



VI SIMPÓSIO DE ESTUDOS E PESQUISAS  
EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS NA AMAZÔNIA

*"Perspectivas e inovações para o  
desenvolvimento socioeconômico e ambiental  
da Amazônia"*

# ANAIIS

TRABALHOS COMPLETOS - 2017

VOLUME I

ISSN: 2316-7637



## SÍNTESE DE HDL DE MAGNÉSIO PARA RECUPERAÇÃO DO CAROTENOIDE DO ÓLEO DE PALMA

Iris Caroline dos Santos Rodrigues<sup>1</sup>; Marcos Enê Chaves de Oliveira<sup>2</sup>; Jhonatas Rodrigues Barbosa<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduado(a) em Química pela Universidade Federal do Pará. **iriscarolini23@gmail.com**

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Minas Gerais Pesquisador da Embrapa Amazônia Oriental. **meneov1@yahoo.com.br**

<sup>3</sup> Graduando em química pela Universidade do Estado do Pará. **jhonquimbarbosa@gmail.com**

### RESUMO

Atualmente o óleo de palma é o mais produzido e consumido no mundo, no Brasil essa produção se concentra na região norte do País, com destaque para o estado do Pará com uma área de plantio com cerca de 200 mil hectares, fazendo de nosso estado o principal produtor brasileiro com mais de 90% da produção de óleo de palma do país. No entanto, apesar dos estudos relacionados a composição química desse óleo, nas indústrias brasileiras e mundiais, não há qualquer aproveitamento dos compostos minoritários como a vitamina E e os carotenoides nas agroindústrias do estado., compostos esses de grande importância para a saúde. Por esse motivo, o presente trabalho visa desenvolver novas formas de aproveitamento desses compostos; em condições similares as do processo industrial, por meio da recuperação de carotenoides utilizando um composto duplo lamelar de magnésio (HTTMG). O estudo apresenta resultados positivos em relação a síntese do HTTMG, apresentando características estruturais de um composto dupla lamelar, por meio da análise dos difratogramas e granulométricas. Além disso, foi atestada a atividade de recuperação do carotenóide do óleo de palma, no entanto a pesquisa ainda encontra-se em fase inicial sendo ainda necessário maior aprofundamento na análise do processo.

**Palavras-chave:** óleo de palma. carotenóide.. compostos duplo lamelares

**Área de Interesse do Simpósio:** Biotecnologia.

### 1. INTRODUÇÃO

A palma de óleo tradicional (*Elaeis guineensis*), ou dendezeiro, como é conhecido no Brasil, foi introduzida no país no início da colonização portuguesa onde encontrou condições climáticas e solo ideais para seu desenvolvimento na costa da Bahia (IOS, 2013). Na Amazônia, a espécie africana foi introduzida como

cultura de pesquisa em 1951 e como plantios comerciais a partir do final da década de 1960 (MULLER, FURLAN JUNIOR, CELESTINO FILHO, 2006), inclusive sendo base para o desenvolvimento de híbridos com a espécie nativa *elaeis oleifera*. Atualmente, a área potencial de cultivo da palma de óleo somente na Amazônia é de cerca de 30 milhões de hectares (RAMALHO FILHO, 2010). Entretanto, a área de plantio está concentrada no estado do Pará com cerca de 200 mil hectares, tornando o estado o principal produtor de óleo de palma do Brasil. Em 2017, prevê-se que a produção de óleo de palma no estado do Pará ultrapasse 600 mil toneladas, segundo a ABRAPALMA. Esta produção praticamente atende a demanda do Brasil neste tipo de óleo e faz do estado do Pará o principal produtor brasileiro com mais de 90% da produção de óleo de palma do país.

O óleo de palma é o óleo mais produzido e consumido no mundo devido sua elevada produtividade e baixos custos de produção. Quimicamente este óleo é rico em diversos compostos, tais como ácidos orgânicos (oleico, palmístico, esteárico, linoleico, mirístico, láurico, entre outros) que são usados como alimento, na produção de ceras, lubrificantes, cosméticos, biodiesel, entre outros. Estes ácidos graxos correspondem a cerca de 95% do óleo de palma. Os 5% restantes são constituídos de compostos como carotenóides, vitamina E e outros compostos minoritários (SAMBANTHAMUTHIR et al, 2000; OIL WORLD, 2011; VILLELA, 2014).

