos com o branqueamento de óleo de abacate com 1,5 % de Tonsil e 0,5 % de carvão ativado (segundo indicação de Canto et al. 1980) comparado com o procedimento em que foi empregado 1 % de Tonsil e 0,5 % de ácido oxálico.

Pode-se observar que ambos os tratamentos removeram quantidades semelhantes de carotenos, mas que o uso de ácido oxálico foi mais eficiente em reduzir o teor de clorofila.

TABELA 3. Ensaio de branqueamento com o óleo de soja com alto teor de clorofila.

Óleos	Terra 1%	Ácido oxálico %	Cor		Carotenos ppm	Clorofila ppm
			Amarelo	Vermelho		
Neutralizado	-	-	18	1,8	18,56	5,33
Neutralizado	Aporofo	-	10	1,0	10,41	1,75
Neutralizado	Tonsil	-	9	0,9	5,77	0,46
Neutralizado	Aporofo	0,25	8	0,8	5,50	0,54
Neutralizado	Tonsil	0,25	7	0,7	3,84	0,30
Neutralizado	Aporofo	0,50	7	0,7	2,93	0,48
Neutralizado	Tonsil	0,50	5	0,5	2,80	0,14

TABELA 4. Ensaios de branqueamento com óleo de dendê neutralizado com índices de acidez 0,14 e teor de carotenos de 502,3 ppm.

Terra 1%	Ácido Oxálico %	Índice de acidez	Carotenos ppm
Aporofo	-	0,16	382,2
Tonsil	-	0,14	263,7
Aporofo	0,25	2,01	298,3
Tonsil	0,25	1,83	189,6
Aporofo	0,50	3,74	249,0
Tonsil	0,50	3,55	154,0

TABELA 5. Ensaios de branqueamento de óleo de abacate.

Óleo	Índice de Acidez	Carotenos (ppm)	Clorofila (ppm)
Bruto	11,64	41,16	36,44
Neutralizado	0,41	40,68	20,74
Branqueado *	n.d.	11,08	0,34
Branqueado **	n.d.	9,82	0,87

n.d. - Não determinado

* 1 % Tonsil, 0,5 % de ácido oxálico

** 1,5 % Tonsil e 0,5 % de carvão ativado.

Remoção do ácido oxálico depois do branqueamento

Considerando-se que a temperatura de sublimação do ácido oxálico é 150 °C, o que permitiria sua remoção de óleos branqueados por aquecimento, foram realizados testes cujos resultados aparecem na Tabela 6.

Pode-se observar que o aquecimento a 180°C, sob vácuo e durante 1 hora, foi suficiente para remover o ácido oxálico. Conclui-se, conseqüentemente, que tanto a desodorização de óleos neutralizados com álcali quanto a refinação física de óleos degomados serão, neste sentido, ainda mais eficientes.

TABELA 6. Efeito do aquecimento a 180°C, sob vácuo, de óleos degomados com adição de ácido oxálico.

Óleos	Índice de Acidez dos Óleos			Presença de ácido oxálico*
	Inicial	Branqueado	Aquecido a 180°C	
Soja				
neutralizado	0,22	4,02	0,23	Negativa
bruto	0,78	4,48	0,74	Negativa
Dendê				
neutralizado	0,14	3,55	0,16	Negativa
bruto	9,59	12,95	9,56	Negativa

* De acordo com teste realizado após aquecimento do óleo a 180°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and tentative methods.** Campaign: 1980.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official and tentative methods of analysis.** 14 ed. Arlington: 1984. 114lp.

CANTO, W.L.do; SANTOS, L.C. dos ; TRAVAGLINI, M.M.E. **Óleo de abacate: extração, usos e seus mercados no Brasil e na Europa.** Campinas: ITAL, 1980. 114p.ITAL. (Estudos Econômicos - Alimentos Processados,11).

COCKS, L.V.; REDE, C. Van. **Laboratory handbook for oil and fat analysts.** London, Academic Press, 1966. 419p.

HARTMAN, L.; ELIAS, M.C. ; ESTEVES, W. Method for the determination of phosphorus in lipids containing materials. **The Analyst**, v. 105 p. 173-6, 1980.

HINNERS, H.F.; MCCARTHY, J.J. ; BASS, R.F. The adsorptive capacity of some bleaching earths of various pH for chlorophyll in soy bean oil. **Oil & Soap**, v. 21, n.1, p.22-55,1946.

OHLSON, R.; SVENSSON, C. Comparison of oxalic acid and phosphoric acid as degumming agents for vegetable oils. **J.Am. Oil Chem. Soc.** v. 53, n.1, p. 8-11, 1976.

PRITCHETT, N.C.; TAYLOR, W.G. ; CARROL, D.M. Chlorophyll removal during earth bleaching of soybean oil. **J.Am. Oil Chem. Soc.**, v. 22, n.7, p. 225-227, 1947.

SZPIZ, R.R. ; SIQUEIRA, F.A.R. de. **Eliminação da cor verde do óleo de soja.** Rio de Janeiro, EMBRAPA/ Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, 1980. p. 17-22. (EMBRAPA-CTAA. Boletim Técnico, 14).