

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com
Alta Qualidade: Processo de Refino e Termoestabilidade

Autora: Ângela Alves Nunes
Orientadora: Dra. Simone Palma Favaro
Co-Orientadora: Dra. Gabriela Ramos Hurtado

Campo Grande
Mato Grosso do Sul
Fevereiro – 2013

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com
Alta Qualidade: Processo de Refino e Termoestabilidade

Autora: Ângela Alves Nunes
Orientadora: Dra. Simone Palma Favaro
Co-Orientadora: Dra. Gabriela Ramos Hurtado

“Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM BIOTECNOLOGIA, no Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Católica Dom Bosco - Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Saúde”

Campo Grande
Mato Grosso do Sul
Fevereiro – 2013

Ficha catalográfica

Nunes, Ângela Alves

N972o Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.)
com alta qualidade: processo de refino e termoestabilidade /; orientação
Simone Palma Favaro; co-orientadora Gabriela Ramos Hurtado
2013

126 f.

Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Universidade Católica Dom
Bosco, Campo Grande, 2013.

1. Biotecnologia 2. Ácidos graxos 3. Macaúba – Óleo 4. *Acrocomia*
aculeata I. Favaro, Simone Palma II. Hurtado, Gabriela Ramos III. Título

CDD – 665.3



UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO
Valorizando talentos

**Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com Alta
Qualidade: Processo de Refino e Termoestabilidade**

Autora: Ângela Alves Nunes
Orientadora: Profa. Dra. Simone Palma Favaro

TITULAÇÃO: Mestre em Biotecnologia
Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Saúde.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2013.

Profa. Dra. Simone Palma Favaro – UCDB
(orientadora)

Profa. Dra. Priscila Aiko Hiane – UFMS

Prof. Dr. Fábio Galvani – Embrapa Pantanal

*“ Cada um de nós compõe a sua história,
cada ser em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz.”*

Aos meus pais, Deijaniro e Creonice,
que sempre me apoiaram,
e não mediram esforços,
para que mais este sonho
se tornasse realidade.

Em especial a uma pessoa
a quem admiro muito
Que me incentivou e apoiou
Simone Palma Favaro.

Meu amor e minha vida,
a minha filha,
Giovanna Nunes Martins
a razão mais forte
da minha própria existência.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e graça concedida, por me fortalecer quando me sentia fraca, por me dar paz no momento da angústia, por me fazer sorrir quando me sentia triste, por me dar esperança e confiança.

À professora Simone Palma Favaro, que mais uma vez está fazendo parte da minha vida, obrigada pelos anos de convivência e aprendizado serei eternamente grata. Bom eu poderia usar várias páginas desta dissertação só em agradecimento a esta pessoa maravilhosa, és mais que minha orientadora, é uma pessoa muito especial na minha vida que guardo com todo carinho e admiração no meu coração. Só tenho a agradecer por tudo que fez para meu crescimento profissional e pessoal e agradecer pelos ensinamentos, paciência, confiança, carinho, dedicação, incentivo e principalmente por depositar sua confiança em mim e acreditar que eu poderia ser capaz. Obrigada por tudo que fez e sei que foi com muito amor.

A Professora Gabriela por ter aceitado a co-orientação deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida.

A Empresa Petrobras, pela bolsa de estudo concedida.

A empresa ADM pela realização das análises de cor nos óleos.

Ao Sr. Homero de Souza (Agropalma) pela realização da análise do conteúdo de gordura sólida nos óleos.

A equipe de pós-graduação de Fitotecnia – UFV por possibilitar a utilização do Rancimat para análise de estabilidade nos óleos.

À Empresa RM, pelo uso de seus equipamentos e instalações.

A empresa Biocom S. A. pelo auxílio dos recursos financeiros.

Ao Sr. Ernest Ferter pela disponibilização da área da fazenda Paraíso para coleta e secagem dos frutos.

À Universidade Católica Dom Bosco, e ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da UCDB por ter-me possibilitado desenvolver este trabalho.

A técnica de laboratório Maria Helena de Araújo, pelo auxílio na realização das análises, muito obrigada sua ajuda foi muito importante para a conclusão deste trabalho.

À Crissia Fernanda Tapeti de Souza, “nega” temos muitas histórias para contar! Trabalhamos muito, mas também nos divertimos muito. Obrigada por tudo, por todos esses anos de convivência tanto profissional quanto na vida pessoal.

As todas as pessoas que passaram pelo laboratório de Biotecnologia e Matérias-Primas, Jaice, Gabriel, Gabrielly, Maria Amélia, Lucas, Márcio, Zizelina.

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

Meus sinceros agradecimentos.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Ângela Alves Nunes, filha de Deijaniro Nunes de Oliveira e Creonice Alves de Oliveira, nasceu em Bom Jardim de Goiás, no Estado de Goiás em 24 de agosto de 1982.

Em Outubro de 2009 recebeu o Prêmio de melhor trabalho Científico na área de Ciências Biológicas e da Saúde no XIII Encontro de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UCDB.

Em dezembro de 2010 concluiu o curso de Nutrição pela Universidade Católica Dom Bosco.

Em fevereiro de 2011 iniciou o Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, em nível de Mestrado, na Universidade Católica Dom Bosco, realizando estudos na área de tecnologia de alimentos.

No dia 27 de fevereiro de 2013 submeteu-se à banca para defesa da Dissertação.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE QUADROS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
<u>CAPÍTULO 1</u>	
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. Macaúba.....	3
2.2. Demanda de óleo.....	9
2.3. Óleos e gorduras.....	13
2.4. Óleos vegetais.....	20
2.5. Carotenoides.....	21
2.6. Extração de óleos vegetais.....	22
2.6.1. Extração com solvente.....	22
2.6.2. Extração mecânica.....	23
2.6.2.1. Prensas hidráulicas.....	24
2.6.2.2. Prensas Expeller.....	24
2.6.3. Extração mista.....	26
2.7. Refino de óleos.....	26
2.8. Etapas do refino.....	27
	28

2.8.1. Degomagem.....	
2.8.1.1. Degomagem com água.....	28
2.8.1.2. Degomagem ácida.....	29
2.8.2. Neutralização.....	29
2.8.2.1. Processo descontínuo.....	31
2.8.2.2. Processo contínuo.....	31
2.8.3. Branqueamento (clarificação)	32
2.8.3.1. Adsorventes.....	33
2.8.3.2. Processo de branqueamento.....	33
2.8.4. Desodorização.....	34
2.9. Parâmetros de qualidade e identidade de óleos vegetais.....	36
2.10. Deterioração de lipídeos.....	41
2.10.1. Rancidez hidrolítica.....	
2.10.2. Rancidez oxidativa.....	42
2.10.3. Oxidação enzimática.....	43
2.10.4. Fotoxidação.....	44
2.10.5. Auto-oxidação.....	44
2.10.6. Termoxidação.....	47
2.10.7. Comportamento dos óleos.....	49
2.11. Caracterização de óleos.....	52
2.11.1. Conteúdo de gordura sólida total (SFC)	52
2.11.2. Métodos analíticos	53
3. OBJETIVOS.....	58
3.1. Objetivo geral.....	58
3.2. Objetivos específicos (Capítulo 2)	58
3.3. Objetivos específicos (Capítulo 3)	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

CAPÍTULO 2

REFINO DO ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA (<i>Acrocomia aculeata</i> (Jacq) Lood. ex Mart.)	75
RESUMO.....	76
ABSTRACT.....	77
1. Introdução.....	78
2. Material e Métodos.....	80
3. Resultados e Discussão.....	85
4. Conclusão.....	91
5. Agradecimentos.....	91
Referências Bibliográficas.....	91

CAPÍTULO 3

TERMOESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO E REFINADO DA POLPA DE MACAÚBA (<i>Acrocomia aculeata</i> (Jacq) Lood. ex Mart.)	94
RESUMO.....	95
ABSTRACT.....	96
1. Introdução.....	97
2. Material e Métodos.....	98
3. Resultados e Discussão.....	102
4. Conclusão.....	121
5. Agradecimentos.....	122
Referências Bibliográficas.....	122

LISTA DE QUADROS

<u>CAPÍTULO 1</u>	Página
Quadro 1. Perfil dos ácidos graxos presentes no óleo da polpa e amêndoa de macaúba.....	8
Quadro 2. Produção de óleos vegetais* nos principais países produtores (milhões de toneladas).....	13
Quadro 3. Nomenclatura dos ácidos graxos.....	16
Quadro 4. Composição de ácidos graxos e ponto de fusão de óleos e gorduras.....	18
Quadro 5. Teor de óleo em espécies vegetais.....	20
Quadro 6. Padrões de qualidade de óleos vegetais refinados de acordo com a legislação brasileira.....	36
Quadro 7. Padrões de identidade de óleos vegetais refinados de acordo com a legislação brasileira.....	37
Quadro 8. Padrões de qualidade do azeite de oliva, óleo de coco, babaçu e palma refinados.....	39
Quadro 9. Padrões de identidade do azeite de oliva, óleo de coco, babaçu e palma refinados.....	40
Quadro 10. Compostos formados durante o processo de fritura.....	48
Quadro 11. Escala de cores do colorímetro Lovibond.....	56
<u>CAPÍTULO 2</u>	
Quadro 1. Padrões de identidade para o azeite de oliva virgem extra, azeite de oliva refinado e óleo de soja.....	88

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Página

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do processo do refino.....	85
Tabela 2. Parâmetros de identidade e qualidade do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do processo do refino.....	88
Tabela 3. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba bruto e das etapas do refino.....	89

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Índice de correlação de Pearson entre estabilidade oxidativa determinada por Rancimat e outros indicadores de reações deterioradoras em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetido a aquecimento a 180 °C por diferentes intervalos de tempo.....	113
Tabela 2. Perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba.....	114
Tabela 3. Análises térmicas (TG/DSC) do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba aquecido a 180 °C em diferentes intervalos de tempo.....	119

LISTA DE FIGURAS

<u>CAPÍTULO 1</u>	Página
Figura 1. Palmeira (A) e cacho de macaúba (B).....	4
Figura 2. Frutos inteiros de macaúba (A), Epicarpo (casca) (B), Mesocarpo (polpa) (C), Coquinho (Endocarpo+amêndoa) (D), Amêndoa (E) e Torta (F).....	5
Figura 3. Óleo bruto da polpa do fruto de macaúba (A). Óleo bruto da amêndoa do fruto de macaúba(B).....	7
Figura 4. Produção mundial de óleos vegetais.....	11
Figura 5. Consumo mundial de óleos vegetais para fins alimentícios.....	12
Figura 6. Reação de esterificação (Formação do triacilglicerol).....	14
Figura 7. Nomenclatura IUPAC (A); Nomenclatura Ômega (B).....	15
Figura 8. Ácido graxo saturado (C18:0) (A); Ácido graxo insaturado (C18:1) (B).....	17
Figura 9. Prensa contínua “ <i>Expeller</i> ”.....	25
Figura 10. Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.....	43
Figura 11. Autoxidação de lipídeos insaturados.....	45
Figura 12. Reações físico-químicas no óleo durante o processo de fritura.....	50
Figura 13. Alterações físico-químicas nos óleos e gorduras durante o processo de fritura.....	51
<u>CAPÍTULO 2</u>	
Figura 1. Fluxograma do processo de refino químico do óleo bruto da polpa de macaúba.....	82

CAPÍTULO 3

Figura 1. Índice de acidez e umidade em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B) sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.....	103
Figura 2. Aspecto geral de óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B) aquecido a 180 °C por diferentes tempos.....	105
Figura 3. Carotenoides totais e análise de cor (amarela e vermelha) em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.....	106
Figura 4. Absortividade molar a 232 e 270 nm e Índice de peróxido em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.....	109
Figura 5. Índice de refração em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado, respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.....	110
Figura 6. Compostos polares totais e estabilidade oxidativa em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.....	112
Figura 7. Curvas de Termogravimetria (TG), em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B).....	116
Figura 8. Curvas de Calorimetria Diferencial (DSC), em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B).....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PUFA – Ácidos Graxos Poliinsaturados
MUFA – Ácidos Graxos Monoinsaturados
AG – Ácidos Graxos
AGS – Ácidos Graxos Saturados
% - Porcentagem
°C – Celsius
RPM – Rotação por minuto
CPT – Compostos Polares Totais
SFC - Conteúdo de gordura sólida total
TG – Termogravimetria
DSC - Diferencial Calorimetria Exploratória
KG – Kilograma
G – Grama
HÁ – Hectare
Kcal – Kilocaloria
BF₃ - Trifluoreto de Boro
³O₂- Oxigênio triplete
¹O₂ . Oxigênio singlete
mg - Miligramas
Min – Minutos
UV – Ultravioleta
Ti – Temperatura Inicial
Tf – Temperatura Final
Tp – Temperatura do Pico
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
β – Beta
ω – Ômega

nm - Nanômetro

meq – Miliequivalentes

PI – Período de Indução

RESUMO

O óleo da polpa dos frutos de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.), palmeira com potencial para alta produção de óleos em diversos biomas da América Tropical, caracteriza-se por elevada concentração de ácido oleico e carotenoides. Para atender requisitos legais e mercadológicos para óleos vegetais comestíveis e contribuir para o estabelecimento de padrões legais, este trabalho objetiva obter óleo de polpa de macaúba refinado em escala de laboratório e avaliar a estabilidade durante processo de aquecimento. Frutos secos de macaúba a ± 80 °C por 7 h foram despulpados mecanicamente e o óleo bruto obtido por prensagem em prensa *expeller* foi submetido sequencialmente às etapas de refino: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Em cada passo do refino o óleo foi avaliado quanto a índice de acidez, índice de peróxidos, absorvidade molar a 232 e 270 nm, umidade, índice de refração, índice de saponificação, matéria insaponificável e análise de cor. A estabilidade frente ao aquecimento foi avaliada submetendo-se o óleo bruto e refinado a 180 °C por 4,5 h com amostragens em intervalos de 30 min. A qualidade do óleo aquecido foi avaliada por parâmetros químicos (acidez, peróxidos, absorvidade molar a 232 e 270 nm, compostos polares totais, perfil de ácidos graxos e estabilidade oxidativa) e físicos (propriedades térmicas por Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial). A qualidade inicial do óleo de polpa apresentou-se muito boa com acidez de 1,06% e ausência de peróxidos, indicando que as operações aplicadas desde a colheita até a extração do óleo foram adequadas. O processo de refino empregado para o óleo bruto da polpa de macaúba foi eficiente, gerando produto final com características de identidade e qualidade exigidas pela legislação brasileira para óleos refinados, com exceção da acidez. As frações majoritárias de ácidos graxos do óleo bruto e refinado foram oleico com 59,7% e 61,1% e o palmítico com 22,0 e 20,5% respectivamente. O conteúdo de gordura sólida foi determinado no óleo bruto e refinado nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C. Ocorreu processo oxidativo

no aquecimento do óleo indicado pelo aumento das absorvidades molares a 232 e 270 nm, índice de peróxidos e compostos polares. No entanto, os limites legais vigentes não foram ultrapassados no intervalo de tempo avaliado. A acidez do óleo bruto e refinado permaneceu abaixo do limite máximo estabelecido para óleos de fritura durante o tempo investigado. O teor de carotenoides totais no óleo da polpa de macaúba bruto, originalmente de 378,09 µg/g, decresceu drasticamente nos primeiros 30 min de aquecimento, não sendo mais detectado após uma 1,0 h. No óleo refinado a concentração inicial de carotenoides era de apenas 9,36 µg/g, desaparecendo completamente após 30 min. As análises térmicas indicaram alta estabilidade oxidativa para o óleo bruto e refinado da polpa de macaúba, mostrando-se similar ao azeite de oliva e superior ao óleo de soja e girassol. Esta propriedade permite sua aplicação em processos de frituras, além de garantir maior estabilidade durante o processo de armazenamento. O óleo da polpa de macaúba atende a demanda de óleos com características nutricionais e industriais desejáveis.

Palavras-chave: *Acrocomia aculeata*, estabilidade térmica, ácidos graxos monoinsaturados, carotenoides, estabilidade oxidativa, legislação.

ABSTRACT



The oil from the fruit pulp of macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. Ex Mart.), With potential for high palm oil production in various biomes of tropical America, is characterized by high concentration of oleic acid and carotenoids. To meet legal requirements and market for edible vegetable oils and contribute to the establishment of legal standards, this paper aims to obtain pulp macaúba oil refined in a laboratory scale and evaluate the stability during heating process. Nuts macaúba to ± 80 °C for 7 h were mechanically depulped and crude oil obtained by pressing in expeller press was sequentially subjected to refining steps: degumming, neutralization, bleaching and deodorizing. At each step of refining the oil was evaluated for acid value, peroxide value, molar absorptivity at 232 and 270 nm, humidity, refractive index, saponification index, unsaponifiable matter and color analysis. The stability was evaluated against the heating subjecting the crude oil and refined at 180 °C for 4.5 hours with sampling every 30 min. The heated oil quality was assessed by chemical parameters (acidity, peroxides, molar absorptivity at 232 and 270 nm, total polar compounds, fatty acid profile and oxidative stability) and physical (thermal properties by Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry). The initial quality of the oil pulp showed up with very good acidity of 1.06% and the absence of peroxides, indicating that operations applied from harvest to oil extraction were appropriate. The process of refining the crude oil used for pulp macaúba was efficient, generating final product identity and quality characteristics required by Brazilian law for refined oils, except for acidity. The majority of fatty acids fractions of crude and refined oil were 59.7% with oleic and palmitic and 61.1% with 22.0 and 20.5% respectively. The solid fat content was determined in crude and refined oil at temperatures of 10, 20, 25, 30, 35 and 40 °C. Oxidative process occurred on heating oil indicated by the increase in molar absorptivities at 232 and 270 nm, peroxide value and polar compounds. However, the current legal limits are not exceeded during the time interval measured.

The acidity of crude and refined oil remained below the ceiling for frying oil during the time investigated. The content of total carotenoids in pulp oil of crude macaúba, originally from 378.09 µg/g, decreased dramatically in the first 30 min of heating, no longer detected after 1.0 h. In the refined oil initial concentration of carotenoids was only 9.36 µg/g, disappearing completely after 30 min. The thermal analysis indicated high oxidative stability for crude oil and refined pulp macaúba, being similar to olive oil and superior to soybean oil and sunflower. This property allows its use in frying processes, and ensure greater stability during storage. The pulp oil macaúba meets the demand for oils with desirable industrial and nutritional characteristics.

Keywords: *Acrocomia aculeata*, thermal stability, monounsaturated fatty acids, carotenoids, oxidative stability, legislation.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as alternativas para produção de óleo para consumo humano, biocombustíveis e indústria óleo-química, a macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) tem o maior potencial para a região do Centro-Oeste. Esta palmeira nativa encontrada em diversos biomas do continente americano pode produzir até 10 vezes mais óleo por área do que a soja, além de amplo aproveitamento de coprodutos (Roscoe, Richetti & Maranhão, 2007).

O mercado brasileiro e mundial apresenta déficit na produção de óleos, junto com aumento da demanda, o preço pago pelos óleos vegetais tem se elevado significativamente.

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas da atualidade e grande parte desta produção é usada em produtos alimentícios. Para este segmento de mercado, são exigidas características específicas dos óleos, que para serem atendidas, é necessário um processo de refino do óleo bruto.

As aplicações dos óleos e gorduras estão intimamente relacionadas com suas propriedades reológicas e de termoestabilidade. Os processos de preparo dos alimentos, normalmente, estão relacionados ao aquecimento que podem levar à degradação do óleo. Reações de oxidação ocorrem no óleo quando este é utilizado como meio de transferência de calor, o conhecimento destas reações é de extrema importância, pois determinará o seu limite de utilização.

A propagação do uso da fritura por imersão, como método de preparo (cocção) dos alimentos, deve-se a sua rapidez e simplicidade do processo, praticidade, aceitação dos alimentos fritos, além de desenvolver características de sabor, odor, cor e textura, tornando os alimentos mais atraentes para o consumo humano.

Porém, durante o processo de fritura, ocorrem reações complexas que provoca alterações irreversíveis na estrutura dos óleos. Estas modificações devem-se principalmente: à umidade do alimento, que provoca reações hidrolíticas da molécula do triacilglicerol, ao oxigênio do ar, que entra em contato com o alimento através da superfície do recipiente levando às reações de oxidação e à temperatura, aproximadamente 180°C, que provoca alterações térmicas.

A proporção de sólidos numa gordura em função da temperatura está relacionada às propriedades reológicas e, portanto, é um parâmetro essencial na definição de usos como ingrediente em produtos comerciais. Esta característica está relacionada ao perfil de ácidos graxos existentes no triacilglicerol. No óleo de polpa de macaúba esta propriedade ainda não foi relatada na literatura.

De maneira geral, os óleos brutos requerem processos de purificação para atender requisitos legais para a produção industrial. O refino do óleo constitui-se no conjunto de etapas deste processo. Para o óleo de macaúba, ainda não foram estabelecidos padrões de identidade e qualidade pelos órgãos regulamentadores. No entanto, com a disponibilização deste óleo no mercado, haverá a necessidade de desenvolver esta legislação. Assim, a avaliação do processo de refino do óleo de polpa de macaúba em escala de bancada contribui para o estabelecimento de parâmetros futuros para normatizar sua produção e comercialização.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. MACAÚBA

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.), pertence à família Arecaceae sendo também conhecida popularmente como: bocaiuva, bacaiuva, macaíba, macaiúva, imbocaiá, mocajá, mocujá, mucajá, coco-de-catarro ou coco de espinho (Lorenzi & Matos, 2002), dependendo da região de sua ocorrência.

A macaúba é uma palmeira perene, com ampla distribuição nas Américas Tropical e Subtropical, nativa em diversas regiões brasileiras, sobretudo no Cerrado (Henderson, Galeano & Bernal, 1995) (Figura 1). As maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente disseminada pelas áreas de Cerrado e Pantanal (Henderson, Galeano & Bernal, 1995; Cetec, 1983; Ratter, Bridgewater & Ribeiro, 2003).

A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre setembro e janeiro (Faria, 2010; Lorenzi, 2006; Cetec, 1983; Nucci, 2007). No Estado do Mato Grosso do Sul, na região rural do município de Rochedo tem-se observado a maturação dos frutos até o mês de março.

**A****B**

Figura 1. Palmeira **(A)** e cacho de macaúba **(B)**.

Fonte: Acervo pessoal

O fruto é composto de quatro partes distintas: em média possui 20% de casca (epicarpo), 40% de polpa (mesocarpo), 33% de casca lenhosa (endocarpo) e 7% de amêndoa em base úmida (Figura 2), (Lorenzi, 2006; Cetec, 1983).