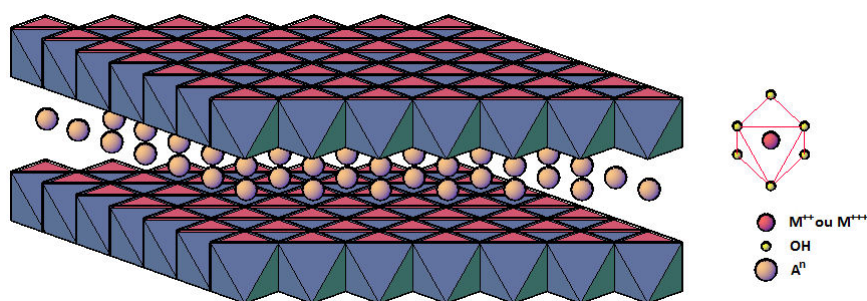
## 1.2. CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PALMA

A carência de Vitamina A é um problema nutricional importante, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil onde a prevalência da deficiência chega a 74% em algumas regiões, atingindo milhões de crianças, mesmo os sintomas e tratamento sendo conhecidos (MILAGRES et al, 2007). Os carotenóides, presentes no óleo de Palma, desempenham papel de fundamental importância na nutrição, pois são percussores da vitamina A. Dentre os mais de 500 carotenoides conhecidos o beta caroteno é considerado o mais importante, pois apresenta 100% de atividade com pró vitamina A (BAUERNFEIND, 1972). Embora com todo este potencial já comprovado dos frutos e do óleo de palma como importantes fontes alimentares das vitaminas A e E, verifica-se que praticamente toda essa vitamina é perdida no processamento do fruto de palma para produção de óleos e gorduras industriais. Isto ocorre no processo de descoloração do óleo de palma bruto, visando atender uma demanda de mercado por óleos e gorduras com pouca ou nenhuma coloração. Esta descoloração é feita com argilas do tipo bentonita, que sequestram os carotenóides, tocoferóis, metais e outros constituintes minoritários que conferem cor ao óleo de palma bruto. Estas argilas acabam desnaturando os carotenoides e outros compostos presentes no óleo de palma bruto.

## 1.3. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, são compostos com fórmula química geral:  $[M_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^n_{x/m}]_m H_2O$  semelhantes às argilas do tipo bentonita, porém com carga interlamelar negativa. Nesta estrutura  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são metais di e trivalentes, respectivamente,  $A^n$  é uma espécie aniônica de carga n, x é a razão molar entre os cátions di e trivalentes e m é o número de moléculas de água. Os compostos desta classe formam estruturas lamelares nas quais os íons positivos e as hidroxilas ficam localizadas nas lamelas e a espécie aniônica ocupa o espaço interlamelar, juntamente com as moléculas de água (CREPALDI E VALIM, 1998), conforme apresentado na figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura lamelar dos compostos tipo hidrotalcita.



FONTE: Arquivo Pessoal

Os ânions dos hidróxidos duplos lamelares ( $A_n$ ) podem ser orgânicos ou inorgânicos e mono ou multivalentes, sendo estes últimos mais comuns por apresentarem maior capacidade de estabilização da estrutura lamelar (Rodrigues, 2007). Os cátions ficam no centro de octaedros, com ânions hidroxilas nos vértices e compartilhando as arestas, semelhantes às camadas da brucita (CHAGAS et al 2012; CREPALDI E VALIM, 1998). Tecnicamente os hidróxidos duplos lamelares destacam-se por sua capacidade de troca iônica, de adsorção de compostos químicos, de catálise, em sua forma original ou calcinada, de suporte para catalisadores, de estabilização de polímeros e antiácida (CREPALDI E VALIM, 1998, DA CONCEIÇÃO et al, 2007).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. ORIGEM DA MATÉRIA-PRIMA

O óleo de palma utilizado no trabalho foi fornecido pela Agroindústria DENPASA bem como os cachos de híbrido interespecífico.