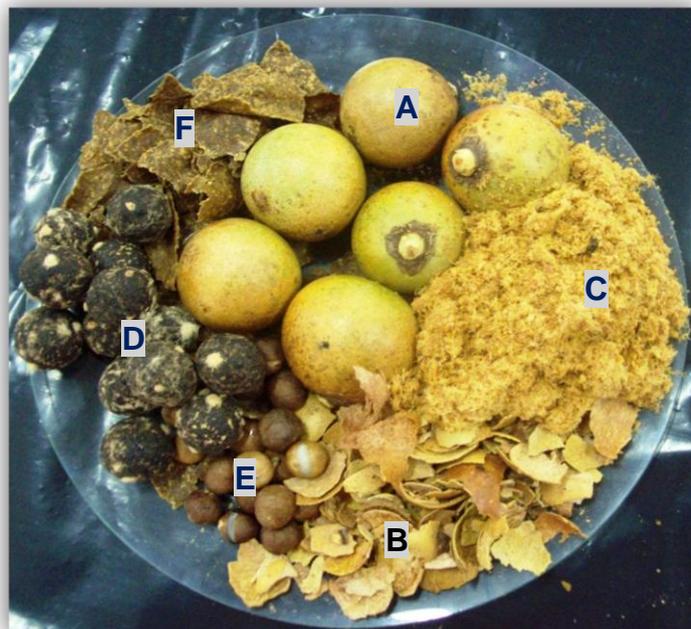


Figura 2. Frutos inteiros de macaúba (A), Epicarpo (casca seca) (B), Mesocarpo (polpa seca e após despulpamento em despulpadora mecânica) (C), Coquinho (Endocarpo+amêndoa) (D), Amêndoa (E) e Torta (co-produto da extração mecânica do óleo da polpa) (F). **Fonte:** Acervo pessoal.

A polpa de macaúba em base úmida apresenta umidade em torno de 53%, lipídeos 8%, proteínas 2%, carboidratos 32% (Ramos, Ramos Filho, Hiane, Braga Neto & Siqueira, 2008).

De acordo com Ciconini et al., (2010) os frutos de macaúba apresentaram grande variabilidade para umidade e teor de lipídeos entre plantas de ocorrência numa mesma região (Bioma Pantanal- Corumbá) Estado de Mato Grosso do Sul. A Umidade variou de 57,17 a 70,29% e teor de lipídeos de 16,29 a 45,43%. A macaúba tem despertado interesse socioeconômico por sua alta produtividade em óleo em média 4.500 litros de óleo por ha/ano, Roscoe, Richetti & Maranhão, (2007), além de inúmeros outros produtos primários e potencialmente obtidos em

biorrefinarias. Destaca-se o endocarpo como biomassa para geração de energia e carvão ativado. Além do uso alimentício, o óleo pode ser empregado na indústria de fármacos, cosméticos, lubrificantes, resinas entre outros (Silva, 2008).

O aproveitamento desta palmeira já está inserido em muitas comunidades tradicionais como componente do desenvolvimento local. Pode-se citar a comunidade de Antônio Maria Coelho no município de Corumbá/MS, onde se produz farinha da polpa comercializada diretamente ou utilizada na fabricação de sorvetes e produtos de panificação.

Para os animais, a macaúba pode representar fonte de alimento. Bovinos consomem tanto folhas como frutos. A fauna silvestre ao utilizar os frutos contribui para a dispersão das sementes (Pott & Pott, 1994; Teles, 2009).

A amêndoa contém 17,6% de proteína e 51,7% de óleo com elevada saturação, portanto, com alto valor agregado (Hiane, Baldasso, Marangoni & Macedo, 2006). Este óleo tem inúmeras aplicações, desde o setor alimentício até o de biocombustível para aviação.

As tortas, coproduto da extração do óleo da polpa e amêndoa, apresentam elevada produção por área e podem ser componentes de rações animais (Bhering, 2012; Boas, Carneiro, Vital, Carvalho & Martins, 2010) ou transformados em ingredientes para nutrição humana.

De acordo com estimativas, essa oleaginosa pode produzir 4.500 litros de óleo por ha/ano (Roscoe, Richetti & Maranhão, 2007). Culturas oleaginosas anuais apresentam produção bastante inferior. A soja rende 420 litros, o girassol 890 litros e até mesmo a mamona 1320 litros de óleo por hectare/ano (César, 2003). A cultura de macaúba desponta com o seu alto potencial produtivo, podendo suprir a necessidade e demanda de óleos vegetais e proporcionando vantagens econômicas e sociais (Gontijo, Arantes, Neto & Fraga, 2008).

Do fruto de macaúba são extraídos dois tipos de óleos: da polpa e da amêndoa, com características químicas diferentes e economicamente importantes.

O óleo de polpa da macaúba apresenta coloração alaranjada devido à presença de carotenoides (Figura 3A), sendo um óleo do tipo oleico/palmítico composto majoritariamente por ácido oleico. Este óleo vem sendo chamado popularmente de azeite do cerrado e suas características assemelham-se ao azeite de oliva (Quadro 9) (Potencialidades, 2011).

O óleo da amêndoa apresenta coloração clara (Figura 3B), com alto teor de ácido graxos saturados, predominando ácido láurico, do tipo láurico/oleico.

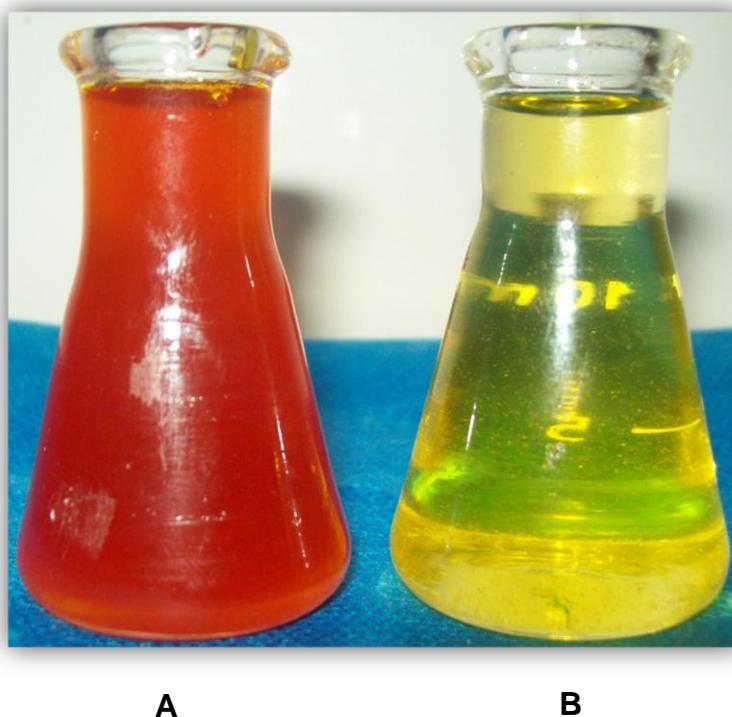


Figura 3. Óleo bruto da polpa do fruto de macaúba(A). Óleo bruto da amêndoa do fruto de macaúba(B).

Fonte: Acervo Pessoal.

Os perfis de ácidos graxos presentes na polpa e na amêndoa de macaúba estão apresentados no Quadro 1. Estas características de composição dos ácidos graxos determinam a aplicação dos óleos (Hiane, Ramos Filho, Ramos & Macedo, 2005).

Quadro 1. Perfil dos ácidos graxos presentes no óleo da polpa e amêndoa de macaúba.

Ácido graxo	* (%) na polpa	** (%) na amêndoa
Caprílico C8:0	0,45	6,2
Cáprico C 10:0	0,27	5,3
Láurico C 12:0	1,97	43,6
Mirístico C 14:0	0,45	8,5
Palmítico C 16:0	15,96	5,3
Palmitoleico C 16:1	1,01	-
Esteárico C 18:0	5,92	2,4
Oleico C 18:1(ω 9)	65,87	25,5
Linoleico C 18:2(ω 6)	5,10	3,3
Linolênico C 18:3(ω 3)	2,52	-
Araquídico C 20:0	0,50	-

Fonte: *Adaptado de Hiane et al., (2005); ** adaptado de Cetec (1983).

A macaúba está despontando como uma das principais fontes oleaginosas com potencial para a indústria de biodiesel, devido a sua alta produtividade e adaptabilidade a condições edafoclimáticas, o que permite cultivo racional em quase todo o território nacional. Também vem ganhando destaque devido ao aumento do consumo por óleos comestíveis com alto conteúdo em ácido oleico. Estudos indicam que altas concentrações de ácido oleico (monoinsaturado) reduzem lipoproteínas de baixa densidade (LDL), conhecido como “mau” colesterol, e elevam os níveis de lipoproteínas de alta densidade (HDL), “bom” colesterol (Lin & Huey, 2009; Huang & Sumpio, 2008).

O ácido oleico vem sendo incorporado, através de modificações genéticas, a outros óleos que naturalmente possuem baixa concentração desse ácido graxo, a fim de oferecer propriedades benéficas à saúde e aumentar a estabilidade oxidativa do produto (Lin & Huey, 2009; Huang & Sumpio, 2008).

Diversas fases compreendem a cadeia produtiva da macaúba e a forma de execução de cada uma é determinante na qualidade final dos óleos produzidos. Devem-se ser consideradas desde a etapa de produção a campo até o processamento final dos óleos. Para que a macaúba possa se estabelecer de fato como uma fonte oleaginosa significativa para o Brasil, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para todos os elos envolvidos nesta cadeia.

2.2. DEMANDA DE ÓLEO

A gordura animal predominou como principal fonte de óleo para consumo humano até a década de 60. Paralelamente, no setor das indústrias de alimentos o abastecimento do óleo vegetal era garantido a partir do caroço de algodão e do amendoim. Já nas indústrias químicas a fonte oleaginosa era a mamona. A oferta de óleo vegetal foi ampliada com a expansão do cultivo da palma e da soja no mundo. No caso da soja, a produção foi voltada para garantir o abastecimento de farelo proteico na criação de frangos e suínos (Osaka & Batalha, 2008).

No Brasil, desde 1972, é feito um levantamento anual sobre a safra de grãos. Em 1972, foram 30 milhões de toneladas. Em 2003, a produção bateu-se o recorde nacional, foram 123,6 milhões de toneladas sendo que 52 milhões de toneladas corresponde à soja. Um novo recorde foi atingido no ano de 2007, apresentando uma produção de 133 milhões de toneladas. Em 2008, houve um aumento de 2,1% na safra rendendo 135,7 milhões de toneladas e 45% desta produção corresponde à soja (61 milhões de toneladas). No ano de 2011, chegou-se a 160 milhões de toneladas sendo que a soja foi responsável por 66,3 milhões. No histórico da evolução do Brasil como grande potencia agropecuária, o volume de grãos cresce e o de hectares permanece estável. O Brasil está produzindo cada vez mais, sem expansão da área cultivada (Beckstein, 2008; G1-Globo 2012). Parte deste crescimento se deve a cultura da soja, que apresenta grande participação na safra de grãos no Brasil.

O destino e uso da soja produzida no Brasil se distribuem em: 44% da produção total são destinados à exportação dos grãos, 49% dos grãos são processados (79% de farelo e 21% óleo vegetal) e outros 7% são destinados ao estoque (Aprosoja, 2013).

Conforme estimativas a produção brasileira para a soja, a safra 2012/2013 está em torno de 81 milhões de toneladas, com exportações de 37,60 milhões de toneladas e estoques finais de 16,15 milhões de toneladas (USDA, 2013). Existe uma alternância do posto de principal produtor mundial deste grão com os Estados Unidos, onde são previstas 80 milhões de toneladas na safra 2012/2013. Se a expectativa se confirmar, a produção brasileira da oleaginosa atingirá um recorde e o Brasil assumirá a liderança global no mercado de soja, confirmando-se como o maior produtor e principal exportador mundial desta oleaginosa (Bozza, 2013; USDA, 2013).

Este aumento na produção nacional de grãos ocorreu devido ao elevado preço dos grãos no mercado internacional e a crescente demanda das oleaginosas, que é responsável direta pelo ascendente cultivo de grãos (Beckstein, 2008).

Além do setor alimentício, o consumo de óleo vegetal no Brasil tem se intensificado com políticas públicas voltadas para inserção de biocombustíveis na matriz energética. O Governo Federal brasileiro tem incentivado o aproveitamento dos óleos vegetais como fonte de energia renovável através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), criado por Decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005.

O órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP), determinou que no período de 2005 a 2007, o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa, misturada ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel, formando o chamado combustível B2. Sua adição ao óleo diesel nesta proporção passou a ser obrigatória em janeiro de 2008.

Contudo, a Resolução 02/2008 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), tornou obrigatório o uso do combustível B3, ou seja, com a adição de 3% de biodiesel ao diesel, a partir de 1º de julho de 2008 (CNPE, 2008).

Conforme Resolução nº 6/2009 (CNPE), desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado no Brasil contém obrigatoriamente 5% de biodiesel (ANP, 2013).

No cenário mundial, a produção de óleos vegetais concentra-se em oito espécies, (Figura 4).

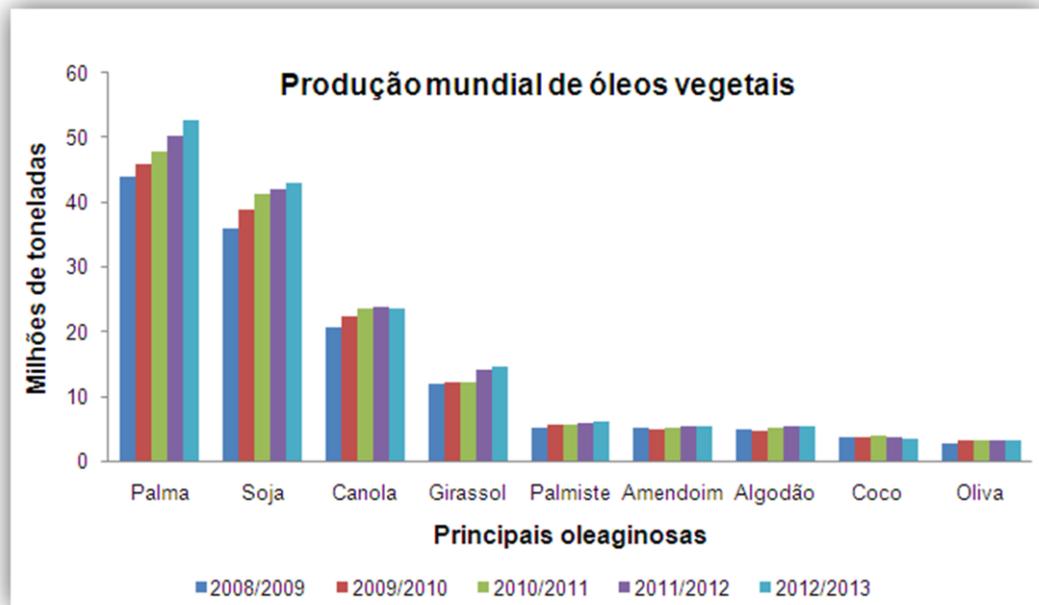


Figura 4. Produção mundial de óleos vegetais.

Fonte: Elaborada pela autora com base em USDA (2012a).

Sendo a palma, soja e canola, as três principais oleaginosas responsáveis pela produção e comercialização mundial de óleos vegetais as quais respondem por 77% do consumo (Figura 4). O óleo de palma é o mais consumido, correspondendo a 33%. A produção deste óleo está concentrada na Malásia e na Indonésia, que juntas ofertam 88% da produção mundial. O óleo de soja é o segundo mais consumido ao representar 28%, sendo os Estados Unidos, o líder na produção do grão, seguidos pelo Brasil e Argentina. O uso do óleo de canola corresponde a 16% do total mundial e a União Européia é a principal ofertante, seguida pela China e Canadá (Figura 5), (USDA, 2012b).

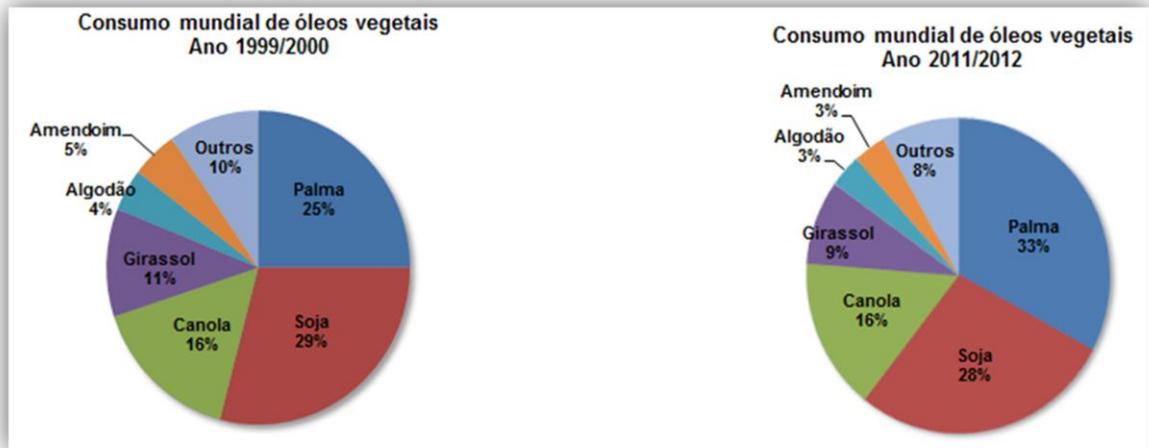


Figura 5. Consumo mundial de óleos vegetais para fins alimentícios.

Fonte: Elaborada pela autora com base em USDA (2012b).

A perspectiva de produção mundial de óleos vegetais para o ano 2012/13 está ao redor de 156,69 milhões de toneladas, apresentando um aumento de 3,6% em relação à safra atual que é de 155,66 milhões de toneladas para 2011/2012 (Quadro 2). O consumo, por sua vez, deve crescer 4,9% e atingir 155,64 milhões de toneladas (USDA, 2013).

Quadro 2. Produção de óleos vegetais* nos principais países produtores (milhões de toneladas).

País	2008/2009	2009/2010	2010/2011	2011/2012	Dez 2012/2013
Indonésia	23,69	25,59	27,27	29,89	32,22
China	16,11	17,88	19,02	20,98	21,29
Malásia	19,43	19,94	20,38	20,28	20,79
União Européia	15,48	16,71	16,63	16,79	16,02
USA	9,67	10,07	9,78	10,07	9,62
Argentina	7,35	7,69	8,79	8,34	8,81
Brasil	6,78	7,14	7,78	7,92	7,83
Outros	35,28	35,84	38,15	41,29	40,13
Produção total	133,78	140,85	147,81	155,66	156,69

* (palma, soja, canola, girassol, algodão, amendoim, oliva, palmiste, coco).

Fonte: Elaborada pela autora com base em USDA (2013)

2.3 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, apolares e insolúveis em água (hidrofóbicas), porém, solúveis em solventes orgânicos como hexano, éter, clorofórmio e metanol. São formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis (Figura 6), produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (Nelson & Cox, 2011).

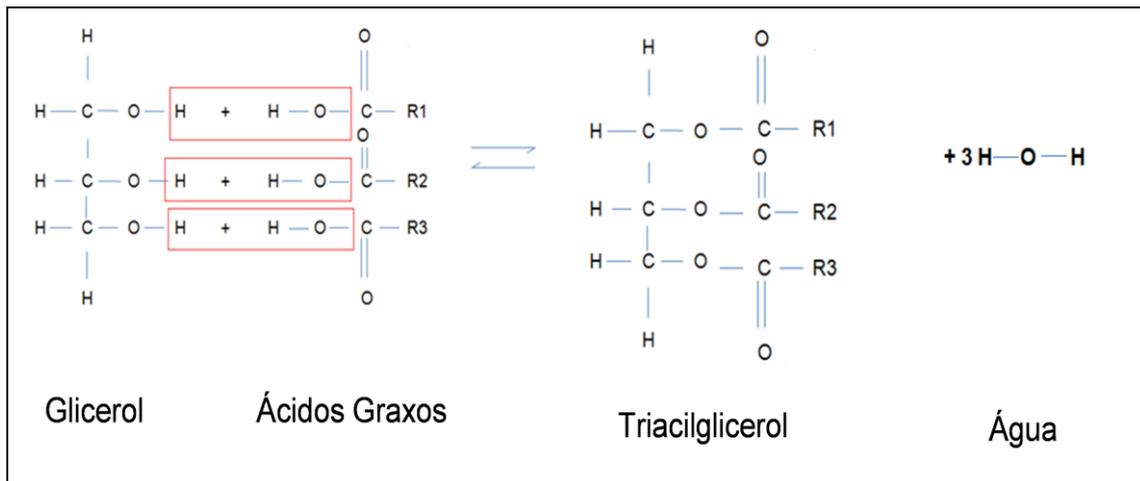


Figura 6. Reação de esterificação (Formação do triacilglicerol).

Fonte: Elaborada pela autora.

Óleos e gorduras em sua forma natural consistem em misturas de triacilgliceróis com traços de mono e diglicerídeos (Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Os triacilgliceróis diferem-se de acordo com a identidade e a posição dos seus três resíduos de ácido graxo. Quando possuem o mesmo ácido graxo nas três posições são chamados de triacilgliceróis simples e sua nomenclatura é derivada do ácido graxo que o contém. Alguns exemplos de triacilgliceróis simples: tripalmitina possui três ácidos graxos palmítico (C16:0), tristearina 3 ácidos graxos esteárico (C18:0) e trioleína 3 ácidos graxos oleico (C18:1) (Voet, Voet & Pratt, 2002). A maioria dos triacilgliceróis de ocorrência natural é mista, pois contém dois ou três tipos diferentes de resíduos de ácidos graxos, e sua nomenclatura é realizada especificando o nome e a posição de cada ácido graxo (Nelson & Cox, 2011) (Figura 7).

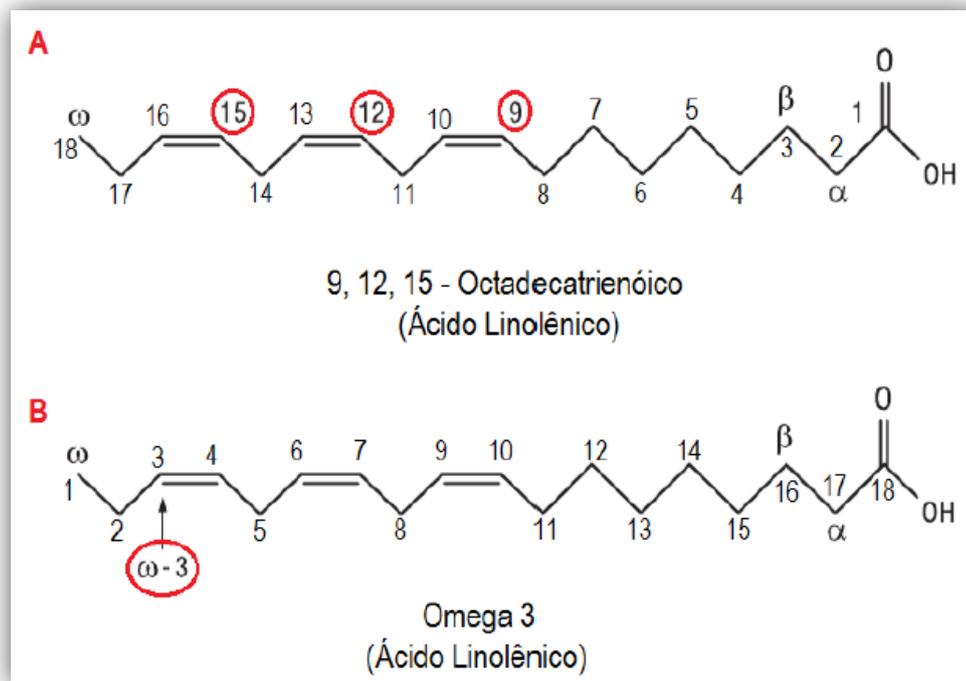


Figura 7. Nomenclatura oficial da IUPAC (A); Nomenclatura Ômega (B)
Fonte: Adaptado de Souto & Duarte (2006)

A nomenclatura sistemática da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1979) baseia-se na especificação da posição das duplas ligações, que são numeradas a partir do ácido carboxílico, antes do nome do ácido graxo. Outra nomenclatura muito utilizada é a ômega (ω), onde o átomo de carbono adjacente ao carbono carboxílico é designado α , e os carbonos seguintes são nomeados β , γ , δ , etc. O átomo de carbono mais distante do carbono carboxílico é chamado de carbono ω e, a partir dele, as duplas ligações são numeradas. A nomenclatura é expressa pelo número da dupla ligação mais próxima ao carbono ω , que precede o nome do ácido graxo (Figura 7 e Quadro 3) (Motta, 2012).