## 2.2. PREPARO DE HIDROTALCITA (HDL) DE MAGNÉSIO (HTTMG)

O hidróxido duplo lamelar foi sintetizado pelo método da co-precipitação a pH variável, conforme as etapas descritas a seguir. Foram sintetizados compostos com razões molares de 4:1 e 6:1, com as condições de massa apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Razões molares de síntese e quantidades de reagentes relacionados.

| razao Zn/Al (r) | Al  | MmM <sup>++</sup> | MmSal | Massa do Sal(em g) | NaOH (g) | M <sup>++</sup> O | M <sup>++</sup> (OH) <sub>2</sub> (g) | mHDL* |
|-----------------|-----|-------------------|-------|--------------------|----------|-------------------|---------------------------------------|-------|
| 4               | 0,5 | 24,3              | 203,3 | 15,1               | 5,9      | 3,0               | 4,3                                   | 6,0   |
| 6               | 0,5 | 24,3              | 203,3 | 22,6               | 8,9      | 4,5               | 6,5                                   | 8,2   |

Fonte: Arquivo pessoal

A solução 1 de Aluminato de Sódio (NaAlO<sub>2</sub>) foi preparada em erlenmeyerde 500mL foram adicionados as massas de de alumínio metálico e NaOH descritas na tabela 1 para cada uma das razões molares em 20 mL de água destilada. Os reagentes foram mantidos sob agitação em placa agitadora até a completa dissolução do alumínio. Enquanto a solução 2, de Cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) foi preparada em bécker de 500mL onde foram adicionados as massas de cloreto de magnésio hexahidratado (massa do sal) apresentadas na tabela 1 e o volume foi completado com água deionizada.

Para cada razão molar sintetizada, a solução de cloreto de magnésio foi bombeada em sistema de bombeamento peristáltico, com 1 pulso por minuto por um período de 3 horas, suficiente para injetar 250 mL da solução de magnésio na solução de aluminato de sódio. O sistema reacional foi mantido sob agitação, em placa agitadora, após a injeção do cloreto de magnésio, a solução reacional resultante foi mantida sob agitação por 12 horas. Em seguida, a solução foi centrifugada por 5 min a 5000rpm em tubos falcon de 50mL. O sobrenadante foi retirado e o produto sólido foi redissolvido em água destilada até completar o volume do tubo. Este procedimento foi repetido por 3 vezes e, após, o material foi colocado para secar a 80°C. Após a secagem, o material foi pesado, triturado e enviado para análise por difração de raio X, realizada pelo método do pó em Difrátômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ-θ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu (Kα<sub>1</sub> = 1,540598 Å), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W / 60 kV), e filtro Kβ de Níquel. O detector utilizado do tipo RTMS, X'Celerator (Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará). Ainda, foi realizada a análise granulométrica da hidrotalcita efetuada em peneiras em sistema Tyler com dimensões variando entre 50 mesh e 400 mesh,

## 2.3. RECUPERAÇÃO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PALMA

A metodologia desenvolvida para recuperação dos carotenoides buscou simular estas condições de operação do processo clássico de retirada de carotenoides na indústria da palma de óleo, com um sistema de rotaevaporação configurado para trabalhar em temperaturas entre 60 °C e 90 °C e pressão no balão de 100 mbar. A operação do sistema consistiu em colocar em um balão de fundo chato de 250mL 50g de óleo de dendê e 0,5g de composto lamelar. Essa mistura foi homogeneizada em placa agitadora magnética por 1 min e em seguida levada ao rotaevaporador sob agitação constante de 200 rpm por 40 minutos à 70°C. Logo após, a mistura foi retirada e centrifugada em tubos falcon de 50 mL por 10 minutos à 5000 rpm. O produto sólido centrifugado e o óleo sobrenadante foram enviados para análises no UV-VISÍVEL.