Quadro 3. Nomenclatura dos ácidos graxos.

Símbolo	Nome IUPAC	Nome comum	Fórmula estrutural
C 4:0	Butanóico	Butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
C 6:0	Hexanóico	Capróico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
C 8:0	Octanóico	Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
C 10:0	Decanóico	Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
C 12:0	Dodecanóico	Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
C 14:0	Tetradecanóico	Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
C 16:0	Hexadecanico	Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
C 16:1	9-hexadecenóico	Palmitoleico ($\omega 7$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C 18:0	Octadecanóico	Estearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
C 18:1	9- <i>cis</i> octaecenóico	Oléico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C 18:2	9,12 – Octadecadienóico	Linoleico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C 18:3	9,12,15 – Octadecatrienóico	Linolênico ($\omega 3$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C 20:0	Eicosanóico	Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
C 20:4	5,8,11,14 - Eicosatetraenóico	Araquidônico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
C 20:5	5,8,11,14,17- Eicosapentaenoico	EPA ($\omega 3$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
C 22:0	Docosanóico	Behênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
C 22:1	13-Docosenoico	Erúcico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
C 22:5	7,10,13,16,19- Docosapentaenoico	($\omega 3$)	
C 22:6	4,7,10,13,16,19- Docosahexaenoico	Cervônico ($\omega 6$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$
C 24:0	Tetracosanóico	Lignocérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
C 24:1	15-tetracosenóico	Nervônico ($\omega 9$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Fonte: Adaptado de Voet, Voet & Pratt (2002); Fennema (2000); Belitz & Grosch (1997); Moretto & Fett (1998).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro ligações duplas (insaturações) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente. As gorduras devido a sua constituição em ácidos graxos saturados são sólidas à temperatura ambiente (Moretto, Fett & Gonzaga, 2002).

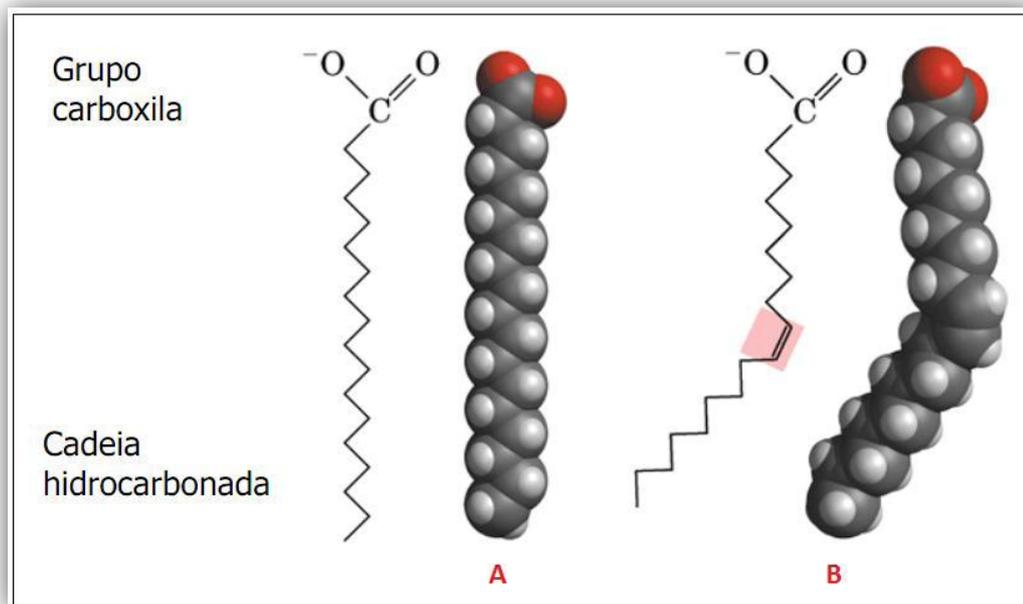


Figura 8. Ácido graxo saturado (C18:0) (A); Ácido graxo insaturado (C18:1) (B).

Fonte: (Nelson & Cox, 2011).

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila insaturados e saturados presentes nos triacilgliceróis, sendo que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis (Figura 8) (Moretto & Fett, 1998).

A resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (Brasil, 1989).

O ponto de fusão determina a temperatura de transição do estado sólido para o estado líquido. Esta propriedade física constitui-se num importante parâmetro para a aplicação industrial de óleos e gorduras. A temperatura de fusão dos óleos e gorduras é determinada pelos seus componentes em ácidos graxos (tamanho da

cadeia carbônica) e pela presença e número de insaturações (Quadro 4) (Moretto & Fett, 1998).

Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (Fennema, 2000). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (Geise, 1996; Faria, Leles & Inashiro, 2002).

Quadro 4. Composição de ácidos graxos e ponto de fusão de óleos e gorduras.

Óleo/ gordura	Ponto de fusão (°C)	% Ác. graxos saturados				% Ác. graxos insaturados		
		C12:0 Láurico	C14:0 Mirístico	C16:0 Palmítico	C18:0 Esteárico	C18:1 Oleico	C18:2 Linoleico	C18:3 Linolênico
Toucinho	32	2	11	29	9	27	4	-
Manteiga	30	-	1	28	12	48	6	-
Milho	20	-	1	10	3	50	34	-
Algodão	-1	-	1	23	1	23	48	-
Oliva	-6	-	-	7	2	84	5	-
Girassol	-15	-	-	3	3	19	70	3
Soja	-16	-	-	10	2	29	51	7
Palma	39,8	0,2	1,1	44	4,5	39,2	10,1	0,4

Fonte: Adaptado de Chaves & Mello-Farias (2008).

Os óleos vegetais e gorduras do ponto de vista nutricional apresentam importantes propriedades com capacidade de produzir efeitos metabólicos e/ou fisiológicos úteis na manutenção da boa saúde. Os óleos e gorduras além de sua função nutricional em fornecer calorias, contribuem para uma melhor qualidade sensorial dos alimentos (sabor, crocância e textura), funcionam como transportadores para as vitaminas lipossolúveis: A, D, E e K, sendo também fontes de ácidos graxos essenciais, tais como o ácido linoleico, linolênico e araquidônico (Castro, Mendes & Santos, 2004; Fuentes et al., 2010).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes, substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: a) glicerídeos e b) não-glicerídeos.

a) Glicerídeos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras (Moretto, Fett & Gonzaga, 2002). Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis à termoxidação (Giese, 1996).

b) Não-glicerídeos: em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos (Moretto & Fett, 1998). Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% desta fração e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (Moretto, Fett & Gonzaga, 2002).

Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatados (lecitinas, cefalinas, fosfatidilinositol); fitosteróis (beta-sitosterol, campesterol e o estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos incolores (esqualeno); carotenoides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (Faria, Leles & Inashiro, 2002; Moretto & Fett, 1998).

2.4. ÓLEOS VEGETAIS

Os lipídios são macromoléculas e formam, juntamente com as proteínas e carboidratos, o grupo de compostos mais importantes e encontrados na natureza, tanto nos animais como nos vegetais. Estão envolvidos em diversas funções biológicas e presentes nas células, especialmente nas membranas (Bobbio & Bobbio, 2003).

Nos vegetais, os lipídios representam uma reserva de energia, uma vez que os ácidos graxos, por serem moléculas orgânicas consideravelmente menores do que os carboidratos possuem maior potencial de liberação de energia em sua oxidação, ou seja, 38,9 kJ/g (lipídios) e 17,2 kJ/g (carboidratos) (Motta, 2009).

Os lipídios ocorrem com maior frequência nas sementes, frutos e folhas. Muitas espécies vegetais acumulam óleo nas sementes para atuar como reserva de energia durante a germinação (Somerville, Browse, Jaworski & Ohlogge, 2000). Outros compostos lipídicos encontrados nas sementes podem ser esteróis, fosfolipídeos, glicolipídeos e tocoferóis (Mayer & Palijakoff-Mayber, 1975).

Algumas das principais fontes oleaginosas e seus respectivos conteúdos de óleo são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5. Teor de óleo em espécies vegetais.

Fonte oleaginosa	Conteúdo de óleo (% em base úmida)
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Palma (mesocarpo de dendê)	45-50
Palmiste (amêndoa de dendê)	45-50
Amendoim	45-50
Canola	40-45
Girassol	34-45
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: Moretto & Fett (1998).

No óleo bruto, os triacilgliceróis representam 95-97%, enquanto que o óleo refinado pode conter mais de 99%. As demais substâncias presentes são denominadas componentes menores. A chamada fração insaponificável corresponde ao material constituído principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, álcoois graxos, tocoferóis, carotenoides, clorofilas, entre outros; que são extraíveis com solvente orgânico após saponificação (Gunstone, 2005).

Nos óleos vegetais, os ácidos graxos mais comuns dentre os saturados são: láurico (C12:0), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). Dentre os insaturados são: oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (Scrimgeour, 2005).

2.5. CAROTENOIDES

Os carotenoides são compostos hidrofóbicos, solúveis em solventes como acetona, álcool, éter e clorofórmio e com estrutura de tetraterpenóides de 40 átomos de carbono. Possuem ampla distribuição na natureza, com diversas estruturas químicas e atividades biológicas. Conferem coloração de amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas, hortaliças, gema de ovo, crustáceos e alguns peixes. São também substâncias bioativas, com efeitos benéficos a saúde. Alguns deles apresentam atividade pro-vitáminica A (Rodríguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008).

Em decorrência da presença das insaturações, os carotenoides são sensíveis à luz, temperatura, acidez, bem como reações de oxidação (Rodríguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008). Mais de 650 diferentes carotenoides naturais já foram isolados e caracterizados, sem considerar os isômeros *trans* e *cis* (Kull & Pfander, 1995). Desses, cerca de cem carotenoides têm sido relatados em alimentos (Rodríguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008).

O papel dos carotenoides na saúde humana está relacionado com a atividade pró-vitáminica A e antioxidante. Funcionam como reguladores de resposta do sistema imune e redução do risco de doenças degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular (Rodríguez-Amaya, 2002; Rodríguez-Amaya & Kimura, 2004).

A coloração laranja da polpa de macaúba é devido a elevadas concentrações de carotenoides, sendo que o β -caroteno corresponde a 82% da composição total (Rodriguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008). Outros carotenoides também são encontrados em menor quantidade como o γ -caroteno, β -criptoxantina e cislicopeno (Ramos et al., 2007).

O óleo bruto da polpa de macaúba apresenta alta concentração de carotenoides que funcionam como antioxidante natural, capaz de reduzir a velocidade das reações de oxidação lipídica. Esta funcionalidade é importante para manter a estabilidade oxidativa do óleo durante o armazenamento (Pianovski et al., 2008).

O β -caroteno é excelente fonte de provitamina A quando consumido *in natura* na forma de azeite (Rodriguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008). Entretanto, no óleo refinado, estes pigmentos são eliminados devido à exigência do mercado por óleos com baixa pigmentação (Trujillo-Quijano, 1997).

2.6. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A extração é o processo que retira o óleo da matéria prima utilizada (polpa, grãos ou amêndoas) para a obtenção do óleo bruto, o farelo ou torta resultante da extração são considerados coproduto.

Os métodos comumente empregados na extração de óleos são: extração por solvente, prensagem mecânica, ou a combinação desses dois processos, chamado de misto (Moretto & Fett, 1998).

2.6.1. EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

Nos processos mais modernos das grandes indústrias, a extração de óleo é realizada diretamente por solvente orgânico, com exceção do óleo de Palma, onde a extração e o processo de refino é todo físico.

O uso do solvente no processo de extração de óleos vegetais pelas grandes indústrias oleíferas está na eficiência do solvente em reduzir o conteúdo de óleo da matéria prima utilizada, permanecendo no farelo, co-produto da extração, uma

mínima quantidade de óleo, em média 0,5 a 0,6% (Custódio, 2003; Moretto & Fett, 1998).

Vários solventes já foram testados para a extração de óleos. Porém, o solvente mais utilizado pelas indústrias é o hexano, que é um derivado do petróleo e tem como desvantagens, o fato de ser obtido de fonte não renovável além de ser tóxico e altamente inflamável (Guarienti, Pinheiro, Godoy, Evangelista & Lobato, 2012; Osha, 2011).

Do ponto de vista econômico, o uso do hexano impacta significativamente os custos da extração e potencialmente pode ser prejudicial para o meio ambiente (Paraíso, Andrade & Zemp, 2003). Para cada tonelada de grão processado, cerca de 2 a 3 litros de hexano são perdidos para o meio ambiente (Freitas & Lago, 2007; EPA, 2000).

Nas últimas décadas, os órgãos governamentais ampliaram as restrições para uso de solventes derivados de petróleo. Com conseqüente aumento dos custos operacionais das indústrias de óleos vegetais, uma vez que se tornaram obrigadas a atingir os limites desejados de emissão de gases do efeito estufa (Nascimento, Couri & Freitas, 2008; Freitas & Lago, 2007).

2.6.2. EXTRAÇÃO MECÂNICA

A extração mecânica é o método mais antigo de extração de óleo, que consiste na aplicação de pressão através do uso de prensas. O processo mecânico é simples, de fácil manuseio, sendo facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas e podendo ser instalado em indústrias de pequeno e grande porte, bem como em propriedades rurais.

O processo mecânico não agride o meio ambiente, pois não utiliza produtos químicos e o co-produto da extração mecânica (torta) pode ser usado como adubo ou ração animal (Singh & Bargale, 2000).

Entretanto a eficiência do processo mecânico na extração de óleo é inferior ao processo por solvente orgânico. A torta co-produto da extração mecânica, pode conter em média de 8 a 14 % de óleo (Singh & Bargale, 2000). Enquanto que o residual da extração por solvente contém em média 0,5 a 0,6 % (Custódio, 2003; Moretto & Fett, 1998).

2.6.2.1. Prensas Hidráulicas

Prensas hidráulicas são constituídas por um pistão, acionado hidráulicamente, que comprime o material contido em um cesto provido de orifícios para saída do líquido prensado, em ciclos de tempo e pressões definidas (Ritnner, 1995).

Com o advento da tecnologia as prensas hidráulicas estão sendo substituído por prensas mecânicas contínuas que se apresentam mais eficientes na extração do óleo, com funcionamento simples, baixo custo de aquisição e manutenção, sendo recomendadas para pequenas cooperativas

2.6.2.2. Prensagem Contínua ou Expeller

As prensas de parafuso contínuas ou *expellers* foram usadas até o advento da extração por solvente (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

O termo *expeller* é um nome registrado para as prensas de parafuso contínuas patenteadas por Anderson Expeller em 1903, porém se popularizou e se tornou nome genérico adotado para todas as prensas contínuas de parafuso (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

As principais partes da prensa são: o alimentador e a gaiola horizontal formada por barras de aço colocadas uma ao lado da outra que são mantidas nessa posição por anéis de aço. O espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e, ao mesmo tempo, agir como filtro para as partículas do resíduo de prensagem (torta). Dentro da gaiola, gira-se um parafuso em helicóide que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo, e um redutor de velocidade da saída da torta que regula a pressão interna e, conseqüentemente, a eficiência da prensagem (Figura 9) (Moretto & Fett, 1998).

O processo apresenta algumas vantagens: baixo custo inicial de instalação; podendo ser utilizadas em operações de extrações com diferentes capacidades instaladas. Além destas dispensa o uso de solvente e o óleo bruto obtido pode ser consumido *in natura* sem passar pelo refino (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

O rendimento em óleo é dependente dos parâmetros construtivos da prensa, como dimensionamento do eixo sem fim e da gaiola, pressão aplicada sobre a massa de grãos e também pelo preparo prévio da matéria-prima a ser processada, como temperatura de prensagem e umidade da amostra (Wiesenborn, Doddapaneni, Tostenson & kangas, 2001).

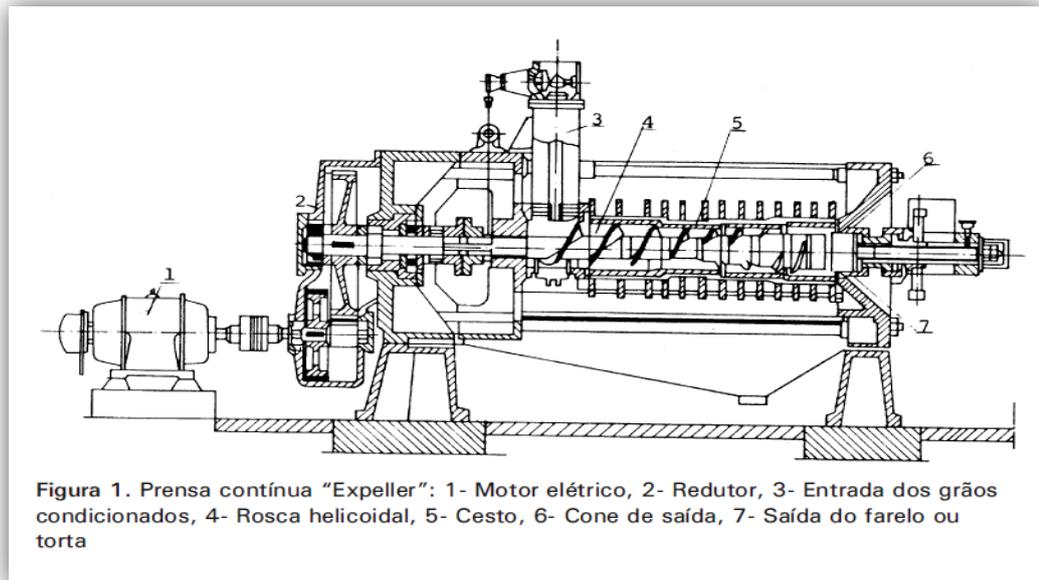


Figura 9. Prensa contínua "Expeller".

Fonte: Moretto & Fett (1998).

2.6.3. EXTRAÇÃO MISTA

O processo denominado extração mista se refere à combinação do sistema de prensagem com o sistema de extração por solvente.

Nas plantas de indústrias esmagadoras mais antigas, o óleo é parcialmente extraído por meio mecânico de pressão em prensas contínuas ou “expellers”, seguido de uma extração com solvente orgânico. A torta que deixa a prensa é submetida à ação do solvente orgânico, que dissolve o óleo residual da torta, deixando-a praticamente sem óleo. O solvente é recuperado e o óleo separado do solvente é misturado ao óleo bruto que foi retirado na prensagem (Gontijo & Roessing, 2001).

2.7. REFINO DE ÓLEOS

A cadeia agroindustrial de oleaginosas abrange um conjunto de mercados, dos quais os mais importantes são: produção e comércio de grãos; produção de óleos vegetais (óleo bruto e refinado) e produção de rações (Castro, 1993).

Embora exista o consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite de dendê e outros tipos de óleos sem processo de refinação, a maior parte da produção de óleos brutos é destinada ao refino, visando atender às especificações requeridas pelo mercado consumidor e órgãos regulamentadores.

O óleo bruto possui uma acidez naturalmente mais elevada e esta é diminuída durante o processo de refino para o limite de 0,2%. O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Mapa, 2006), determina este limite máximo para os óleos refinados de algodão, canola, girassol, milho e soja. Entretanto, não é vantajoso iniciar o processo de refino com um óleo altamente ácido. Isto, porque uma das etapas do refino é a remoção dos ácidos graxos livres e quanto maior for a acidez inicial, menor será o rendimento no processo de refino (Oetterer, Regitano-d’Arce & Spoto, 2006; Paucar-Menacho, Silva, Sant’ana & Gonçalves, 2007).

Os óleos brutos obtidos por prensagem ou solvente, apresentam quantidades variáveis de substâncias não glicerídicas. Na maioria dos óleos vegetais brutos, há uma quantidade significativa de substâncias de naturezas diversas, tais como: ácidos graxos livres, fosfolipídeos, tocoferóis, fragmentos de proteínas, pigmentos,

esteróis, ceras, vitaminas e materiais resinosos e mucilaginosos (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Estas substâncias são denominadas “substâncias acompanhantes” e para fins didáticos podem ser classificadas em: a) que afetam a cor, como os carotenoides, clorofila (soja, canola e oliva), gossipol (algodão); b) que afetam a estabilidade, como tocoferóis, substâncias fenólicas como gossipol, sesamol (gergelim); c) que afetam o aroma e o sabor, como aldeídos, cetonas, lactonas e derivados (por oxidação) de ácidos graxos, d) inertes, como os esteróis, álcoois graxos e hidrocarbonetos; e e) arrastadas mecanicamente, como gomas e mucilagens, resinas, proteínas e ceras (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Óleos vegetais bruto são tradicionalmente refinados por processos físicos ou químicos. O objetivo da refinação é eliminar completamente ou parcialmente substâncias que afetam a cor, estabilidade, aroma e o sabor do óleo (Medina-Juarez et al., 2000).

Segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Mapa, 2006), óleo vegetal comestível é definido como o produto alimentício constituído principalmente por triglicerídeos de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal, refinada mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Poderão conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfatídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo vegetal.

2.8. ETAPAS DO REFINO

As principais etapas do refino são: degomagem, neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização (Moretto & Fett, 1998).

2.8.1. DEGOMAGEM

A degomagem é a primeira etapa do processo de refino do óleo bruto e tem por finalidade a remoção dos fosfolipídeos ou fosfatídeos (gomas e lecitinas), açúcares, resinas, fragmentos de proteínas, insolúveis em óleo e solúveis em água (Erickson, 1995; Dumont & Narine, 2007; Moretto & Fett, 1998).

As principais razões que levam a degomagem do óleo bruto são (ASA, 2013, Erickson, 1995; Dumont & Narine, 2007):

- Produção de lecitina, coproduto com alto valor comercial.
- Produção de óleo degomado para suportar o tempo de armazenamento ou transporte até a unidade refinadora, uma vez que muitas indústrias não refinam o óleo somente fazem a extração.
- Preparo do óleo para a neutralização ou para o refino físico.

Existem dois tipos de fosfolipídeos segundo sua natureza:

- Hidratáveis (HP): representam 90% dos fosfolipídeos; e são prontamente removidos pela adição de água.
- Não hidratáveis (NPH): (sais de Ca, Mg e Fe) não são afetados pela água e tendem a ser mais lipossolúveis e causam problemas de coloração marrom irreversível (Erickson, 1995; Dumont & Narine, 2007).

2.8.1.1. DEGOMAGEM COM ÁGUA

O processo de degomagem se baseia na afinidade dos fosfolipídeos pela água. Quando em contato com a água, as moléculas de fosfolipídeos formam micelas, onde as partes polares hidrofílicas distribuem-se nas extremidades, enquanto que as partes hidrofóbicas ficam no interior da micela, tornando-os solúveis no meio aquoso e podendo ser removidos na centrifugação.

Este método consiste na adição de 1-3% de água ao óleo aquecido a 60-70°C e agitação durante 20-30 minutos (Moretto & Fett, 1998). As gomas, assim obtidas, contêm cerca de 50% de umidade e são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mmHg absoluto) à temperatura de 70-80°C. O produto comercial, denominado de lecitina, consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatídil-inositol), 38% de óleo e 2% de umidade (Moretto & Fett, 1998).