#### 2.4. AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE CAROTENOIDES

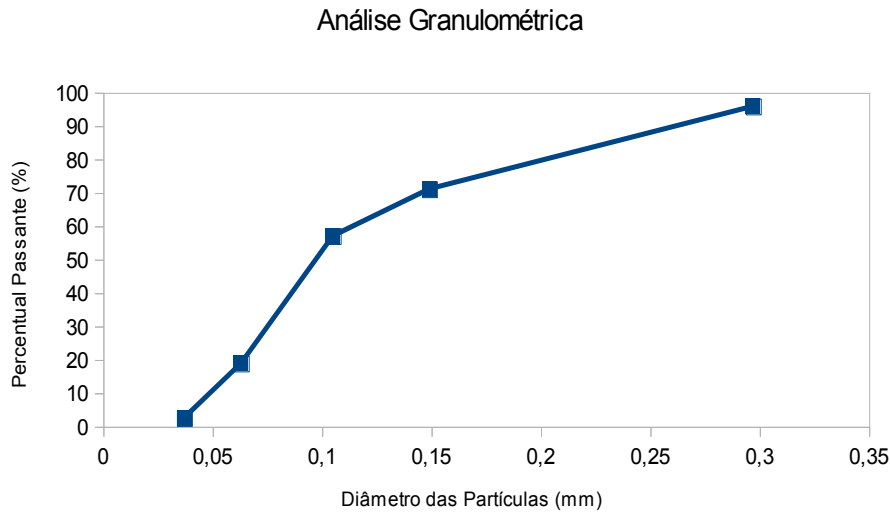
As análises no UV-VISÍVEL foram efetuadas em um Espectrofotômetro Evolution 300 UV-VIS da Thermo Scientific. análise, partindo do princípio que o  $\beta$ -caroteno tem um espectro bem característico na região do visível com um máximo de absorbância em torno do comprimento de onda de 450nm. O preparo das amostras de óleo de palma bruto controle e do óleo de palma sobrenadante após a recuperação dos carotenoides consistiu na colocação de 0,1g do produto em um balão de 10mL e adição de hexano até completar o volume. Em seguida 1 mL desta solução foi diluída novamente a 10mL e cerca de 1mL desta solução resultante foi colocado em cubeta de quartzo e feito o espectro uv-visível na faixa de comprimentos de onda compreendida entre 350nm e 650nm. Para a amostra de sólido o preparo consistiu em pesar 0,1g do produto e adicionar no balão de 10mL com 0,1g de ácido fosfórico. Esta adição de ácido teve como objetivo desestruturar o composto lamelar e liberar o carotenoide. Em seguida completou-se o volume com hexano e homogeneizou a mistura que foi levada a centrífuga por 5 min a 5000 rpm, visando sedimentar os sólidos presentes. Em seguida 1mL do sobrenadante foi retirado e diluído a 10mL dos quais cerca de 1mL foi analisado no UV-VISÍVEL.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTO LAMELAR

Na figura 3 apresenta-se a distribuição granulométrica do HDL sintetizado na razão molar 6:1 após a moagem. Na figura 2 observa-se que 70% das partículas apresentam diâmetro inferior a 0,15mm (100 mesh) e há uma concentração de partículas na faixa de 0,10 a 0,15 mm. Esta é a faixa característica de granulometria utilizada com as argilas bentoníticas e o material abaixo de 100 mesh foi separado para a etapa de recuperação de carotenóide

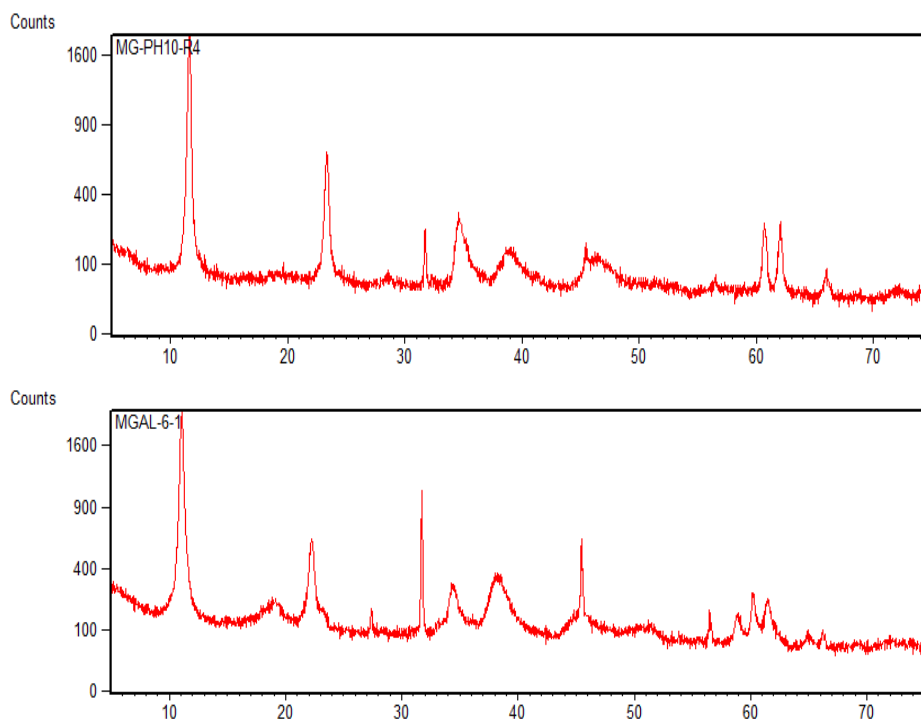
Figura 2 – Curva de distribuição granulométrica do hidróxido Lamelar de magnésio sintetizado na razão molar 6:1 após moagem.