2.8.1.2. DEGOMAGEM ÁCIDA

Os fosfatídeos não hidratáveis na presença da água poderão ser removidos do óleo bruto, com a adição de ácido fosfórico concentrado a 85% numa proporção de 0,1% a 0,4%. Os fosfatídeos não hidratáveis apresentam características mais apolares à adição do ácido fosfórico, auxilia na hidratação destes fosfatídeos que não foram removidos no processo simplificado da degomagem. Enquanto a degomagem com água remove aproximadamente de 70% a 80% dos fosfatídeos presentes no óleo bruto, o tratamento com ácido fosfórico permite a remoção de 90% (ASA, 2013).

2.8.2. NEUTRALIZAÇÃO

Uma das características físico-químicas de extrema importância em óleos é a acidez. A Agência nacional de vigilância sanitária (Anvisa, 1999), determina o índice de acidez em ácido oleico, que para óleo bruto o índice máximo permitido é 5% e para óleos refinados 0,3%. Já o Ministério da agricultura pecuária e abastecimento expressa esse índice em mgKOH/g, e o valor para óleos refinado é de no máximo 0,2 mgKOH/g (Mapa, 2006).

Quando o óleo atinge o limite superior tolerado, deixa de ser utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e oleoquímicas, ou perde seu valor no mercado, sendo direcionado para indústrias de sabões.

Quando utilizado para produção de biodiesel, é fundamental um baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses podem reagir com o catalisador alcalino no processo de transesterificação, provocando a saponificação e diminuindo a eficiência do processo (Kusdiana & Saka, 2001).

Na indústria alimentícia e farmacêutica, a elevada acidez compromete o processamento e a qualidade final do óleo, uma vez que provoca profunda modificação da fração lipídica, proporcionando alterações sensoriais (Gómez-Pinõl & Boronat, 1989).

Alguns fatores podem favorecer a hidrólise dos triacilgliceróis que resultam em ácidos graxos livres e glicerol. Conseqüentemente, ocorre aumento da acidez, o que

leva à deterioração da qualidade, implicando em menor tempo de armazenamento e dificuldades no processo de extração (Hui, 1996).

A neutralização é a segunda etapa do processo de refino. Consiste em neutralizar os ácidos graxos livres com um álcali, de forma a reduzir o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto (Hui, 1996). O esquema abaixo mostra o processo de neutralização dos ácidos graxos livres com álcali (Hidróxido de sódio).



A soda cáustica diluída é a mais utilizada para o processo de neutralização. A concentração da diluição é dada em graus Baumé e varia de 10 a 24 °Bé. Esta escala foi criada pelo farmacêutico francês Antoine Baumé em 1768 para medição de densidade de líquidos. A concentração depende: do tipo de óleo, da acidez, cor inicial e processo empregado. A soda deve ser adicionada mediante concentração calculada adequadamente para que o óleo neutro não seja saponificado (Lopes, 2008).

A seguir, serão apresentados dois dos principais métodos de neutralização: processo descontínuo e processo contínuo (Moretto & Fett, 1998).

2.8.2.1. PROCESSO DESCONTÍNUO

O óleo é colocado em um tanque provido de agitação mecânica, que possui um distribuidor em forma de chuveiro para adicionar a solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) (Moretto & Fett, 1998).

Em óleos com baixa acidez, a solução aquosa de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo aquecido a 90-95°C, sem agitação. Quando se usa uma solução alcalina mais concentrada, deve-se adicionar ao óleo em temperatura ambiente com intensa agitação, facilitando o contato entre as duas fases. Após 15-30 minutos, a mistura é aquecida a uma temperatura de 50-70°C. Reduz-se, então, a agitação para quebrar a emulsão. A mistura permanece em repouso por aproximadamente 2h, tempo necessário para a decantação da borra (sabões), que é removida por uma válvula no fundo do equipamento (Moretto & Fett, 1998).

Após a retirada da borra, o óleo é lavado 3 a 4 vezes com água na proporção de 10-20% do volume total. A água entra no tanque a 80°C e é removida também por decantação (Moretto & Fett, 1998).

A neutralização descontínua vem sendo pouco utilizada pelas grandes indústrias devido à lentidão do processo.

2.8.2.2. PROCESSO CONTÍNUO

As indústrias utilizam este método contínuo para neutralização de óleos, pois permite economia de tempo e menos perdas de óleo (Moretto & Fett, 1998).

Neste processo, os ácidos graxos livres são convertidos em sabões sódicos por reação com soda cáustica. Primeiro, o óleo degomado é conduzido a um desaerador para a eliminação de bolhas de ar, e, em seguida, para um pré-tratamento (trocador de calor) para a elevação de temperatura (Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Para os óleos mais ácidos, o tempo de contato do óleo com a soda é curto, em torno de 1 a 15 segundos numa faixa de temperatura de 80 a 90°C, processo chamado *short mix* (Erickson, 1995; Hui, 1996). Para óleos de baixa acidez, o tempo de contato é de 3 a 10 minutos em temperatura de até 40°C, processo chamado de

long mix. A emulsão que se forma tem que ser quebrada com o aumento da temperatura da mistura óleo e sabão com temperatura de 65 e 90°C para os processos *long* e *short mix*, respectivamente (Hui, 1996).

A borra da neutralização é retirada por centrifugação e além de sabão, contém óleo neutro, fosfatídeos, resinas, mucilagens, proteínas, pigmentos e alguns insaponificáveis são retirados do óleo através da centrifugação (Hui, 1996).

Dependendo do conteúdo residual de sabões, o óleo é submetido a um ou dois estágios de lavagem, com 10-20% de água aquecida à temperatura de 80-90°C e novamente centrifugado, para remover o sabão residual (Moretto & Fett, 1998).

2.8.3. BRANQUEAMENTO (CLARIFICAÇÃO)

Os padrões de qualidade exigem óleos quase incolores. Para se remover a pigmentação, é feita a etapa de clarificação. Este processo tem como finalidade diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Além do aspecto visual, algumas das substâncias removidas atuam como agentes catalíticos na deterioração dos óleos (Oliveira, 2001). A clarificação pode, ainda, corrigir eventuais falhas ocorridas durante os processos de degomagem e neutralização, além de facilitar a desodorização (Aboissa, 2006).

As principais impurezas retiradas do óleo são: pigmentos (clorofila e seus derivados e carotenoides) fosfolípidos, sabões, produtos de oxidação (peróxidos), metais e água (ASA, 2013; Erickson, 1995; Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

A clarificação é realizada através do emprego de agentes absorvedores de pigmentos ou impurezas (terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado na proporção de 10:1 – 20:1) (Moretto & Fett, 1998).

2.8.3.1. ADSORVENTES

Os adsorventes removem os compostos de enxofre, sabões residuais, metais, parte dos pigmentos mais estáveis e produtos de sua degradação. Os peróxidos e os fosfatídeos são decompostos e as terras adsorvem aldeídos e cetonas resultantes da sua decomposição (Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

As substâncias adsorventes mais utilizadas comercialmente são as terras ativadas, que são preparadas de silicatos de alumínio, bentonitas ou montmorilonitas. Estes materiais são tratados com ácido clorídrico ou sulfúrico que removem quase todo o cálcio e magnésio e parcialmente o ferro e alumínio (ASA, 2013, Moretto & Fett, 1998).

As terras naturais têm poder clarificante bem inferior ao das ativadas, porém seu preço é mais baixo e retém menos óleo. O carvão ativo é eficiente na remoção de sabões e pigmentos, especialmente a clorofila, contudo por seu alto custo e alta retenção de óleo, é usado em conjunto com as terras clarificantes, na proporção de 10 a 20 partes de terra para uma de carvão, o que resulta em uma mistura mais eficiente que o uso da terra isoladamente (Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006; Moretto & Fett, 1998).

Atualmente, as sílicas sintéticas têm se mostrado eficientes na remoção de sabões, fosfatídeos, traços de metal, mas, elas são relativamente ineficientes na remoção de clorofila do óleo de soja e, por isso, geralmente é utilizada em conjunto com algum tipo de terra ativada (Lopes, 2008).

2.8.3.2. PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

O processo pode ocorrer em sistema descontínuo ou contínuo. Após a neutralização e lavagem, o óleo é seco sob vácuo (30 mmHg) a uma temperatura de 80 a 90°C durante 30 minutos, para total retirada da umidade. A ação da terra clarificante é mais eficiente no meio anidro (Moretto & Fett, 1998).

No processo contínuo, os adsorventes misturados com um pouco de óleo são adicionados ao fluxo principal de óleo a ser clarificado. Pela agitação e aquecimento, o material clarificante entra em contato com os corantes por um tempo determinado

em torno de 20 a 30 minutos. Subsequentemente, o óleo é resfriado a 60-70°C e filtrado no filtro prensa (Moretto & Fett, 1998).

Segundo Zanotta (1999), o tempo de clarificação não deve exceder 30 minutos, pois após este período, a redução na concentração de pigmentos é muito pequena. E ainda, se o tempo de contato com a terra for muito prolongado, verifica-se um escurecimento do óleo devido à oxidação e alteração da estrutura do pigmento.

Após a filtração, permanece no filtro, um resíduo (material adsorvente + óleo) que contém aproximadamente 50% de óleo. Com aplicação de ar comprimido, este valor é reduzido a 30-35% (Moretto & Fett, 1998).

2.8.4. DESODORIZAÇÃO

A quarta e última etapa do refino de óleo é a desodorização. Esta etapa visa à eliminação de compostos voláteis que atribuem sabor e odor desagradáveis ao óleo.

Exemplos de substâncias que são removidas na etapa de desodorização:

- a) Aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis, fosfatídeos e outros;
- b) Ácidos graxos livres e peróxidos;
- c) Substâncias naturais presentes nos óleos, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média como o butírico e o capróico, que transmitem fortes odores (Moretto & Fett, 1998).

A desodorização consiste na destilação com corrente de vapor, no qual as substâncias voláteis são removidas em alto vácuo. O processo se dá pela combinação de alta temperatura com baixa pressão absoluta, o que favorece a aceleração da destilação, protegendo o óleo da oxidação atmosférica, prevenindo a hidrólise do óleo pela ação do vapor e diminuindo a quantidade de vapor necessária (ASA, 2013, Oeterrer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006; Moretto & Fett, 1998).

O processo de desodorização pode ser efetuado de maneira descontínua, semi-contínua ou contínua (Moretto & Fett, 1998).

A desodorização descontínua consiste de um tacho vertical munido com uma serpentina para o vapor indireto e um dispositivo para insuflação do vapor direto. O tempo de desodorização é de 6 a 8 horas (Moretto & Fett, 1998).

Na desodorização contínua, devido ao alto vácuo de 2-6 mmHg e alta temperatura de 240- 260°C, o tempo é reduzido a 1,5-2,5 horas (Moretto & Fett, 1998).

2.9. PARÂMETROS DE QUALIDADE E IDENTIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS

Os parâmetros de qualidade e identidade de alguns óleos vegetais refinados foram regulamentados pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006) e publicada no diário oficial da união nº 246 em 26 de dezembro de 2006.

O Quadro 6 apresenta os valores que determinam as características de qualidade dos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja (Mapa, 2006).

Quadro 6. Padrões de qualidade de óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da agricultura pecuária e abastecimento.

Características de qualidade	Óleo de algodão	Óleo de canola	Óleo de girassol	Óleo de milho	Óleo de soja
Índice de acidez (mg KOH/g)	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20
Ponto de fumaça (°C)	*	*	*	*	≥ 210
Índice de peróxidos (mEq/Kg)	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 2,5
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	≤ 0,05				
Umidade e material volátil (%)	≤ 0,1				
Sabões (mg/Kg)	≤ 10,0				
Aspecto a 25 °C	Límpido e isento de impurezas.				
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto.				
Cor	Cor característica do produto.				

*Valores de Ponto de Fumaça (°C) para os óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja a se definir em estudo futuro.

Fonte: Mapa (2006).

Os parâmetros especificados para a identidade dos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja estão indicados no Quadro 7.

Quadro 7. Padrões de identidade de óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da agricultura pecuária e abastecimento.

Características de identidade	Óleo de algodão	Óleo de canola	Óleo de girassol			Óleo de milho	Óleo de soja
			(*)	Médio conteúdo de ácido oleico	Alto conteúdo de ácido oleico		
Matéria Insaponificável (g/100 g)	≤1,50	≤2,00	≤1,50	≤1,50	≤1,50	≤2,80	≤1,50
Densidade Relativa (a 20°C)	≥0,918 ≤0,926	≥0,914 ≤0,920	≥0,918 ≤0,923	≥0,914 ≤0,916	≥0,909 ≤0,915 (a 25 °C)	≥0,917 ≤0,925	≥0,919 ≤0,925
Índice de Refração (Raia D a 40°C)	≥1,458 ≤1,466	≥1,465 ≤1,467	≥1,461 ≤1,468	≥1,461 ≤1,471 (a 25°C)	≥1,467 ≤1,471 (a 25°C)	≥1,465 ≤1,468	≥1,466 ≤1,470
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	≥189 ≤198	≥182 ≤193	≥188 ≤194	≥190 ≤191	≥182 ≤194	≥187 ≤195	≥189 ≤195
Índice de Iodo (Wijs)	≥100 ≤123	≥105 ≤126	≥118 ≤141	≥94 ≤122	≥78 ≤90	≥103 ≤135	≥124 ≤139
C < 12	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
C 12:0 (%)	≤0,2	(**)	≤0,1	(**)	(**)	≤0,3	≤0,1
C 14:0 (%)	≥0,6 ≤1,0	≤0,2	≤0,2	≤1,0	≤0,1	≤0,3	≤0,2
C 16:0 (%)	≥21,4 ≤26,4	≥2,5 ≤7,0	≥5,0 ≤7,6	≥4,0 ≤5,5	≥2,6 ≤5,0	≥8,6 ≤16,5	≥8,0 ≤13,5
C 16:1 (%)	≤1,2	≤0,6	≤0,3	≤0,05	≤0,1	≤0,5	≤0,2
C 18:0 (%)	≥2,1 ≤3,3	≥0,8 ≤3,0	≥2,7 ≤6,5	≥2,1 ≤5,0	≥2,9 ≤6,2	≤3,3	≥2,0 ≤5,4
C 18:1 (%)	≥14,7 ≤21,7	≥51,0 ≤70,0	≥14,0 ≤39,4	≥43,1 ≤71,8	≥75,0 ≤90,7	≥20,0 ≤42,2	≥17,0 ≤30,0
C 18:2 (%)	≥46,7 ≤58,2	≥15,0 ≤30,0	≥48,3 ≤74,0	≥18,7 ≤45,3	≥2,1 ≤17,0	≥34,0 ≤65,6	≥48,0 ≤59,0
C 18:3 (%)	≤0,4	≥5,0 ≤14,0	≤0,3	≤0,5	≤0,3	≤2,0	≥3,5 ≤8,0

C 20:0 (%)	≥0,2 ≤0,5	≥0,2 ≤1,2	≥0,1 ≤0,5	≥0,2 ≤0,4	≥0,2 ≤0,5	≥0,3 ≤1,0	≥0,1 ≤0,6
C 20:1 (%)	≤0,1	≥0,1 ≤4,3	≤0,3	≥0,2 ≤0,3	≥0,1 ≤0,5	≥0,2 ≤0,6	≤0,5
C 22:0 (%)	≤0,6	≤0,6	≥0,3 ≤1,5	≥0,6 ≤1,1	≥0,5 ≤1,6	≤0,5	≤0,7
C 22:1 (%)	≤0,3	≤2,0	≤0,3	(**)	≤0,3	≤0,3	≤0,3
C 24:0 (%)	≤0,1	≤0,3	≤0,5	≥0,3 ≤0,4	≤0,5	≤0,5	≤0,5
C 24:1 (%)	(**)	≤0,4	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)

(*) Óleo de girassol sem alteração no conteúdo de ácido oleico - (**) Não detectável.

Fonte: Mapa (2006).

Os quadros 8 e 9 mostram os parâmetros de qualidade e identidade do azeite de oliva refinado e de alguns óleos refinados extraídos de palmáceas.

Os parâmetros de qualidade e identidade do azeite de oliva foram regulamentados pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa n.º 1 de 30 de janeiro de 2012 e publicada no diário oficial da união nº 23 em 1 de fevereiro de 2012.

Os parâmetros de qualidade e identidade dos óleos refinados de coco, babaçu e palma foram regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999.

Quadro 8. Padrões de qualidade do azeite de oliva, óleo de coco, babaçu e palma refinados.

Características de qualidade	*Azeite de oliva	**Óleo de coco de babaçu	**Óleo de coco	**Óleo de palma
Índice de acidez (% ácido oleico/ 100g)	≤0,30	≤0,30	≤0,3	≤0,3
Ponto de fumaça (°C)	*	*	*	*
Índice de peróxidos (mEq/Kg)	≤5,0	≤10,0	≤10,0	≤10,0
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	≤0,05	≤0,05		
Umidade e material volátil (%)	≤0,1	≤0,2		
Sabões (g de oleato de sódio/100 g)	Isento	≤0,005		
Aspecto a 25 °C	Límpido e isento de impurezas.			
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto.			
Cor	Cor característica do produto.			

Fonte: (*) Mapa (2012). (**) Anvisa (1999).

Quadro 9. Padrões de identidade do azeite de oliva, óleo de coco, babaçu e palma refinados.

Características de identidade	*Azeite de oliva	**Óleo de coco de babaçu	**Óleo de coco	**Óleo de palma
Matéria Insaponificável (g/100g)	≤1,2	≤1,2	≤1,5	≤1,2
Densidade Relativa (a 20 °C)	≥0,910 ≤0,916	0,917	0,921	0,899
Índice de Refração (Raia D a 40 °C)	≥1,4680 ≤1,4707	≥1,448 ≤1,451	≥1,448 ≤1,450	≥1,454 ≤1,456
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	≥182 ≤193	≥245 ≤256	≥248 ≤265	≥190 ≤209
Índice de lodo (Wijs)	≥75 ≤92	≥10 ≤18	≥6 ≤11	≥50 ≤60
C 6:0 (%)	-	-	≥0,4 ≤0,6	-
C 8:0 (%)	-	≥2,6 ≤7,3	≥5,0 ≤10,0	-
C 10:0 (%)	-	≥1,2 ≤7,6	≥4,5 ≤8,0	-
C 12:0 (%)	-	≥40,0 ≤55,0	≥43,0 ≤51,0	≤0,4
C 14:0 (%)	≤0,05	≥11,0 ≤27,0	≥16,0 ≤21,0	≥0,5 ≤2,0
C 16:0 (%)	≥7,5 ≤20,0	≥5,2 ≤11,0	≥7,5 ≤10,0	≥35,0 ≤47,0
C 16:1 (%)	≥0,3 ≤3,5	-	-	≤0,6
C 18:0 (%)	≥0,5 ≤5,0	≥1,8 ≤7,4	≥2,0 ≤4,0	≥3,5 ≤6,5
C 18:1 (%)	≥55,0 ≤83,0	≥9,0 ≤20,0	≥5,0 ≤10,0	≥36,0 ≤47,0
C 18:2 (%)	≥3,5 ≤21,0	≥1,4 ≤6,6	≥1,0 ≤2,5	≥6,5 ≤15,0
C 18:3 – C 24:1 (%)	≤1,0	-	≤0,5	≤0,5

Fonte: (*) Mapa (2012). (**) Anvisa (1999).

Não existe regulamentação para óleo de polpa ou amêndoa de macaúba até o momento. Os padrões deverão ser estabelecidos com a disponibilização destes óleos em larga escala no mercado.

2.10. DETERIORAÇÃO DE LIPÍDEOS

A oxidação lipídica desenvolve sabor e odor desagradável aos alimentos, tornando-os impróprios para o consumo, provocando também alterações que diminuem a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, comprometendo, com isso, a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (Silva, Borges & Ferreira, 1999).

O fenômeno de deterioração de óleos e gorduras mais importante é a rancidez, que afeta as características de qualidade dos óleos e ou gorduras, e dos produtos que os contém, provocando como consequências: deterioração do sabor e odor, depreciação do produto e redução do valor nutritivo. São conhecidos dois tipos de rancidez: Rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa (Moretto & Fett, 1998).

2.10.1. RANCIDEZ HIDROLÍTICA

A rancidez hidrolítica pode ocorrer por via enzimática e não enzimática. A hidrólise enzimática ocorre pelas reações catalisadas pelas enzimas lipases, que estão presentes nos frutos, grãos e sementes ou podem ser produzidas por microflora associada. As lipases hidrolisam os triacilgliceróis liberando ácidos graxos livres e glicerol, conseqüentemente, aumentando a acidez do meio (Moretto & Fett, 1998).

A hidrólise não enzimática ocorre através da presença de água, como ocorre nos processos de fritura em alta temperatura, produzindo também ácidos graxos livres (Rupollo, Gutkoski, Marini & Elias, 2004; Sherwin, 1978; Berger & Hamilton, 1995).

2.10. 2. RANCIDEZ OXIDATIVA

A formação de compostos de odor e sabor desagradáveis decorrentes da oxidação dos lipídeos pode ocorrer por autooxidação, fotooxidação, termoxidação e oxidação enzimática, sendo favorecida por vários fatores, entre eles a presença de oxigênio (Araújo, 2004; Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

As reações de oxidação as quais os ácidos graxos insaturados estão sujeitos, são favorecidas por aumento da temperatura, fator de aceleração da velocidade de reações químicas e enzimáticas, exposição à luz e presença de metais de dupla valência. Estes fatores devem ser controlados tanto durante o processamento quanto durante a comercialização do produto acabado, de forma a garantir-lhe relativa estabilidade oxidativa (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Óleos e gorduras, ao contrário de proteínas e carboidratos, possuem apenas alguns pontos reativos na molécula. As moléculas lipídicas possuem grupos reativos que são os grupamentos éster formados entre a carboxila do ácido graxo e a hidroxila do glicerol ou de outros álcoois que na maioria das vezes, após hidrólise, libera ácidos graxos livres (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006). Outro sítio reativo da molécula de lipídeo são as duplas ligações presentes na cadeia hidrocarbonada de um ácido graxo (Figura 10). Essas ligações são mais sensíveis às reações de oxidação, que na maioria das vezes, são causadas pelo oxigênio atmosférico. Estas alterações resultam em odores e sabores indesejáveis aos alimentos, levando a rejeição, e tornando o óleo inapropriado para aplicações industriais.

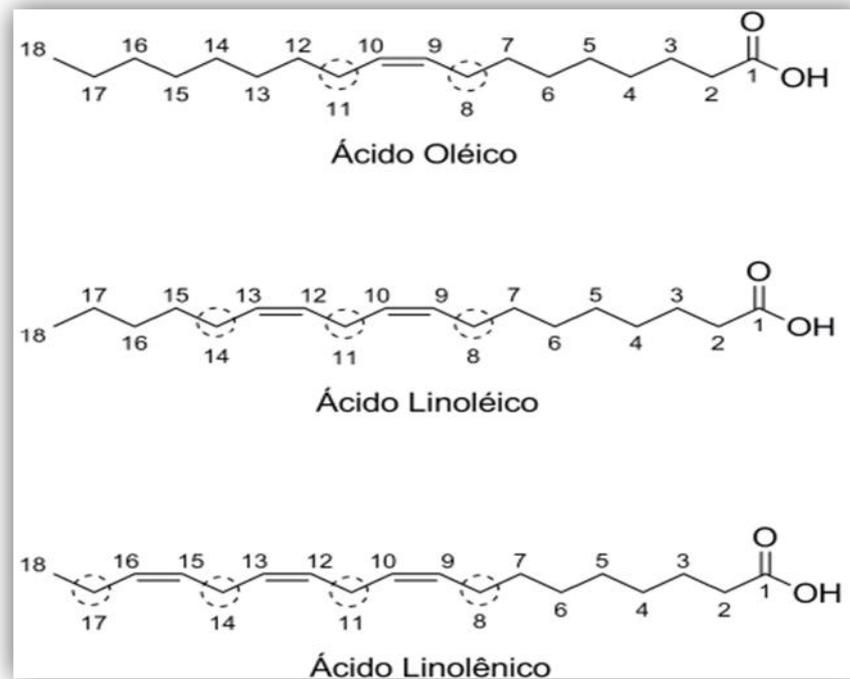


Figura 10. Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.

Fonte: Dantas, (2010).

2.10.3. OXIDAÇÃO ENZIMÁTICA

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (Silva, Borges & Ferreira, 1999; Moretto & Fett, 1998).

2.10.4. FOTOXIDAÇÃO

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singleto ($^1\text{O}_2$) (Berger & Hamilton, 1995; Araújo, 2004; Borgo & Araújo, 2005).

O oxigênio singleto reage diretamente com as ligações duplas formando hidroperóxidos e que por degradação posterior, originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (Silva, Borges & Ferreira, 1999).

2.10.5. AUTO-OXIDAÇÃO

A autoxidação está associada à reação do oxigênio com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, e quanto maior o número de insaturações na cadeia hidrocarbonada, maior será a reatividade (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006; Moretto & Fett, 1998). Como exemplo, o ácido linoleico que possui duas insaturações e o ácido linolênico que possui três insaturações, são oxidados com velocidades de 64 e 100 vezes maiores que o ácido oleico, que possui somente uma insaturação, respectivamente (Marques, Valente & Rosa, 2009; Silva, Borges & Ferreira, 1999).

Frankel et al., (1985) relataram que a relação entre a taxa de autoxidação de três ácidos graxos constituintes dos óleos como o oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), é da ordem de 1:40-50:100 quando se refere à absorção de oxigênio e de 1:12:25 ao desenvolvimento de hidroperóxidos. Os resultados indicam que a oxidação aumenta quando se passa de um ácido graxo monoinsaturado para um poli-insaturado. A auto oxidação de lipídeos insaturados se propaga numa reação auto catalítica. Ácidos graxos livres insaturados são suscetíveis à ação de agentes oxidantes (Figura 11). A velocidade da reação vai depender dos ácidos graxos presentes, grau de insaturação, presença e atividade de antioxidantes, oxigênio, superfície exposta ao oxigênio, condições de armazenamento, temperatura, luz e umidade (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Alguns óleos vegetais tendem a apresentar resistência à oxidação, por conterem quantidades significativas de antioxidantes naturais e/ou conterem alta proporção de ácidos graxos monoinsaturados. A auto oxidação ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Nesta reação, são produzidos peróxidos e hidroperóxidos (produtos primários sensorialmente inertes). Estes componentes, por uma série de reações paralelas, produzem compostos voláteis, aldeídos e cetonas (produtos secundários) que dão o odor indesejável (Borgo & Araújo, 2005, Pereda et al., 2005, Fennema, 2000).

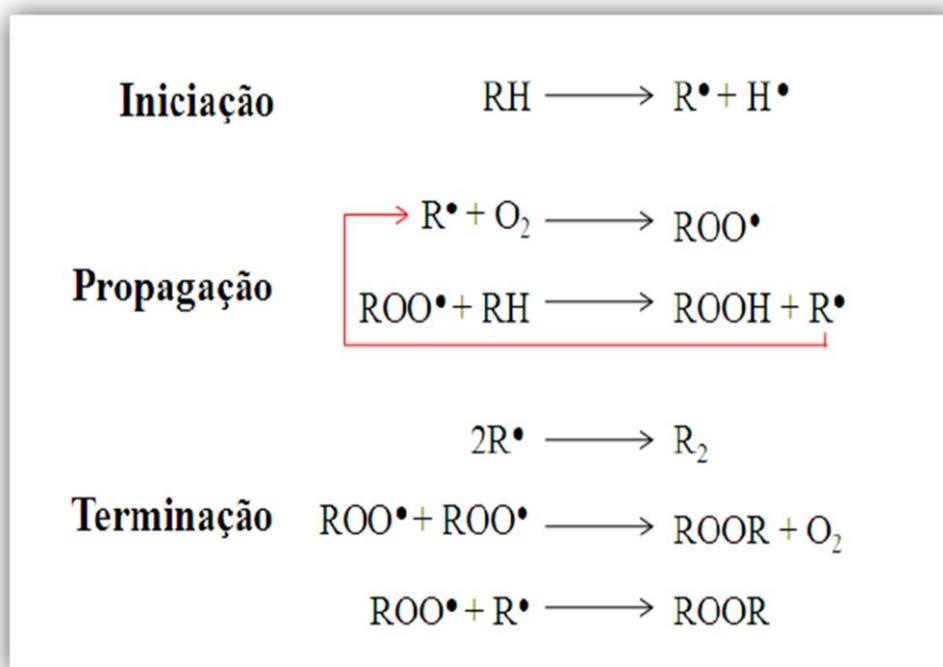


Figura 11. Autooxidação de lipídeos insaturados.

Fonte: Ramalho & Jorge, (2006).

Na etapa da iniciação, ocorre a formação dos radicais livres, isso devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o hidrogênio alílico, pela catálise de cátions metálicos e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente à dupla ligação (Knothe & Dunn, 2003; Bobbio & Bobbio, 2003).

Na propagação, os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são transformados em outros radicais, resultando nos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). A quantidade de peróxidos e os produtos decorrentes da peroxidação, aumentam rapidamente nesta fase, resultando em um processo auto catalítico, tornando-se assim a etapa mais importante do processo (Bobbio & Bobbio, 2003; Ozawa & Gonçalves, 2006).

Na etapa de terminação, dois radicais se combinam, ocorrendo a formação dos produtos secundários de oxidação (produtos estáveis) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). A terminação caracteriza-se por odores e sabores fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (Bobbio & Bobbio, 2003).

A autooxidação de óleos e gorduras pode ser evitada, diminuindo a incidência dos fatores que a favorecem (traços de metais e oxigênio), com o mínimo de exposição à temperatura e luz. A formação destes radicais livres também pode ser reduzida com a adição de antioxidantes no óleo, impedindo os processos de oxidação (Jorge & Gonçalves, 1998).

2.10.6. TERMOXIDAÇÃO

A química da oxidação de lipídeos em alta temperatura é complexa, pois envolve simultaneamente, reações oxidativas e termolíticas (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

A termoxidação é um método que consiste em submeter óleos, sem a presença do alimento, ou seja, sem a umidade e demais componentes que provêm do alimento, simulando assim o processo de fritura, sendo possível então estudar os compostos originados durante o estresse térmico de óleos e gorduras submetidos a altas temperaturas. Neste processo de termoxidação, as principais variáveis interferentes são a temperatura e o oxigênio proveniente do ar (Shyamala, Gupta, Lakshmi & Prakash, 2005).

Durante o processo de fritura, pode ocorrer a oxidação lipídica, que provoca a degradação dos triacilgliceróis e do glicerol, resultando na formação de peróxidos, e compostos polares (polímeros, dímeros, triacilgliceróis oxidados, diacilgliceróis e ácidos graxos livres). Os produtos de degradação que permanecem no óleo, os compostos não voláteis, promovem uma maior degradação do óleo, sendo responsáveis pelas mudanças nas propriedades físicas e químicas do óleo (Almeida et al., 2006).

As alterações físicas comumente observadas são: aumento da viscosidade, alteração da cor e formação de espuma (Sanibal & Mancini-Filho, 2002).

No processo termoxidativo, tanto ácidos saturados quanto os insaturados sofrem reações de degradação hidrolíticas e termoxidativas, quando expostos ao calor na presença de oxigênio e umidade, reduzindo a qualidade do óleo utilizado no processo de fritura. O Quadro 10, mostra os tipos de degradações ocorridas, as principais variáveis e os compostos de degradação que são gerados durante o processo de fritura (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006.)

Quadro 10. Compostos formados durante o processo de fritura.

Tipo de degradação	Variável principal	Compostos gerados
Hidrólise	Umidade	Diglicerídeos Ácidos graxos
Oxidação	Ar	Triglicerídeos oxidados Dímeros e polímeros oxidados Compostos voláteis
Degradação térmica	Temperatura	Ácidos graxos cíclicos Ácidos graxos trans Dímeros e polímeros de origem térmica

Fonte: Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto (2006).

Na termoxidação de óleos são formados compostos chamados de peróxidos que se degradam em compostos voláteis e não voláteis. No início do aquecimento os voláteis são perdidos para o ambiente, os não voláteis permanecem e se acumulam no meio de fritura, sendo absorvidos pelos alimentos, interferindo na sua qualidade nutricional (Oetterer, Regitano-d'Arce & Spoto, 2006).

Outros parâmetros também podem ser observados em óleos termoxidados, fornecendo informações sobre a qualidade do óleo: índice de acidez, cor, formação de espuma, viscosidade, densidade, ponto de fumaça, índice de iodo, compostos polares totais entre outros.

A utilização nos processos de fritura de óleos e gorduras mais estáveis quanto à oxidação é uma alternativa para minimizar as deteriorações decorrentes do aquecimento. O óleo de palma e os óleos vegetais hidrogenados, por possuírem baixos teores de ácidos graxos poli-insaturados, têm sido largamente utilizados na indústria de alimentos com este propósito. No entanto, conferem ao produto final, quantidades aumentadas de ácidos graxos saturados e/ou ácidos trans (Ovesen, Leth & Hansen 1998).

Na busca por aliar características nutricionais e industriais adequadas, fontes vegetais com alto teor de ácidos graxos monoinsaturados têm sido apresentadas como a alternativa mais promissora para substituir gorduras altamente saturadas, quando o principal objetivo de sua incorporação é a estabilidade oxidativa (Lin & Huey, 2009).

Pode se destacar a obtenção de óleos vegetais de elevada estabilidade, obtidos por modificação genética de sementes oleaginosas, com baixos teores de ácidos graxos poli-insaturados e alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, cuja composição em ácidos graxos e triacilgliceróis são muito diferente dos óleos convencionais de origem natural (Kristott, 2003, Hazebroek, 2000, Jorge & Gonçalves 1998).

2.10.7. COMPORTAMENTO DOS ÓLEOS NO PROCESSO DE FRITURA

Fritura por imersão

O processo de fritura caracteriza-se pelo cozimento através da imersão do alimento em óleo a alta temperatura. O óleo age como meio de transferência de calor e parte deste óleo é absorvido pelo alimento. Portanto, a composição inicial do alimento é alterada, passando a conter frações do meio de fritura (Choe & Min, 2007;

Dobarganes, Márquez-Ruiz, & Velasco, 2000). O consumo de alimentos fritos, em função da praticidade e pelos aspectos sensoriais muito agradáveis, tem aumentado consideravelmente. Desta forma, o meio em que o alimento é frito, torna-se um fator bastante relevante para a dieta (Hertz & Matthaus, 2008).

A eficiência do processo de fritura se dá pelo contato direto entre o óleo e o alimento, sendo mais eficiente que as preparações feitas em fornos e mais rápido que o cozimento em água. Esta eficiência se faz indispensável por ser uma técnica muito empregada pelas indústrias, estabelecimentos comerciais e nas rotinas domésticas atuais que procuram praticidade, rapidez, além de desenvolver características de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo humano (Nadi, Li & Luka, 2007; Varela, Mtreiras-Varela & Ruiz-Roso, 1983). Existem dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua.

A fritura contínua é utilizada, principalmente, pelo mercado industrial de grande porte. O fretador contínuo deve ser constantemente alimentado com óleo novo, de forma a manter a temperatura entre 180°C e 190°C (Sanibal & Mancini-Filho, 2002).

A fritura descontínua é caracterizada por ciclos de aquecimento e resfriamento do óleo. Sendo utilizada em ambientes domésticos, lanchonetes, restaurantes, pastelarias e empresas de pequeno porte (Sanibal & Mancini-Filho, 2002).

Apesar das vantagens, em se preparar os alimentos através da fritura, durante o aquecimento do óleo uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação. Estas reações promovem alterações nas qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais. Os efeitos fisiológicos destas alterações sobre o organismo têm sido investigados (Jorge Velou, Lombardi & Mala crida, 2005; Pérez-Caminho, Márquez–Ruiz & Salgado Raposo, 1998).

As reações de degradação ocorrem, principalmente, devido à ação de três agentes: a umidade, oxigênio e temperatura (Figura 12).

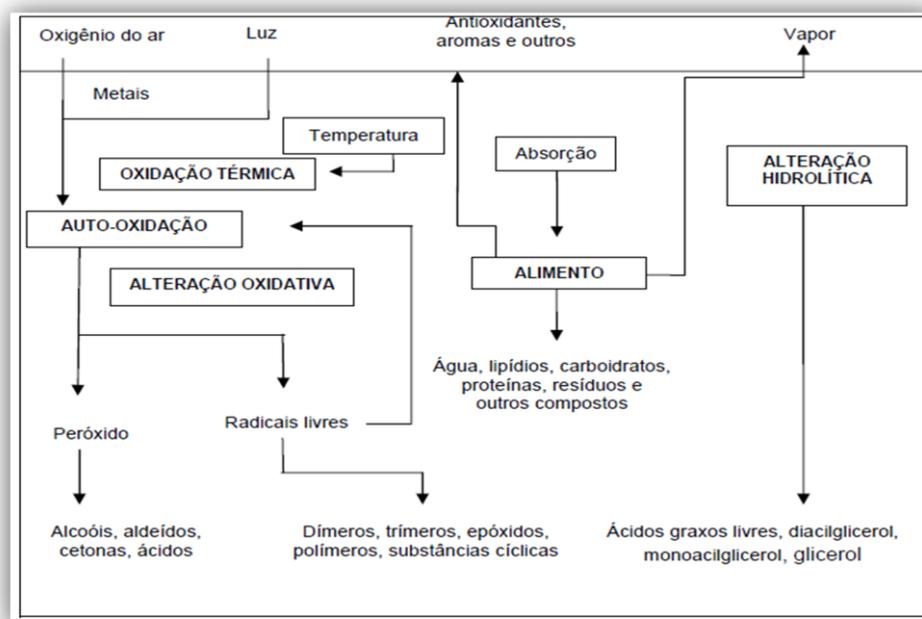


Figura 12. Reações físico-químicas no óleo durante o processo de fritura.

Fonte: Akon & Min (1997).

A umidade proveniente dos alimentos, que é a causa da alteração hidrolítica, o oxigênio do ar, que entra na massa de óleo através da superfície do recipiente possibilitando a alteração oxidativa e, finalmente, a elevada temperatura em que ocorre a operação, por volta de 180°C, que provoca a alteração térmica (Jorge *et al.* 2005).

As principais alterações físicas nos óleos que ocorrem durante o processo de fritura são: escurecimento, aumento na viscosidade, formação de espuma e a diminuição do ponto de fumaça. Quanto às alterações químicas, destacam-se: diminuição dos ácidos graxos poli-insaturados, formação de ácidos graxos livres, também a formação de compostos polares, polímeros, compostos voláteis e peróxidos (Fennema, 2000) (Figura 13).

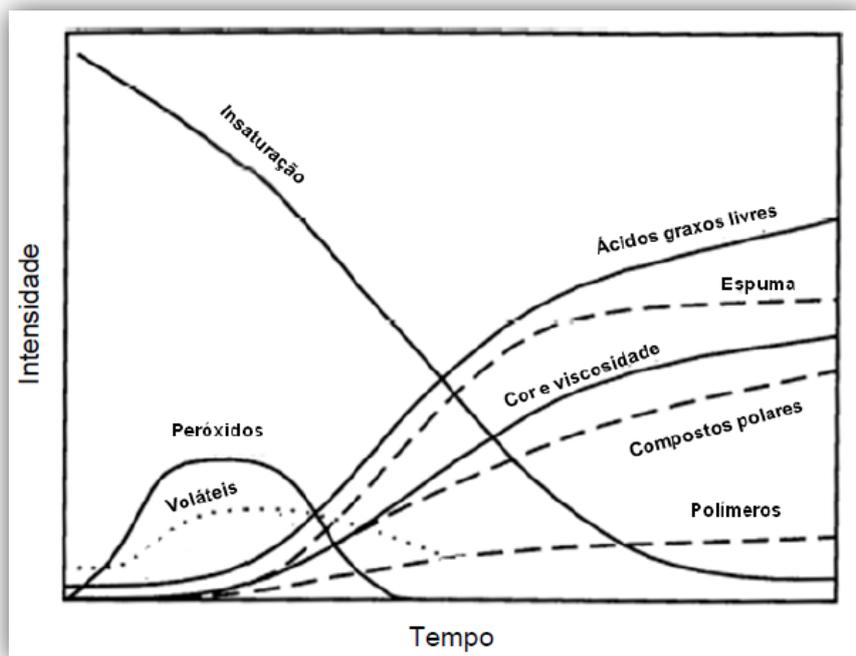


Figura 13. Alterações físico-químicas nos óleos e gorduras durante o processo de fritura. **Fonte:** Akoh & Min (1997).

2.11. CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS

2.11.1. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (SFC)

O conteúdo de gordura sólida define a porcentagem dos componentes sólidos da gordura em função da temperatura. Este parâmetro é avaliado por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) (Chiu & Gioielli 2002; D'agostini 2001).

O SFC é um fator preponderante na determinação da aplicação de óleos e gorduras. Muitas características dos produtos (aparência, envase, propriedades sensoriais, espalhabilidade e exsudação do óleo) é dependente da quantidade de cristais de gordura numa mistura (Chiu & Gioielli 2002, D'agostini 2001). Para atender às diversas aplicações comerciais, os óleos e gorduras devem respeitar exigências específicas para cada caso.

Por exemplo, para a produção de margarinas, a gordura deve apresentar um grau de alta solidez e uma ampla gama de temperaturas entre a temperatura média da câmara fria a 4°C e uma temperatura ambiente de 25°C. Isto permite ao consumidor utilizar o produto sem alterar a sua consistência, numa ampla faixa de temperatura. Em contraste, as gorduras utilizadas para a cobertura de chocolate devem ser substancialmente mais sólidas e sua oscilação de temperatura de derretimento bem menor, por exemplo, deve manter sólida quando em contato com a mão numa temperatura de 30°C e quando colocado na boca por volta de 36°C deve derreter facilmente (Karabulut, Turan & Ergin, 2004; Wassell & Young, 2007)

A proporção de sólidos numa gordura em função da temperatura está relacionada às propriedades reológicas e, portanto, é um parâmetro essencial na definição de usos como ingrediente em produtos comerciais (Chiu & Gioielli 2002; D'agostini 2001). Esta característica está relacionada ao perfil de ácidos graxos existentes no triacilglicerol. No óleo de polpa de macaúba, esta propriedade ainda não foi relatada na literatura.

A avaliação do teor de gordura sólida do óleo de polpa de macaúba permitirá desenvolver mecanismos de fracionamento e indicações para possíveis aplicabilidades em produtos industriais.

2.11.2. MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS

As análises normalmente realizadas em óleos e gorduras são parâmetros que servem para a caracterização da identidade e qualidade destes produtos. Quanto à aparência, devem se apresentar límpidos, isentos de partículas em suspensão ou depósitos. Não devem apresentar sabor e odor estranhos ou componentes indicativos de alteração de produto ou de emprego de tecnologia de fabricação inadequada (Codex Alimentarius, 2005). Algumas das análises que podem ser realizada em óleos são:

Acidez em óleo

Índice de acidez revela o estado de conservação de óleos. A hidrólise parcial dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (Moretto & Fett, 1998).

O índice de acidez pode ser expresso de duas formas (AOCS, 1995):

- Como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra.
- Como a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oleico, em óleos comuns, brutos e refinados.

Índice de Peróxidos

Devido a sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da oxidação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado como tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. É a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de óleo. Determinam em moles por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, sendo estas consideradas peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de óleos (Moretto & Fett, 1998; Anvisa, 2005; Codex Alimentarius, 2005).

Índice de refração

Os óleos e gorduras possuem poderes de refringências diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam. O índice de refração, tanto para óleos como para as gorduras são mensurados à temperatura de 40°C. O índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (AOCS, 1993; IAL, 1985).

Absortividade Molar

A absortividade molar é uma medida espectrofotométrica na região do ultravioleta (UV), que fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. A absorção em 232 e 270 nm, especificados no método, é devida a presença de sistemas dienos e trienos conjugados, respectivamente. Estes compostos são formados por oxidação e/ou refino do óleo.

Neste método, o óleo ou a gordura em questão é dissolvido em solvente apropriado e a extinção da solução é determinada nos comprimentos de onda especificados, usando como referência, o solvente puro. Estas absorções são expressas como extinções específicas (a absorbância de uma solução a 1% do óleo no solvente especificado, numa espessura de 1 cm), convencionalmente indicadas por K (AOCS, 1995).

Umidade Karl Fisher

O método se baseia numa titulação visual ou eletrométrica. O reagente Karl Fisher (RKF) é constituído por uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol, com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Ocorre uma reação onde o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre, na presença da água: $I_2 + SO_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 HI + H_2SO_4$. O I_2 é reduzido para o Iodo na presença de água. Quando toda água da amostra for consumida, a reação cessa (IAL, 1985).

Compostos polares totais

São os produtos de degradação dos triglicerídeos (polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídeos e ácidos graxos oxidados). A medição é feita por um aparato eletrônico (Instrumento teste 270 – Controlador de óleos alimentares) que indica porcentagem de compostos polares totais. O informe técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004, determina que a porcentagem não seja superior que 25% de compostos polares totais (Anvisa, 2004).

Estabilidade oxidativa

A estabilidade de óleos é definida como o tempo para se atingir o nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação. O método do Rancimat, baseia-se na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. Por esse método, uma curva de condutividade elétrica x tempo é automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, o período de indução é determinado em horas.

Análise de Cor

Um dos métodos para realizar a análise de cor, é através do colorímetro Tintometer, modelo LovibondPFx995 automático (AOAC, 2005).

O colorímetro ou tintômetro Lovibond determina com exatidão os valores de cor de uma ampla variedade de líquido e sólido. Esse instrumento analisa cores de amostras sólidas, líquidas ou pastosas por meio da luz transmitida ou refletida. A medida das cores é feita por meio de comparações entre a cor da amostra analisada e a escala de cores Lovibond, que contempla medidas de cor para vermelho, amarelo, azul e neutro, com valores que variam conforme ilustrado no (Quadro 11), (França, Santos & Lima, 2007).

Quadro 11. Escala de cores do colorímetro Lovibond.

Cores/Escalas			
Vermelho	Amarelo	Azul	Neutro
0,1 – 70,0	0,1 – 70,0	0,1 – 9,0	0,1 – 3,0

Fonte: Adaptado de França, Santos & Lima (2007).

Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra. Ele é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triacilgliceróis presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em misturas com outros óleos e gorduras.

Quanto maior o comprimento médio da cadeia de ácido graxo, menos sódio ou potássio será absorvido por peso. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação (Moretto & Fett, 1998; IAL, 1985).