Fonte: Arquivo Pessoal

O composto sintetizado na razão molar 4:1 e seguindo os mesmos procedimentos de moagem apresentou distribuição granulométrica similar. Na figura 3 são apresentados os difratogramas dos compostos sintetizados nas razões molares 4:1 e 6:1.

Figura 3 – Difratomogramas dos compostos sintetizados: a) HDL na razão 6:1; b) HDL na razão 4:1.



FONTE: Arquivo Pessoal

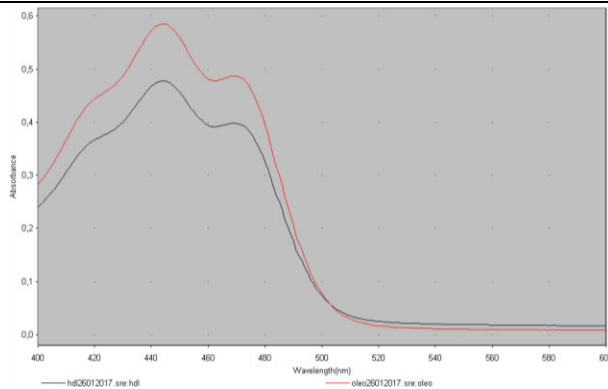
Nos difratogramas acima temos a presença do HDL (Mg-Al 6:1 e Mg-Al pH 10), identificados com os picos 003, 006, 009, 012 do espaçamento basal característicos para as estruturas lamelares, e com a distância interplanar em torno de 7,14.

## 5.2. Recuperação de carotenóides

O primeiro experimento efetuado teve como objetivo verificar qualitativamente se haveria carotenoide na fração sólida constituída de óleo bruto (em vermelho), antes da recuperação, e o espectro da solução obtida a partir do HDL centrifugado (em preto). Toda a massa de HDL recuperado foi utilizada para o processo de extração, não somente 0,1 g, buscando ver com maior clareza o espectro característico do b-caroteno. A figura 4 mostra que a fração sólida, apresenta um espectro característico do beta caroteno do óleo bruto.

Figura 4 – Comparação de características de espectros do carotenoide no óleo bruto e do carotenoide recuperado com o HDL na razão 4:1.



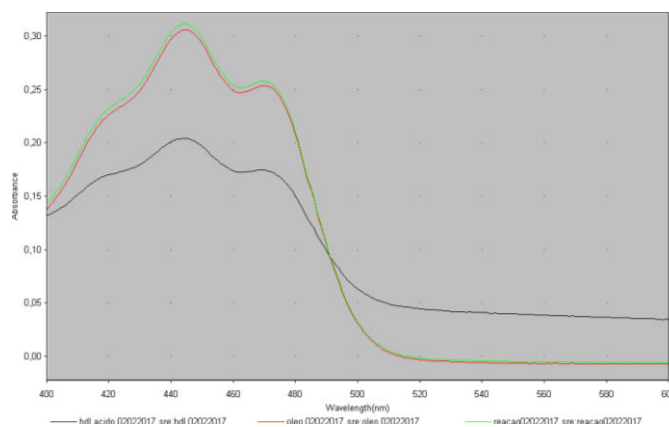


FONTE: Arquivo Pessoal

O resultado revela que há carotenoide na fração sólida constituída de HDL e óleo vegetal. Este carotenoide pode estar adsorvido no HDL ou pode estar no óleo residual que não se separou do HDL. Considerando-se, então, que há carotenoide na fração sólida, comparou-se de forma semiquantitativa a concentração de carotenoides no óleo bruto, no óleo sobrenadante e no HDL.

Os resultados são apresentados na figura 5 e revelam novamente as curvas características do beta caroteno nos três produtos avaliados. Observa-se, entretanto, que a absorvância do produto recuperado do HDL é significativamente inferior às absorvâncias do óleo bruto e do óleo sobrenadante.