Matéria insaponificável

Corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes orgânicos. Exemplos de matéria insaponificável em óleos vegetais são os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, álcoois e produtos de degradação (IAL, 1985).

Quantificação de carotenóides totais

Para a quantificação de carotenóides totais, a amostra é solubilizada em éter de petróleo e a absorbância é detectada a 450 nm em espectrofotômetro (Rodriguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008).

Análise de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa

Por este método, as amostras necessitam passar por um processo de metilação, onde se utiliza um catalisador, normalmente trifluoreto de boro (BF₃), para que ocorra a reação de transesterificação, formando assim os ésteres metílicos de ácidos graxos. Esses componentes podem ser separados, identificados e quantificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa.

Propriedades térmicas de óleos

Análise térmica é definida pela Conferência Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (Haines, 1995). Dentre as análises térmicas, a termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as abordagens mais utilizadas.

A termogravimetria é uma técnica que consiste no monitoramento da variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Esta medida é realizada através da termobalança e registrada na curva termogravimétrica. Através desta curva, é possível obter informações como a temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_f) de decomposição e o valor da perda de massa da amostra (Wendlandt, 1986; Haines, 1995).

A DSC mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma rampa de aquecimento. Quando a amostra muda de estado físico ou sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. Esta técnica mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. As mudanças de energia na amostra, em relação à referência, ocorrem devido a transições endotérmicas ou exotérmicas devido a processos de decomposição, oxidação e outras reações químicas (Conceição et al., 2005).

A técnica de DSC (ASTM, 2004) permite identificar a temperatura inicial de oxidação (OOT) de óleos e gorduras através do *onset*, fornecendo informações sobre a estabilidade oxidativa, tempo de armazenamento e possíveis aplicações do produto.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Estabelecer um protocolo de refino do óleo bruto da polpa de macaúba com base no modelo aplicado industrialmente e investigar seu comportamento como meio de transferência de calor.

3.2. Objetivos Específicos (Capítulo 2)

- Determinar um protocolo de refino para o óleo bruto da polpa de macaúba,
- Avaliar as alterações físico-químicas ocorridas em cada etapa do refino do óleo bruto,
- Determinar o índice de saponificação e matéria insaponificável nas etapas do refino,
- Obter o perfil de ácidos graxos em cada etapa do processo do refino do óleo bruto.
- Avaliar o conteúdo de gordura sólida no óleo bruto e refinado para possíveis aplicações alimentícias.

3.3. Objetivos Específicos (Capítulo 3)

- Determinar um protocolo de refino para o óleo bruto da polpa de macaúba,
- Avaliar as alterações físico-químicas no óleo bruto e refinado submetido ao ensaio termoxidativo,
- Quantificar os carotenóides totais presentes no óleo bruto e refinado sem aquecimento e submetido ao aquecimento,
- Avaliar a estabilidade oxidativa do óleo bruto e refinado termoxidados,
- Obter o perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado sem aquecimento e após ensaio termoxidativo,
- Estudar as propriedades térmicas dos óleos bruto e refinado da polpa de macaúba, visando fornecer informações sobre a estabilidade oxidativa destes após aquecimento,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, D. T., Araújo, M. P. N., Fortunato, D. M. N., Souza, J. C. & Moraes. T. M. (2006). Revisão de literatura: aspectos gerais do processo de fritura de imersão. *Higiene Alimentar*, 20, (138), 42-47.

ANP (2013). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 09 janeiro de 2013.

Anvisa. (2004). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm.

Anvisa. (2005). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília - DF, 23 de setembro de 2005. Disponível em: <http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-resolucao-rdc270-de-22-09-2005.pdf>.

AOAC. (2005). Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. (18 ed). Maryland: Gaithersburg.

AOCS. (1993). American Oil Chemists' Society, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. (4th ed). Champaign, AOCS.

AOCS. (1995). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. (4th ed). USA: Champaign, AOCS.

Aprosoja. (2013). Os Usos da Soja. Disponível em: <http://www.aprosoja.com.br/sobre-a-soja/Paginas/Os-usos-da-Soja.aspx>. Acesso em janeiro de 2013.

Araújo, J. M. A. (2004). Química de Alimentos – Teoria e Prática. 3ª Edição. Editora UFV.

ASA. American Soybean Association. Bakery fats. Disponível em: <http://www.asaim-europe.org/Backup/pdf/bakery.pdf>. Acesso em Janeiro de 2013.

ASTM. (2004). American Society for Testing & Material, Standard E 2009 – 02; Standar Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Dissereential Scanning Calorimetry, Philadelphia: PA

Beckstein, A. (2008). Agência Brasil, janeiro de 2008. Produção de grãos em 2007 cresce 13,7% e bate recorde de 2003, estima IBGE. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2008-01-08/producao-de-graos-em-2007-cresce-137-e-bate-recorde-de-2003-estima-ibge>. Acesso em: 17/08/2012.

Belitz, H. D. & Grosch, W. (1997). Química de los alimentos. Acribia Zaragoza, Spain.

Berger, K. G. & Hamilton, R. J. (1995). Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice. In: R. J. Hamilton. Developments in Oils and Fats. (192-204). London: Chapman & Hall.

Bhering, L. (2012). Macaúba: Matéria - prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21272&secao=Artigos%20Especiais>. Acesso em 25 setembro 2012.

Boas, M. A. V., Carneiro, A. C. O., Vital, B. R., Carvalho, A. M. M. L. & Martins, M. A. (2010). Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. *Sciense Forum*, 38, 481-490.

Bobbio, F. O. & Bobbio, P. A. (2003). Introdução à Química de Alimentos, 3 edição, São Paulo: Varela.

Borgo, L. A. & Araújo, W. M. C. (2005). Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. *Higiene Alimentar*, 19, (130), 50-58.

Bozza, G. M. 2013. USDA: Brasil pode se tornar líder mundial na produção de soja. Disponível em: <http://www.noticiasagricolas.com.br/artigos/artigos-geral/110785-usda-brasil-pode-se-tornar-lider-mundial-na-producao-de-soja.html>. Acesso em: Janeiro de 2013.

Brasil. (1989). Leis, decretos, etc. Resolução nº 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, In: *Compêndio da legislação de alimentos*. Ver. 3. São Paulo: ABIA, V. 1/a, 7.10-7.14p.

Castro, A. C. (1993). Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira - Competitividade na Indústria de Óleos Vegetais. Ministério da Ciência e Tecnologia. Nota Técnica Setorial do Complexo Agroindustrial. Fundação Economia de Campinas – FECAMP.

Castro, H. F., Mendes, A. A. & Santos, J. C. (2004). Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, 27, 146–156.

César, E. (2003). Biodiesel no tanque. Pesquisa Fapesp, (94 ed).São Paulo.

Cetec. (1983). Centro Tecnológico de Minas Gerais. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG.

Chaves & Mello-Farias. (2008). Bioquímica Básica em imagens – um guia para a sala de aula. Lipídeos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - RS. Disponível em:http://www.ufpel.edu.br/iqg/db/Apresenta%E7%F5es_PPT/03%20Lip%EDdios%20PDF.pdf> Acesso em: 13 de setembro de 2012.

Chiu, M. C. & Gioielli, L. A. (2002). Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, 22, (2), 151-157.

Choe, E. & Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72, (5), 77-86.

Ciconini, G., Favaro, S. P., Souza, C. F. T., Miyahira, M. A. M., Corrêa, A., Plein, G. S., Souza, J. L. C. & Santos, G. P. (2010). Óleo da polpa de macaúba: variabilidade das características físico-químicas em plantas do Mato Grosso do Sul. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa – PB.

CNPE. (2008). Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. Resolução n.2, DE 13 de março de 2008. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2008/Resolucao02.pdf.

Codex Alimentarius. (2005). Codex Standards for named vegetable oils, Codex Stan 210 (Amended, 2003, 2005). (FAO/WHO). Roma: Codex Alimentarius.

Conceição, M. M., Sinfrônio, F. S. M., Santos, J. C. O., Silva, M. C. D., Fonseca, V. M. & Souza, A. G. (2005). Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 461, 112-117.

Custódio, A. F. (2003). Modelagem e Simulação do Processo de Separação de Óleo de Soja-Hexano por Evaporação. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

D'Agostini, D. & Gioielli, L.A. (2002). Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, 38, (3), 345-354.

Dantas, M. B. (2010). “Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento”. (Tese doutorado). Universidade Federal da Paraíba. Centro de ciências exatas e da natureza. Departamento de química programa de pós-graduação em química. João Pessoa – PB.

Dobarganes, C., Marquez-Ruiz, G. & Velasco, J. (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, (8-9), 521-528.

Dumont, M. J. & Narine S. S. (2007). Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on their Characterization, Extraction and Utilization, *Food Research International*, 40, 957-974.

EPA. (2000). Publisher proposed hexane emission rules. *Inform.* 11, 675-676.

Erickson, D. R. (1995). *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, St. Louis – Missouri, 564p.

Faria, A. A., Leles, M. I. G. & Ionashiro, M. (2002). Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA, *Ecl. Quím*, São Paulo, 27, 111-119.

Faria, L. A. (2010). Hidrólise do óleo da amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichumgloesporioides* produzidas por fermentação em substrato líquido. Dissertação (Mestrado em Ciência de alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.

Fennema, O. R. (2000). *Química de los alimentos*. (2 ed.). Zaragoza: Acribia.

França, S. C. A., Santos, S. F. & Lima, S. R. M. de. (2007). Ensaio para medida de cor em colorímetros Lovibond e ASTM. Comunicação técnica elaborada para o livro *Tratamento de Minérios: Práticas laboratoriais*. Rio de Janeiro: Centro de tecnologia Mineral - CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Minerais.

Freitas, S. P. & Lago, R. C. A. (2007). Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and Sunflower Oils with Ethanol. *Brazilian Journal Food Technology*, 10, (3).

Fuentes, J. A. S., Camey-Ortíz, G., Hernández-Medel, M. R., Mendoza, F. P. & Bazúa, C. D. (2010). Composition phase behavior and thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nepheliumlappaceum*L.) seed. *Bioresource Technology*, 101, 799–803.

G1-Globo Natureza (2012). Plantio direto contribui para aumento da produção brasileira de grãos. Disponível em: <http://g1.globo.com/natureza/noticia/2012/05/plantio-direto-contribui-para-aumento-da-producao-brasileira-de-graos.html>. Acesso em: 17/08/2012.

Gertz, C. & Matthau's, B. (2008). Optimum deep-frying. Recommendations by the German Society for Fat Science (DGF).

Giese, J. (1996). Fats, Oils, and Fat Replacers. *Food Technology*, 50, (4), 78–84.

Gómez-Pinol, J. M. & Boronat, M. C. de la T. (1989). Influencia de la tecnología en nutritivo de los alimentos: lípidios. *Alimentaria*, 204, 15-21.

Gontijo, V. S., Arantes, A. C. C., Neto, P. C. & Fraga, A. C. (2008). Avaliação da qualidade dos óleos de macaúba. In: 5º Congresso Nacional de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Lavras, UFLA-MG, 1, 1-10.

Gontijo, M. J. M. & Roessing, A. C. (2001). Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja. (Documentos / Embrapa Soja n. 171).

Guarienti, E. P., Pinheiro, E., Godoy, L. P., Evangelista, M. L. S. & Lobato, A. (2012). Perdas de matéria-prima: um estudo de caso na indústria de óleo de soja. *Engevista*, 14, (1), 58-73.

Gunstone, F. D. (2005). Vegetables oils. In: F. Shahidi (6 ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products* New York: Wiley-Interscience.213-267p.

Haines, P. J. (1995). *Termal métodos of analysis: principles, applications and problems* (5 ed). Oxford: Chapman & Hall.

Hazebroek, J. P. (2000). Analysis of genetically modified oils. *Progress in Lipid Research*, 39, 477–506.

Henderson, A., Galeano, G. & Bernal, R. (1995). *Field Guide to the Palms of the Americas*. New Jersey: Princeton University.

Hiane, P. A., Ramos Filho, M. M., Ramos, M. I. L. & Macedo, M. L. R. (2005). Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: Characterization and fatty acid composition. *Brazilian Journal of Food Technology*, 8, 256-259.

Hiane, P. A., Baldasso, P. A., Marangoni, S. & Macedo, M. L. R. (2006). Chemical and nutritional evaluation of kernels of bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26, (3), 683-689.

Huang, C. L. & Sumpio, B. E. (2008). Olive oil, the Mediterranean diet and cardiovascular health. *Journal of the American College of Surgeons*, 207, 407–416.

Hui, Y. H. (1996). *Bailey's industrial oil and fat products*. 5^a. ed., New York: Wiley, 1996, p. 497-601, 603-654.

IAL. (1985). Instituto Adolfo Lutz. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. São Paulo.

IUPAC. (1979). International Union of pure and applied chemistry. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. 6a ed. Oxford.

Jorge, N. & Gonçalves, L. A. G. (1998). *Boletim SBCTA*, 32, 40.

Jorge, N., Bellei, B.P.S., Lunardi, V.M. & Malacrida, C.R. (2005). Alterações dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, 28, (6), 947-951.

Karabulut, I., Turan, S. & Ergin, G. (2004). Effects of chemical interesterification in solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *Eur. Food Res. Technol.*, 218, 224-229.

Knothe, G. & Dunn, R. O. (2003). Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, (10), 1021-1026.

Kristott, J. (2003). High-oleic oils-how good are they for frying?. *Lipid Technology*, 15, 29-32.

Kull, D. & Pfander, H. (1995). Appendix: List of new carotenoids. In: Britton, G.; Liaaen-Jensen, S. & Pfander, H. (Eds.). *Carotenoids Volume 1A: Isolation and Analysis*. Basel: Birkhauser Verlag, p. 295-317.

Kusdiana, D. & Saka, S. (2001). Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering*, 34, 383-387.

Lin, S. W. & Huey, S. M. (2009). High oleic enhancement of palm olein via enzymatic interesterification. *Journal of Oil Science*, 58, 549-555.

Lopes, K. S. (2008). Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja. Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Universidade Federal do Paraná.

Lorenzi, G. M. A. C. (2006). *Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável*. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Paraná.

Lorenzi, H. & Matos, F. J. A. (2002). Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas. Nova Odessa: Instituto Plantarum.

Mapa. (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Anexo I – Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais refinados. Publicado no Diário Oficial da União de 26/12/2006, Seção 1, 140p. Disponível em:<http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-instrucao-normativa-49-de-22-12-2006-oleos-vegetais.pdf>.

Mapa. (2012). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. “Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012” – “Regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva”. Disponível em: http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2012/02/instru%c3%87%c3%83o-normativa-n%c2%ba-1-de-30-de-janeiro-de-2012_mapa.pdf.

Marques, A. C., Valente, T. B. & Rosa, C. S. (2009). Formação de toxina durante o processamento de alimentos e as possíveis consequências para o organismo humano. *Revista de Nutrição*, 22, 283-293.

Mayer, A. M. & Palijakoff-Mayber, A. (1975). *The germination of seeds*. Pergamon Press, 263p.

Medina-Juarez, L. A., Gamez, M. N., Ortega, G. J., Noriega, R. J. A. & Angulo, G. O. (2000). Trans fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 721–724.

Moretto, E. & Fett, R. (1998). *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela.

Moretto, E., Fett, R. & Gonzaga, L.V. (2002). *Introdução à Ciência de Alimentos*. Florianópolis. Editora: UFSC, 255p.

Motta, V. T. (2009). *Bioquímica Clínica para o Laboratório*, 5 ed. Med. book, 400p.

Motta, V. T. (2012). *Bioquímica Básica. Lipídeos e Membranas*. Disponível em: <<http://www.gilvan.pro.br/lipidios.pdf>> Acesso em 20 de agosto de 2012.

Nascimento, R. J. S., Couri, S. & Freitas, S.P. (2008). Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 30, 1-5.

Nelson, D. L. & Cox, M. M. (2011). *Princípios de bioquímica de Lehninger*. (5 ed.). São Paulo: Sarvier.

Ngadi, M., Li, Y. & Oluka, S. (2007). Quality changes in chicken nuggets fried in oils with different degrees of hydrogenatation. *LWT - Food Science and Technology*, 40, (10), 1784–1791.

Nucci, S. M. (2007). *Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genética de população de macaúba*. Dissertação (Mestrado em agricultura tropical e subtropical). Instituto Agronômico, Campinas - SP.

Oetterer, M., Regitano-d'Arce, M. A. B. & Spoto, M. H. F. (2006). *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos*. Barueri, SP: Manole.

Oliveira, C. G. (2001). *Proposta de modelagem para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo indústria*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Osaka, M. & Batalha, M. O. (2008). Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: realidade e desafio. In: XLIV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Fortaleza – CE.

Osawa, C. C., Gonçalves, L. A. G., & Ragazzi, S. (2006). Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. *Química Nova*, 29, 593-599.

Osha. (2011). Occupational Safety and Health Guideline for n-Hexane. Disponível em <<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/nhexane/recognition.html>>. Acesso em 10 de agosto 2011.

Ovesen, L., Lath, T. & Hansen, K. (1998). Fatty acid composition and contents of *trans* monounsaturated fatty acids in frying fats, and in margarines and shortenings marketed in Denmark. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75, (9), 1079–1083.

p.101 – 107.

Paraíso, P. R., Andrade, C. M. G. & Zemp, R. J. (2003). Destilação da miscela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 23, (3), 459-467.

Paucar-Menacho, L. M., Silva, L. H., Sant'ana, A. de S. & Gonçalves, L. A. G. (2007). Refino de óleo de farelo de arroz (*Oriza sativa L.*) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27, 45-53.

Pereda, J. A. O., Rodríguez, M. I. C., Álvarez, L. F., Sanz, M. L. G., Minguillón, G. D. G. de F., Perales, L. de la H. & Cortecero, M. D. S. (2005). *Tecnologia de alimentos. v.2: Alimentos de origem animal*. Porto Alegre: ARTMED, cap.13, p.241-267.

Pérez–Camino, M.C., Márquez-Ruiz, G. & Salgado Raposo, A. (1988). Alteración de grasas usadas en fritura. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación. *Grasas y Aceites*, 39, (2).

Pianovski, A. R.; Vilela, A. F. G.; Da Silva, A. A. S.; Lima, C. G.; Da Silva, K. K.; Carvalho, V. F. M.; De Muis, C. R.; Machado, S. R. P. & Ferrari, M. (2008). Usos do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Revista brasileira de Ciências Farmacêuticas*. 44, 249.

Potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do Cerrado. (2011). [Editorial]. *A lavoura*. Disponível em: <<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>> Acesso em: 30 de agosto de 2011.

Pott, A. & Pott, V. J. (1994). *Plantas do Pantanal*. EMBRAPA.

Ramalho, V. C. & Jorge, N. (2006). Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, 29, (4), 755-760.

Ramos, M. I. L., Ramos Filho, M. M., Hiane, P. A., Braga Neto, J. A. & Siqueira, E. M. A. (2008). Qualidade nutricional da polpa de bocaiúva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 90-94.

Ratter, J. A., Bridgewater, S. & Ribeiro, J. F. (2003). Analysis of the floristic composition of the Brazilian Cerrado vegetation. III: comparison of the woody vegetation of 376 areas. *Edinburgh Journal of Botany*, 60, 57-109.

Rodriguez-Amaya, D. B. & Kimura, M. (2004). *Harvest Plus Handbook for carotenoid analysis*. Washington, DC: International Food Policy Research Institute; Cali: International Center for Tropical Agriculture (Technical Monograph 2).

Rodriguez-Amaya, D. B. (2002). Brazil: a bounty of carotenoid sources. *Sight and Life Newsletter*, 4, 3-9.

Rodriguez-Amaya, D. B., Kimura, M. & Amaya-Farfan, J. (2008). Fontes Brasileiras de carotenóides: Tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos. Brasília: MMA/SBF.

Roscoe, R., Richetti, A. & Maranhão, E. (2007). Análise de viabilidade técnica de oleaginosas para produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul. *Revista Política Agrícola*, 16, 48-59.

Rupollo, G., Gutkoski, L. C., Marini, L. J. & Elias, M. C. (2004). Sistemas de armazenamentos herméticos e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. *Ciência Rural*, 34, 1715-1722.

Sanibal, E. A. A. & Mancini-Filho, J. (2002). Correlação de compostos polares formados nos óleos e gorduras no processo de fritura de imersão com parâmetros físicos e químicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 37, 26p.

Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of Fatty Acids In: Shahidi, F. (Org.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York p.565-576.

Sherwin, E. R. (1978). Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal American Oil Chemists' Society*, 55, 809-814.

Shyamala, B. N., Gupta, S. S., Lakshmi, A. J. & Prakash, J. (2005). Leafy vegetable extracts-antioxidant activity and effect on storage stability of heated oils. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Berlin, v. 6, n. 2, p. 239-245.

Silva, F. A. M., Borges, M. F. M. & Ferreira, M. A. (1999). Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, 22, (1), 94-103.

Silva, M. R., Lacerda, D. B. C. L., Santos, G. G. & Martins, D. M. de O. (2008). Caracterização química de frutos nativos do Cerrado. *Ciência Rural*. 38, 1790-1793.

Singh, J. & Bargale, P. C. (2000). Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, 43, 75-82.

Somerville, C., Browse, J., Jaworski, J. G. & Ohlrogge, J. B. (2000). Lipids in: Buchanan, B., Grisse, W., & Jones, R. (eds). *Biochemistry and molecular biology of plants*, 456-527.

Teles, H. F. (2009). Caracterização de ambientes com ocorrência natural de *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart. e suas populações nas regiões centro e sul do estado de Goiás. Dissertação (Mestrado em Agronomia, área de concentração: Produção Vegetal). 137p. Universidade Federal de Goiás, Goiânia - GO.

Trujillo-Quijano, J.A. (1997). Óleo de Palma: Um Produto Natural. *Revista Óleos & Grãos*, p.19-23, Mar/Abr.

USDA. (2012a). United States Department of Agriculture – USDA. The Oilseeds Group. World markets and trade circular series Oilseeds 07-12 July 2012. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdreport.aspx?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=533&hidReportRetrievalTemplateID=5>. Acesso em: agosto de 2012.

USDA. (2012b). United States Department of Agriculture. Disponível em: <http://www.pecad.fas.usda.gov/ogamaps/default.cfm?comdty=Oilseed&attribute=Production>. Acesso em: agosto de 2012.

USDA. (2013). United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Table 06: Major vegetable oils: World Supply and Distribution (Country View). Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdreport.aspx?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=705&hidReportRetrievalTemplateID=8>. Acesso em: janeiro de 2013.

Varela, G., Moreiras–Varela, O. & Ruiz–Roso, B. (1983). Utilización de algunos aceites em frituras repetidas. Câmbios em las grasas y análisis sensorial de los alimentos fritos. *Grasas y Aceites*, 34, (2), 101 – 107.

Voet, D., Voet, G. J. & Pratt, C. W. (2002). *Fundamentos de Bioquímica*. Porto Alegre: Artmed.

Wendlandt, W. W. (1986). *Thermal Analysis*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 58 (5).

Wiesenborn, D., Doddapaneni, R., Tostenson, K. & Kangas, N. (2001). Cooking indices to predict screw-press performance for crambe seed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78: 467-471.

Zanotta, P. A. (1999). *Ensaio Cinéticos de Clarificação do Óleo de Soja*. Dissertação de mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

CAPÍTULO 2

Artigo elaborado de acordo com as normas da revista LWT – Food Science and
Technology
([www.elsevier.com/journals/lwt-food-science-and-technology/0023-6438/guide-
for-authors](http://www.elsevier.com/journals/lwt-food-science-and-technology/0023-6438/guide-for-authors))

REFINO DO ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.)

RESUMO

O óleo da polpa dos frutos de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.), palmeira com potencial para alta produção de óleos em diversos biomas da América Tropical, caracteriza-se por elevada concentração de ácido oleico e carotenoides. Para atender requisitos legais e mercadológicos para óleos vegetais comestíveis e contribuir para o estabelecimento de padrões legais, este trabalho objetiva obter óleo de polpa de macaúba refinado em escala de laboratório. O óleo bruto obtido por prensagem foi submetido sequencialmente às etapas de refino: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Em cada passo do refino o óleo foi avaliado quanto a índice de acidez, índice de peróxidos, absorvidade molar a 232 e 270 nm, umidade, índice de refração, índice de saponificação, matéria insaponificável e análise de cor. As frações majoritárias no perfil de ácidos graxos do óleo bruto e das etapas do refino foram o oleico e o palmítico, respectivamente. O conteúdo de gordura sólida foi determinado no óleo bruto e refinado nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C. O processo de refino aplicado para o óleo bruto da polpa de macaúba foi eficiente, gerando produto final com características de identidade e qualidade exigidas pela legislação brasileira para óleos refinados.

Palavras-chave: degomagem, neutralização, branqueamento, desodorização, carotenóides, ácido graxo, palmeira.

ABSTRACT

The oil from the fruit pulp of macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.), palm with high potential for oil production from different biomes of tropical America, is characterized by high concentration of oleic acid and carotenoids. To meet legal requirements and market and contribute to the establishment of legal standards, this paper aims to obtain pulp macaúba oil refined in a laboratory scale. The crude oil obtained by pressing was subjected sequentially to refining steps: degumming, neutralization, bleaching and deodorization. At each step of refining the oil was evaluated for acid value, peroxide value, molar absorptivity at 232 and 270 nm, humidity, refractive index, saponification index, unsaponifiable matter and color analysis. Fractions majority in fatty acid profile of the crude oil and the refining steps were oleic and palmitic respectively. The solid fat content was determined in crude and refined oil at temperatures of 10, 20, 25, 30, 35 and 40 °C. The process of refining crude oil applied to the pulp macaúba was efficient, generating final product identity and quality characteristics required by Brazilian law for refined oils.

Keywords: degumming, neutralization, bleaching, deodorization, carotenoids, fatty acid, palm tree.

1. Introdução

O preço pago pelos óleos vegetais tem se elevado significativamente em decorrência do aumento da demanda e limitação de oferta. Dentre as alternativas para produção de óleo para consumo humano, a macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) tem sido considerada como uma espécie com grande potencial para exploração racional. Os frutos desta palmeira podem produzir dez vezes mais óleo que a soja por área (Roscoe, Richetti, & Maranhão, 2007).

O óleo da polpa de macaúba é composto majoritariamente pelo ácido oléico 65,87%, e contém também ácido palmítico, 15,96% (Hiane, Ramos Filho, Ramos, & Macedo, 2005). Este óleo vem sendo chamado popularmente de azeite do cerrado (Potencialidades, 2011) devido à similaridade com o azeite de oliva o qual contém 55 a 83% de ácido oleico e 7,5 a 20,0% de ácido palmítico (Mapa, 2012).

Outra característica importante do óleo de polpa de macaúba é a presença de elevadas concentrações de carotenoides, com predominância do beta caroteno, que conferem coloração alaranjada (Rodriguez-Amaya, Kimura, & Amaya-Farfan, 2008).

Os óleos brutos obtidos por prensagem ou solvente apresentam quantidades variáveis de substâncias não glicéridicas. Na maioria dos óleos vegetais brutos, há uma quantidade significativa de substâncias de naturezas diversas tais como: ácidos graxos livres, fosfolipídeos, tocoferóis, fragmentos de proteínas, pigmentos, esteróis, ceras, vitaminas e materiais resinosos e mucilaginosos (Oetterer, Regitano-d'Arce, & Spoto, 2006).

Embora o consumo de óleos brutos, como azeite de oliva e azeite de dendê, seja amplamente praticado a maior parte da produção é destinada ao refino, visando atender às especificações requeridas pelo mercado consumidor e órgãos regulamentadores.

O objetivo do refino é eliminar completamente ou parcialmente substâncias que afetam a cor, estabilidade, aroma e sabor dos óleos (Medina-Juarez et al., 2000). Segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Mapa, 2006), óleo vegetal comestível é definido como o “*produto alimentício constituído principalmente por triglicerídeos de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal refinada mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Poderão conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfatídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo vegetal*”.

O valor pago por óleos comestíveis pode aumentar em média 115,5% após o processo de refino. Portanto, ofertar óleos refinados constitui-se numa importante forma de agregação de valor.

O processo de refino se dá em várias etapas. Usualmente são realizadas em sequência: degomagem, neutralização (desacidificação), clarificação (branqueamento) e desodorização (Moretto & Fett, 1998).

A degomagem têm por finalidade, a remoção dos fosfolipídeos ou fosfatídeos (gomas e lecitinas), açúcares, resinas, fragmentos de proteínas, insolúveis em óleo e solúveis em água (Dumont & Narine, 2007). A neutralização consiste em tratar o óleo com um álcali de forma a reduzir o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto (Hui, 1996). O branqueamento é realizado para remover os pigmentos. Além do aspecto visual, o branqueamento também contribui para melhorar a estabilidade do óleo, uma vez que algumas das substâncias removidas têm ação catalítica em reações de deterioração de lipídeos (Oliveira, 2001). A desodorização visa à eliminação de compostos voláteis responsáveis por sabor e odor desagradáveis no óleo.

No Brasil, os óleos vegetais refinados destinados ao consumo humano devem atender a parâmetros de qualidade e identidade regulamentados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (Mapa, 2006). Não existe regulamentação para óleo de polpa de macaúba até o momento. Portanto, os padrões deverão ser estabelecidos com a disponibilização deste óleo em larga escala no mercado.

As propriedades físicas dos óleos, sobretudo aquelas relacionadas à temperatura de fusão, são determinantes na definição de usos como ingrediente em produtos comerciais. A proporção de sólidos em função da temperatura está relacionada ao perfil de ácidos graxos existentes no triacilglicerol. No óleo de polpa de macaúba esta propriedade ainda não foi relatada na literatura.

Em razão do grande potencial produtivo da macaúba e as características desejáveis do óleo de polpa, objetivou-se avaliar o óleo de polpa de macaúba bruto e as alterações ocorridas no óleo durante as etapas do refino em escala de bancada, quanto às características de qualidade e identidade exigidas pelo órgão regulamentador para óleos vegetais comestíveis.

2. Material e métodos

2.1. Coleta dos frutos, despulpamento e extração lipídica

Frutos maduros de macaúba foram coletados diretamente do cacho no município de Dourados na fazenda Paraíso, estado de Mato Grosso do Sul, nas coordenadas geográficas 22°14'S e 54°55'W, com altitude média de 446 metros. As coletas foram realizadas no mês de dezembro de 2011. Os frutos foram secos em secador por convecção a 80 °C ± 10 °C por 7 horas. Os frutos a serem utilizados para obtenção da polpa foram selecionados, desprezando aqueles que apresentavam injúrias, podres e com presença de fungos. Em seguida os frutos selecionados foram despulpados em despulpadora mecânica de martelos. As condições de secagem foram estabelecidas em ensaios preliminares, dados não apresentados.

A extração do óleo da polpa foi realizada em prensa tipo *expeller* (Marca Ecirtec, modelo MPE-40). A seguir, procedeu-se a centrifugação a 3.900 rpm/10 min. em centrífuga (Marca Quimis, modelo Q222TM104), para remoção de sujidades e macropartículas presentes. Este óleo isento de macropartículas foi denominado de óleo bruto e foi armazenado em vidro âmbar em freezer a -20 °C com inertização em N₂ até a realização das análises.

2.2 Processo de refino do óleo bruto

A partir do óleo bruto efetuaram-se as etapas de refino estabelecidas em condições de laboratório (Figura 1).

A primeira etapa constituiu-se na degomagem do óleo. Foi realizada com adição de água destilada na proporção (1:2) água:óleo, em seguida submetida ao aquecimento em banho-maria por 30 min/60 °C e agitação constante, seguido de centrifugação a 3.900 rpm/10 min, o óleo degomado foi retirado do tubo com o auxílio de uma pipeta Pasteur. O óleo degomado foi submetido a etapa seguinte de neutralização dos ácidos graxos livres, que foram neutralizados com solução aquosa de hidróxido de sódio equivalente a 6 °Baumé, a mistura foi aquecida em banho-maria a 60 °C por 30 min sob agitação, seguido de centrifugação por 15 min. A quantidade necessária de NaOH foi determinada através de ensaios preliminares a

partir da acidez inicial do óleo bruto a ser utilizado no processo do refino. Para a remoção de pigmentos, o óleo neutralizado foi branqueado através de tratamento com 10% de terra ativada (Marca Oil:dri) em relação ao peso do óleo. Essa concentração foi considerada a mais eficiente no processo de clarificação do óleo bruto da polpa de macaúba. A concentração do adsorvente (terra ativada) a ser utilizada na etapa de clarificação do óleo da polpa de macaúba foi estabelecida após ensaios com diferentes concentrações de terra ativada (5,0, 7,5 e 10%). A mistura óleo/terra foi aquecida sob vácuo em banho-maria a 90 °C por 25 min. Após este tempo, a mistura óleo/terra foi resfriada à temperatura ambiente para interromper o fenômeno de adsorção e em seguida, centrifugada a 3.900 rpm/15 min. O óleo clarificado foi retirado do tubo com auxílio de uma pipeta Pasteur e submetido ao processo de desodorização. O método utilizado para desodorização foi arraste a vapor sob vácuo. O óleo foi mantido em contato com o vapor sob agitação por 15 minutos. A seguir, interrompeu-se a alimentação com vapor e manteve-se o vácuo por 15 min para eliminar água residual. Procedeu-se a centrifugação a 3.900 rpm por 10 min com 0,2 g de sulfato de sódio anidro ao óleo, visando à remoção dos traços de água. Desta forma, foi obtido o óleo refinado da polpa de macaúba.

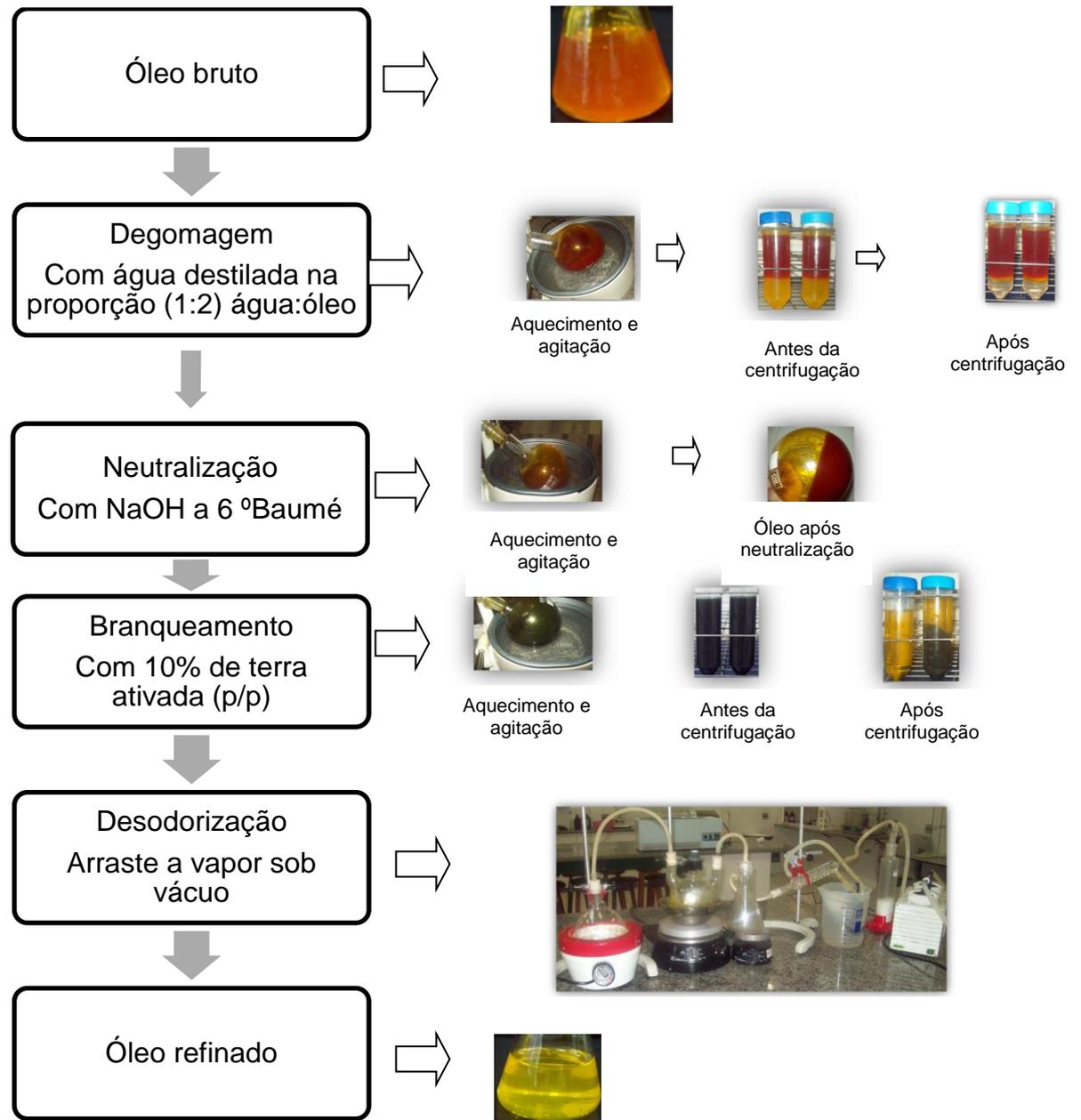


Figura 1. Fluxograma do processo de refino químico do óleo bruto da polpa de macaúba.

2.3. Propriedades físico-químicas no óleo durante as etapas do refino

As amostras do óleo bruto e das etapas do refino foram caracterizadas por diversos métodos para monitorar o comportamento do óleo durante o processo de refino. Foram determinados o teor de ácidos graxos livres em ácido oleico e índice de peróxidos expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo (AOCS, 1995). A umidade no óleo foi obtida em titulador Karl Fischer (Marca Mettler, modelo DL31). O índice de refração foi determinado com refratômetro de ABBÉ termostatizado a 20 °C (AOAC, 2005). Absortividade molar foi avaliada a 232 nm e 270 nm como indicadores da formação de compostos primários e secundários de oxidação do óleo, respectivamente. A análise foi realizada em espectrofotômetro (Marca Aquamate, modelo v. 4,55), utilizando isoctano grau UV/HPLC (Tedia), de acordo com método da IUPAC (1979).

Compostos polares totais foram determinados com auxílio do instrumento de medição (Testo 270) controlador de óleos alimentares.

A cor foi analisada de acordo com a escala Lovibond em colorímetro Tintometer, modelo Lovibond PFx995 automático AOAC, (2005).

Índice de saponificação, definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de óleo ou gordura, foi obtido de acordo com método da AOAC, (2005).

Matéria insaponificável, correspondente à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes orgânicos, foi determinada de acordo com AOAC (2005).

2.4. Perfil de ácidos Graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba foi determinado em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Marca Agilent Technologies, Modelo 6890 N). Os ésteres metílicos de ácidos graxos, produzido com o catalisador trifluoreto de Boro (BF_3), foram avaliados sob as seguintes condições: temperatura do injetor de 225 °C; temperatura do detector de 285 °C; temperatura da coluna (HP-88 100 m x 0,250 mm) de 160 °C inicial por 3 minutos, rampa de 3 °C/min até 190 °C por 6 minutos e rampa de 6 °C/min até temperatura

final de 230 °C por 12 minutos. O tempo total da corrida foi de 37,67 minutos, razão de split 100:1, fluxo de gás hidrogênio 40 mL/min, fluxo de ar sintético 450 mL/min, fluxo de gás hélio 40 mL/min, volume de injeção 1 µL. A identificação dos ácidos graxos foi realizada através da comparação do tempo relativo dos picos existentes na amostra com o tempo relativo dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (C8-C22, Supelco). O tempo de retenção relativo foi calculado através da contaminação das amostras e do padrão mix com um padrão interno (Undecanoato de Metila). A proporção dos ésteres metílicos foi determinada através da integração das áreas dos picos.

2.5. Conteúdo de gorduras sólidas (SFC)

Determinado pela técnica de RMN, conforme método AOCS (1993). A análise foi realizada nas seguintes temperaturas: 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C.

2.6. Delineamento Experimental

O óleo bruto de polpa de macaúba obtido nas sucessivas prensagens foi homogeneizado tendo-se um único lote, a partir do qual todo o ensaio de refino foi realizado. O experimento foi realizado em esquema inteiramente casualizado, com quatro repetições, isto é, todas as etapas de refino foram realizadas quatro vezes. E as análises feitas sequencialmente. As amostras foram retiradas em quatro repetições de cada etapa. As análises físico-químicas realizadas em triplicata.

O conteúdo de gordura sólida total foi determinado nas quatro repetições do óleo bruto e refinado.

Os dados foram tratados análise de variância e comparação de médias por teste de Tukey através do software GraphPad InStat Demo.

3. Resultados e discussão

O índice de acidez e o índice de peróxido são descritos como parâmetros de qualidade em óleos vegetais (Mapa, 2006). A elevação nos valores destes índices demonstra a ocorrência de reações hidrolíticas e oxidativas, respectivamente.

Os valores de índices de acidez e peróxidos encontrados para o óleo bruto atendem as especificações da Legislação Brasileira para óleos brutos, ou seja, máximo 5% de ácidos graxos livres e 10 meqO₂/kg para o índice de peróxidos (Anvisa, 1999).

Para o óleo degomado e neutralizado, os valores também atenderam as especificações, que determina o máximo de 1,0 e 0,5% de ácidos graxos livres, respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do processo do refino.

Etapas do refino	Índice de Acidez (% ac oleico)	Índice de Peróxidos (meqO ₂ /kg)	Umidade (%)	Absortividade molar	
				232 nm	270 nm
Óleo bruto	1,06 ^a ±0,01 ¹	0,00 ^e ±0,00	0,14 ^b ±0,01	2,04 ^{NS} ±0,05	0,56 ^a ±0,02
Degomagem	0,77 ^b ±0,05	4,62 ^b ±0,10	0,25 ^a ±0,03	2,09 ^{NS} ±0,07	0,46 ^{bc} ±0,05
Neutralização	0,11 ^{ed} ±0,06	5,60 ^a ±0,10	0,14 ^b ±0,02	2,09 ^{NS} ±0,11	0,45 ^c ±0,04
Branqueamento	0,20 ^c ±0,04	1,04 ^d ±0,14	0,08 ^d ±0,01	1,90 ^{NS} ±0,13	0,33 ^e ±0,02
Desodorização (óleo refinado)	0,14 ^d ±0,05	1,94 ^c ±0,07	0,09 ^{cd} ±0,01	1,92 ^{NS} ±0,12	0,35 ^{de} ±0,03
Legislação óleo bruto ²	≤ 5,0	≤ 10,0	≤ 0,2	ND	ND
Legislação óleo refinado ³	≤ 0,1	≤ 2,5	≤ 0,1	ND	ND
Legislação azeite de oliva virgem extra ⁴	≤ 0,8	≤ 20,0	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22

¹média±desvio padrão. Letras diferentes na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey (P<0,05).

²Legislação óleo bruto (Anvisa, 1999).

³Legislação óleo refinado. Valor adaptado da legislação (Mapa, 2006). Valor originalmente dado em mgKOH/g.

⁴Legislação do azeite de oliva (Mapa, 2012).

NS – não significativo.

ND – não determinado.

O índice de acidez na etapa de degomagem diminuiu em comparação ao óleo bruto (Tabela 1). Na etapa de neutralização a quantidade de álcali utilizada foi efetiva no processo de neutralização dos ácidos graxos livres, e não ocorreu a saponificação da amostra (formação de sabão). A quantidade de álcali utilizada no

processo de neutralização dos ácidos graxos livres é de grande importância, pois o excesso do álcali pode favorecer a saponificação total, cujo resultado final seria a formação de sabão, sendo uma reação irreversível (Tabela 1). Na etapa de branqueamento observa-se um aumento na acidez, o uso da terra ativada no processo justifica este aumento, pois as terras clarificantes são preparadas com silicatos de alumínio, e ativadas por aquecimento com ácido clorídrico ou sulfúrico.

No Brasil existem dois órgãos regulamentadores para os padrões de óleos vegetais comestíveis comercializados no Brasil. O óleo desodorizado apresentou índice de acidez superior ao padrão determinado pelo Mapa (2006), que determina o valor do índice de acidez em mgKOH/g de óleo (Tabela 1). Por outro lado, o valor atingido está de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 1999), que estabelece índice de acidez máximo de 0,3% de acidez em ácido oleico para óleos refinados.

Nas etapas de degomagem e neutralização houve elevada formação dos peróxidos (Tabela 1), produtos primários de oxidação. No branqueamento estes compostos degradados foram parcialmente removidos (Tabela 1). Durante a desodorização houve novamente um acréscimo do índice de peróxidos (Tabela 1). Possivelmente em decorrência das condições de realização desta operação que envolve elevada temperatura e contato direto do óleo com fluxo de ar atmosférico, fatores promotores da oxidação. Entretanto, o índice de peróxidos para o óleo refinado da polpa de macaúba, não ultrapassou limite máximo estabelecido pela legislação de 2,5 meqO₂/kg (Mapa, 2006).

A absorvidade molar detectada a 232 nm indica a presença de compostos primários de degradação dos lipídeos constituídos por dienos conjugados. Quando determinada a 270 nm, a absorvidade molar indica a presença de trienos conjugados que são compostos formados na degradação secundária de lipídeos. A regulamentação existente para absorvidade é para o azeite de oliva virgem extra, que estabelece valores máximos de 2,50 a 232 nm e 0,22 a 270 nm (Tabela 1) (Mapa, 2012). Tomando o azeite de oliva apenas como comparativo, o óleo bruto da polpa de macaúba apresentou valor de absorvidade a 232 nm abaixo do permitido pela legislação brasileira. A absorvidade a 232 nm não apresentou diferença para o óleo bruto e suas respectivas etapas do refino (Tabela 1).

O óleo bruto da polpa de macaúba apresentou absorvidade a 270 nm, acima do permitido pela legislação para o azeite de oliva virgem extra de no máximo 0,22

(Tabela 1). Entretanto, durante as etapas do refino não se observou o aumento dos compostos secundários (Tabela 1).

A umidade do óleo bruto, 0,14%, ficou dentro do limite estabelecido pela legislação para esta classe de produto (Tabela 1). Na etapa de degomagem a umidade se elevou (Tabela 1), devido à adição de água ao óleo como parte do procedimento para a retirada de gomas e fosfolipídeos. No branqueamento, a água presente foi reduzida pela ação da terra ativada e permaneceu baixa após o processo de desodorização. A utilização do vácuo após o término da desodorização e a adição do sulfato de sódio na centrifugação do óleo desodorizado, provavelmente contribuíram na remoção da água presente mantendo o valor abaixo do limite máximo de 0,1% estabelecido pela legislação (Tabela 1).