Figura 5– Comparação de características de espectros do carotenoide no óleo bruto (em verde), do óleo sobrenadante (em vermelho) e do carotenoide recuperado com o HDL (em preto).

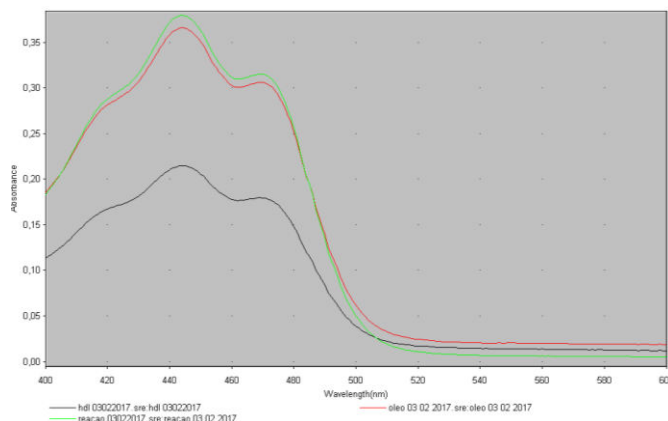


FONTE: Arquivo Pessoal

O resultado da figura 5 pode também indicar a possibilidade de parte do carotenoide recuperado ter sido degradado e não mais apresentar uma absorvância na região do visível.

Os resultados anteriores foram obtidos utilizando-se 1% de HDL para recuperação de carotenoides. Testou-se, então, a recuperação com 2% de HDL e novamente se observou comportamento semelhante, conforme apresentado na figura 6.

Figura 6 – Comparação de características de espectros do carotenoide no óleo bruto (em verde), do óleo sobrenadante (em vermelho) e do carotenoide recuperado com o HDL (em preto) – razão 6:1.



FONTE: Arquivo Pessoal.

Os resultados anteriores foram repetidos para compostos sintetizados na razão 6:1 e apresentaram o mesmo comportamento. Em vista disto, verificou-se a necessidade de efetuar alterações na síntese do HDL ou fazer tratamento térmico do mesmo para obtenção de óxidos. Uma das mudanças sugeridas seria a síntese com outro cátion diferente do magnésio como o zinco que também pode ser ingerido como alimento, embora em menores quantidades que o magnésio.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia de laboratório para simular o processo de retirada de carotenoides em óleo de palma utilizado na agroindústria da palma de óleo. O método desenvolvido foi utilizado para testar a recuperação de carotenoides usando amostras de HDL de magnésio visando uso alimentício do produto recuperado. Os testes efetuados revelaram a necessidade de modificações no composto, visto que o produto sólido recuperado ainda apresenta concentração de carotenoides inferiores ao óleo bruto, inviabilizando seu uso de forma econômica. Os resultados obtidos indicam a necessidade de se aprofundar a análise do processo avaliado.

## REFERÊNCIAS

- BAUERNFEIND, J. C. **Carotenoid vitamin A precursors and analogs in foods and feeds.** J. Agric. Food Chem., Whashington D.C., V. 20, n. 3, p. 456-473, 1972.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações.** Química Nova, V. 21(3); p. 300-311, 1998.
- CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. **Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese.** Química Nova, V. 35(6), p. 1112-1117, 2012.
- DA CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. **Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água.** Química Nova, Vol. 30(5), p. 1077-1081, 2007.
- MILAGRES R.C.R.M.; NUNES L.C.; PINHEIRO-SANT'ANA, H.M. **A deficiência de vitamina A em crianças no Brasil e no mundo.** Ciência & Saúde Coletiva, v. 12(5), p. 1253-1266, 2007.
- MÜLLER, A. A.; FURLAN JÚNIOR, J.; CELESTINO FILHO, P. **A Embrapa Amazônia Oriental e o Agronegócio do Dendê no Pará.** Embrapa Amazônia Oriental. Belém, 2006.
- OIL WORLD DATA BASE. **Hamburg**, ISTA, mar, 2011.
- RAMALHO FILHO E OUTROS. **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia**. Editores: Antonio Ramalho Filho e outros. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. **Chemistry and biochemistry of palm oil.** Progress in Lipid Research, v. 39, p.:507 a 558, 2000.
- VILLELA, A. A. **Expansão da Palma na Amazônia Oriental para fins Energéticos.** Tese de Doutorado - UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético. Rio de Janeiro, 2014.