Os índices de refração e de saponificação não foram alterados durante o refino (Tabela 2). Ferreira, Lucien, Amaral, & Silveira (2008) encontraram valor de 202,71 mg KOH/g para o índice de saponificação e para o índice de refração de 1,4651 em óleo bruto dos frutos da palmeira do tucumã. O óleo de tucumã apresenta perfil de ácidos graxos de 67,62% de ácido oleico e 22,90% de palmítico, fração monoinsaturada maior que o óleo bruto da polpa de macaúba. Os índices de saponificação e refração estão relacionados com as características específicas de cada óleo vegetal, como comprimento das cadeias dos ácidos graxos, peso molecular médio e as insaturações presentes.

Para óleos refinados, o índice de saponificação do óleo de soja determinado pelo Mapa (2006) deve ser de no mínimo 189 e máximo 195 mg KOH/g (Quadro 1). Para o óleo refinado da polpa de macaúba este índice apresentou-se maior, pois o índice de saponificação indica que quanto maior o comprimento médio da cadeia de ácido graxo, e quanto maior as insaturações presentes na cadeia menos potássio utilizado na saponificação será absorvido por peso (Moretto & Fett, 1998; IAL, 2005). O óleo de soja apresenta perfil de ácido graxo com proporções bem mais elevadas de ácidos graxos insaturados, em torno de 52% de ácido linoleico e 6% de linolênico por este motivo o índice de saponificação é mais baixo (Chowdhury, Banu, Khan & Latif, 2007).

Tabela 2. Parâmetros de identidade e qualidade do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do processo do refino.

Etapas do refino	Índice Refração a 20 °C	Índice de Saponificação mg KOH/g	Matéria Insaponificável g/100 g	Escala Lovibond	
				Cor Amarela	Cor Vermelha
Óleo bruto	1,4665 ^{NS} ±0,0 ¹	197,05 ^{NS} ±2,24	0,76 ^{ab} ±0,06	70,0 ^a ±0,0	13,9 ^c ±0,0
Degomado	1,4667 ^{NS} ±0,0	204,56 ^{NS} ±6,83	0,79 ^a ±0,06	70,0 ^a ±0,0	16,3 ^b ±0,8
Neutralizado	1,4667 ^{NS} ±0,0	201,66 ^{NS} ±8,67	0,70 ^{bc} ±0,05	29,0 ^b ±0,8	19,1 ^a ±0,8
Branqueado	1,4667 ^{NS} ±0,0	205,40 ^{NS} ±8,90	0,77 ^{ab} ±0,03	15,0 ^d ±0,6	2,7 ^{de} ±0,6
Desodorizado (óleo refinado)	1,4667 ^{NS} ±0,0	204,15 ^{NS} ±7,81	0,69 ^c ±0,03	17,0 ^{cd} ±0,6	2,4 ^e ±0,6

¹médias±desvio padrão. Letras diferentes na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey (P<0,05). NS - não significativo.

Comparativamente, o óleo bruto da polpa de macaúba apresentou índice de saponificação próximo ao limite máximo estabelecido para azeite de oliva virgem extra (Quadro 1). A similaridade do resultado pode estar relacionada ao perfil de ácidos graxos semelhante entre estes óleos (Tabela 3).

Quadro 1. Padrões de identidade para o azeite de oliva virgem extra, azeite de oliva refinado e óleo de soja.

Padrão	Azeite oliva virgem extra ¹	Azeite de oliva refinado ¹	Óleo de soja ²
Índice Refração a 20 °C	≥1,4677 ≤1,4705	≥1,4680 ≤1,4707	≥1,466 ≤1,470
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	≥184 ≤196	≥182 ≤193	≥189 ≤195
Matéria Insaponificável (g/100 g)	≤1,5	≤1,2	≤1,5

¹Legislação para o azeite de oliva (Mapa, 2012).

²Legislação óleo refinado (Mapa, 2006).

Órgãos regulamentadores brasileiros (Anvisa, 1999, Mapa, 2006) determinam que o teor de matéria insaponificável do azeite de oliva extra virgem e dos óleos vegetais refinados deve ser de no máximo 1,5 g/100 g. Os valores para matéria insaponificável no óleo bruto de macaúba e os óleos obtidos nas etapas do refino apresentaram valores dentro do recomendado para óleos refinados, mostrando a eficiência do refino (Tabela 2). A presença destas substâncias insaponificáveis pode interferir na estabilidade do óleo quando submetido ao aquecimento e durante o armazenamento.

A análise de cor do óleo de macaúba mostra a coloração amarela máxima para o óleo bruto e degomado, indicando a presença de carotenoides (Tabela 2), sendo estes responsáveis pela coloração de amarelo, laranja e vermelho de muitas frutas e hortaliças (Rodriguez-Amaya et al., 2008). A partir da neutralização ocorreu intensa redução da cor amarela (Tabela 2), sugerindo que estes componentes foram degradados devido à adição do álcali e temperatura empregada no processo.

Por outro lado, nas etapas iniciais de degomagem e neutralização a cor vermelha aumentou. Possivelmente a presença de compostos oxidados indicados pelo aumento de peróxidos e Absortividade a 232 nm (Tabela 1) conferiram coloração avermelhada ao óleo. Com o branqueamento a cor vermelha foi intensamente reduzida (Tabela 2). A figura 2 mostra a cor do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba.

O óleo desodorizado também atendeu as características de qualidade: quanto ao aspecto a 25 °C apresentando-se límpido e isento de impurezas; odor, sabor e cor característicos do produto.

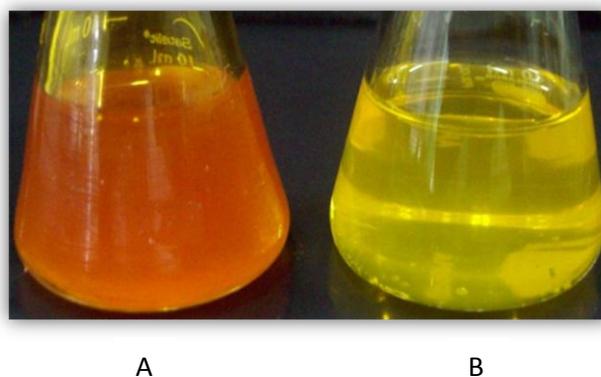


Figura 1. Aspecto visual da cor do óleo bruto (A) e refinado (B) da polpa de macaúba.

O perfil de ácidos graxos do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do refino mostra o ácido oleico (monoinsaturado) e o palmítico (saturado) como majoritários (Tabela 3).

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba bruto e das etapas do refino.

Óleo	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1 (ω 7)	C18:0 (ω 6)	C18:1 (ω 9)	C18:2 (ω 6)	C18:3 (ω 3)	C20:0	C20:1
Bruto	-	1,32 $\pm 0,06$	0,58 $\pm 0,01$	22,04 $\pm 0,36$	2,88 $\pm 0,38$	3,59 $\pm 0,16$	59,66 $\pm 0,95$	3,89 $\pm 0,03$	0,88 $\pm 0,01$	0,17 $\pm 0,01$	0,10 $\pm 0,00$
Degomado	0,19 $\pm 0,01$	1,12 $\pm 0,05$	0,53 $\pm 0,02$	20,40 $\pm 0,26$	2,89 $\pm 0,05$	3,54 $\pm 0,00$	61,04 $\pm 0,11$	4,02 $\pm 0,02$	0,81 $\pm 0,02$	0,16 $\pm 0,02$	0,14 $\pm 0,01$
Neutralizado	0,20 $\pm 0,01$	1,17 $\pm 0,03$	0,55 $\pm 0,00$	20,60 $\pm 0,07$	2,94 $\pm 0,00$	3,51 $\pm 0,00$	61,00 $\pm 0,05$	4,04 $\pm 0,02$	0,78 $\pm 0,00$	0,15 $\pm 0,01$	0,13 $\pm 0,00$
Branqueado	0,17 $\pm 0,01$	1,05 $\pm 0,01$	0,52 $\pm 0,01$	20,31 $\pm 0,26$	2,88 $\pm 0,03$	3,54 $\pm 0,01$	61,52 $\pm 0,17$	4,03 $\pm 0,04$	0,76 $\pm 0,03$	0,16 $\pm 0,00$	0,13 $\pm 0,00$
Desodorizado	0,21 $\pm 0,05$	1,16 $\pm 0,21$	0,54 $\pm 0,06$	20,52 $\pm 0,56$	2,85 $\pm 0,05$	3,56 $\pm 0,05$	61,10 $\pm 0,73$	4,03 $\pm 0,04$	0,74 $\pm 0,00$	0,16 $\pm 0,01$	0,13 $\pm 0,01$

médias \pm desvio padrão.

Em comparação ao óleo bruto, o óleo refinado apresentou um aumento de 2,41% para o ácido oleico, diminuição de 6,89% para ácido palmítico e 8,64% para o ácido linolênico.

O óleo da polpa dos frutos da palmeira *Elaeis guineenses*, conhecida no Brasil como dendê ou palma de óleo, é a fonte mais consumida de lipídeos atualmente no mundo e apresenta perfil de ácidos graxos distinto da macaúba. O dendê caracteriza-se por conter alto teor de saturados, sendo composto por 36,0 a 47,0% de ácido oleico e 35,0 a 47,0% de ácido palmítico (Anvisa, 1999).

Os óleos ricos em ácidos graxos oleico têm sido mais desejáveis pela indústria alimentícia, porque atendem tanto à demanda por estabilidade oxidativa quanto qualidade nutricional. Portanto, o óleo de macaúba atende a estes dois requisitos fundamentais para a atual indústria.

Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura (Chiu & Gioielli, 2002).

De acordo com Lida & Ali (1998), a facilidade do espalhamento de um determinado produto gorduroso a temperatura de refrigeração é dependente do

conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10 °C. Sendo imprescindível que o teor de sólidos não seja superior a 32% na temperatura de 10°C, garantindo assim ideal desempenho de espalhabilidade a temperatura de refrigeração.

O óleo bruto e refinado da polpa de macaúba apresentou gordura sólida somente até 10 °C. Os valores encontrados foram de $2,25 \pm 0,13\%$ e $6,07 \pm 0,35\%$ para o óleo bruto e refinado respectivamente. Este comportamento deve-se ao perfil de ácidos graxos, majoritariamente oleico. As aplicações do óleo de macaúba, portanto, devem considerar esta propriedade para indicar os usos mais adequados.

As frações oleína e estearina de palma apresentaram conteúdo de gordura sólida a 10 °C muito superior a 32%, isto indica que não possuem propriedade de espalhabilidade ideal a temperatura de refrigeração, resultados semelhantes também foram observados para misturas de estearina e oleína em diversas proporções (Soares, 2010). Por possuir este conteúdo de gordura sólida somente até 10 °C, possivelmente o óleo da polpa de macaúba pode ser usado na preparação de bolos, em frituras e para melhorar a consistência de cremes cosméticos (Chiu, Gioielli, & Sotero Solis, 2002).

Este foi o primeiro trabalho para obter óleo de macaúba refinado reportado. As condições de pós-colheita, preparo do fruto para extração do óleo, a prensagem e as operações de refino podem ser otimizadas para resultar num óleo com características ainda melhores.

4. Conclusão

Foi determinado um protocolo de refino para o óleo bruto da polpa de macaúba em escala de bancada, com base no modelo utilizado pelas indústrias atualmente.

Observou-se que os tratamentos realizados em cada uma das etapas do refino do óleo bruto da polpa de macaúba foram eficientes em não favorecer reações de hidrólise, no entanto, a acidez não foi reduzida ao limite estabelecido legalmente.

Ocorreram reações de oxidação durante o refino, mas o processo ao final foi eficiente para manter o nível de peróxidos dentro do estabelecido pela legislação.

Os valores para matéria insaponificável no óleo bruto de macaúba e os óleos obtidos nas etapas do refino apresentaram valores dentro do recomendado para óleos refinados, mostrando a eficiência do refino.

Comparativamente, o óleo bruto da polpa de macaúba apresentou índice de saponificação próximo ao limite máximo estabelecido para azeite de oliva virgem extra.

O perfil de ácidos graxos do óleo bruto da polpa de macaúba e das etapas do refino mostra o ácido oleico (monoinsaturado) e o palmítico (saturado) como as duas frações majoritárias. Além do benefício associado à saúde, óleos com elevados teores de oleico atendem à demanda industrial alimentícia por lipídeos com boa estabilidade oxidativa frente a processos térmicos e armazenamento.

Os óleos de polpa de macaúba bruto e refinado apresentaram gordura sólida somente até 10 °C, podendo ser indicado para aplicações em produtos alimentícios que requeiram esta propriedade.

O óleo refinado apresentou características desejáveis, conforme a legislação determina para óleos vegetais refinados, podendo ser uma nova fonte de óleo para o consumo humano.

5. Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida. A empresa Petrobras S. A, pela bolsa de estudo concedida. Ao Sr. Ernest Ferter, pela disponibilização da área da fazenda Paraíso, para coleta e secagem dos frutos. A empresa Biocom S. A. pelo auxílio dos recursos financeiros.

Referências

Anvisa. (1999). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de Setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Disponível em: <http://www/anvisa.gov.br>.

AOAC. (2005). Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. (18 th ed.). Maryland: Gaithersburg.

AOCS. (1993). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. USA: Champaign.

AOCS. (1995). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. (4 th ed.). USA: Champaign.

Chiu, M. C.; Gioiellil, L. A., & Sotero Solis, V. E. (2002). Fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo. *Grasas Aceites*, 53, (3), 298-303.

Chiu, M. C., & Gioielli, L. A. (2002). Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *CiênciaTecnologia de Alimentos*, 22, (2), 151-157.

Chowdhury, K., Banu, L. A., Khan S., & Latif A. (2007). Studies on the Fatty Acid Composition of Edible Oil. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 42 (3), 311-316.

Coimbra, M. C., & Jorge, N. (2011). Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. *Food Research International*, 44, 2139-2142.

Dumont, M. J., & Narine S. S. (2007). Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on their Characterization, Extraction and Utilization, *Food Research International*, 40, 957-974.

Ferreira, E. S., Lucien, V. G., Amaral, A. S., & Silveira, D. S. (2008). Caracterização físico química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare mart.*), *Alimentos e Nutrição*, Araraquara, 19, (4), 427-433.

GraphPad InStat Demo. Sistema para Análises Estatísticas (GraphPad Software), Versão:DATASET1.ISD. Disponível em: <http://www.graphpad.com/demos/>

Hiane, P. A., Ramos Filho, M. M., Ramos, M. I. L., & Macedo, M. L. R. (2005). Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: Characterization and fatty acid composition. *Brazilian Journal of Food Technology*, 8, 256-259.

Hui, Y. H. (1996). *Bailey's industrial oil and fat products*. (5 th ed.). New York: Wiley, (pp. 497-601), 603-654.

IAL. (2005). Instituto Adolfo Lutz. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. (4 th ed.). Brasília: Ministério da Saúde.

IUPAC. (1979). International Union of pure and applied chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. (6 th ed.). Oxford.

Lida, A. M. D. N., & Ali, A. R. (1998). Phisico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, (11), 1625-1631.

Mapa (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Instrução identidade e qualidade de óleos vegetais refinados. Publicado no Diário Oficial da União de 26/12/2006, Seção 1, 140p. Disponível em: <http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-instrucao-normativa-49-de-22-12-2006-oleos-vegetais.pdf>.

Mapa. (2012). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. “Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012” – “Regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva”. Disponível em: http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2012/02/instru%c3%87%c3%83o-normativa-n%c2%ba-1-de-30-de-janeiro-de-2012_mapa.pdf.

Medina-Juarez, L. A., Gamez, M. N., Ortega, G. J., Noriega, R. J. A., & Angulo, G. O. (2000). Trans fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 721–724.

Moretto, E., & Fett, R. (1998). *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo, Varela.

Oetterer, M., Regitano-d'Arce, M. A. B., & Spoto, M. H. F. (2006). *Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos*. Barueri, SP, Manole.

Oliveira, C. G. (2001). Proposta de modelagem para a clarificação de óleos vegetais experimentos cinéticos e simulação do processo indústria. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do Cerrado. (2011). [Editorial]. *A lavoura*. Disponível em: <<http://www.sna.agr.br/artigos/682/ALAV682-macauba.pdf>> Acesso em: 30 de agosto de 2011.

Rodriguez-Amaya, D. B., Kimura, M. & Amaya-Farfan, J. (2008). *Fontes Brasileiras de carotenoides: Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos*. Brasília: MMA/SBF.

Soares, F. A. S. M. (2010). Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo. São Paulo.

CAPÍTULO 3

Artigo elaborado de acordo com as normas da revista Food Chemistry
(www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/405857/authorinstructions)

TERMOESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO E REFINADO DA POLPA DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.)

RESUMO

O óleo de polpa de macaúba, palmeira nativa da América tropical, constitui-se numa matéria-prima potencialmente muito produtiva e rica em ácido oleico. Este trabalho objetivou avaliar características físico-químicas do óleo de polpa bruto e refinado sob aquecimento. Os óleos foram aquecidos a 180 °C por 4,5 h e amostrados em intervalos de 30 min. A qualidade do óleo foi avaliada por parâmetros químicos (acidez, peróxidos, absorvidade molar a 232 e 270 nm, compostos polares totais, perfil de ácidos graxos e estabilidade oxidativa) e físicos (propriedades térmicas por Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial). As frações majoritárias no perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado foram o oleico com 59,7% e 61,1% e o palmítico com 22,0 e 20,5% respectivamente. Os resultados obtidos das análises físico-químicas de qualidade e identidade nos óleos indicaram estabilidade térmica e oxidativa. O óleo refinado pode ser indicado como meio de transferência de calor em processos de fritura. Os resultados obtidos podem contribuir para estabelecer parâmetros de identidade e qualidade do óleo da polpa de macaúba.

Palavras-chave: propriedades térmicas, perfil de ácidos graxos, TG/DSC, estabilidade oxidativa, carotenoides.

ABSTRACT

The oil macaúba pulp, palm native to tropical America, constitutes a raw material potentially very productive and rich in oleic acid. This study aimed to evaluate the physico-chemical properties of oil crude and refined pulp under heating. The oils were heated at 180 °C for 4.5 h and sampled at intervals of 30 min. Oil quality was assessed by chemical parameters (acidity, peroxides, molar absorptivity at 232 and 270 nm, total polar compounds, fatty acid profile and oxidative stability) and physical (thermal properties by Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry). Fractions majority in fatty acid profile of crude and refined oil were oleic 59.7% and 61.1% palmitic and with 22.0 and 20.5% respectively. The results of physicochemical analyzes of quality and identity in oils indicated thermal and oxidative stability. The refined oil can be indicated as heat transfer medium for frying processes. The results can help to establish parameters of identity and quality of pulp oil macaúba.

Keywords: thermal properties, fatty acid profile, TG / DSC, oxidative stability, carotenoids.

1. Introdução

Devido à crescente demanda de óleos no mundo tem-se buscado novas fontes oleaginosas que apresentem alta densidade energética. A macaúba é uma palmeira nativa de ocorrência em diversas regiões brasileiras, sobretudo no Cerrado (Henderson Galeano & Bernal, 1995). O seu aproveitamento e cultivo racional têm despertado interesse pelo alto potencial para o fornecimento de óleo. Estima-se produção de óleo/hectare/ano dez vezes superior à soja (Roscoe, Richetti & Maranhão, 2007). O óleo da polpa apresenta perfil de ácido graxo do tipo oleico /palmítico, 65,87% e 15,96% respectivamente (Hiane, Ramos Filho & Macedo, 2005). A cor alaranjada característica deste óleo é conferida pela presença de carotenoides, sendo que o β -caroteno corresponde a 82% do total destes pigmentos (Rodríguez-Amaya, Kimura & Amaya-Farfan, 2008).

Para que um óleo ou gordura possa ser adicionado a processos industriais de frituras, ou incorporado como ingrediente em determinado produto, deve-se ter conhecimento sobre o comportamento e estabilidade térmica (Souza, Santos, Conceição, Silva, & Prasad, 2004).

O processo de fritura por imersão está sendo amplamente utilizado devido à mudança dos hábitos alimentares da população, uma vez que se trata de um processo de cocção simples e rápido. Aliada a sua praticidade, a fritura resulta em produtos com propriedades sensoriais bastante desejáveis. Aspectos como cor, textura e sabor de alimentos fritos são muito agradáveis ao consumidor (Dobarganes, Marques-Ruiz & Velasco, 2000).

A fritura é empregada tanto em pequenas preparações domésticas quanto comerciais e industriais. Para usos comerciais e industriais, as propriedades físico-químicas do óleo utilizado como meio de transferência de calor, são determinantes na sua escolha. Durante o processo de fritura ocorrem reações complexas que provocam alterações irreversíveis no óleo e que podem afetar a qualidade do alimento preparado. Reações hidrolíticas devido à umidade do alimento; reações oxidativas referente ao oxigênio do ar; e reações térmicas pela alta temperatura, podem ocorrer no óleo (Choe & Min, 2007).

O tipo de óleo utilizado no processo de fritura é bastante relevante, influenciando diretamente no nível das reações ocorridas. Óleos vegetais poli-insaturados são mais suscetíveis à degradação do que os óleos monoinsaturados ou saturados (Corsini & Jorge, 2006).

Ensaio termoxidativos e de frituras realizados com diferentes tipos de óleos de girassol, em diferentes composições de ácidos graxos, mostraram que a formação de novos compostos de degradação depende do grau de insaturação do óleo. O óleo que apresentou maior estabilidade térmica e oxidativa foi o óleo que apresentou alto teor oleico (High Oleic) 57,5%, baixo conteúdo de ácido linoleico 2,4% e elevado teor de ácido palmítico 27,9% (Marmesat, Morales, Velasco & Dobarganes, 2012).

Em razão do grande potencial produtivo da macaúba e as características desejáveis do óleo de polpa, o estudo de seu comportamento frente a condições de aquecimento e estabilidade, trará informações valiosas para aplicações industriais em processos de frituras, contribuindo na consolidação desta cadeia produtiva. Desta maneira, objetivou-se avaliar as alterações do óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetidos ao aquecimento.

2. Material e métodos

2.1. Coleta dos frutos, despulpamento e extração lipídica

Frutos maduros de macaúba foram coletados diretamente do cacho no município de Dourados na fazenda Paraíso, estado de Mato Grosso do Sul, nas coordenadas geográficas 22°14'S e 54°55'W, com altitude média de 446 metros. As coletas foram realizadas no mês de dezembro do ano de 2011. Os frutos foram secos em secador por convecção a 80 °C ± 10 °C por 7 horas e despulpados em despulpadora mecânica de martelos. As condições de secagem foram estabelecidas em ensaios preliminares, dados não apresentados.

A extração do óleo da polpa foi realizada em prensa tipo *expeller* (Marca Ecirtec, modelo MPE-40). A seguir, procedeu-se centrifugação (Marca Quimis, modelo Q222TM104) a 3.900 rpm/10 min. Este óleo isento de macropartículas foi denominado de óleo bruto e foi armazenado em vidro âmbar em freezer a -20 °C com inertização em N₂ até a realização das análises.

2.2. Processo de refino do óleo bruto

A partir do óleo bruto efetuaram-se as etapas de refino estabelecidas em condições de laboratório.

A primeira etapa constituiu-se na degomagem do óleo. Foi realizada com adição de água destilada na proporção (1:2) água/óleo, em seguida submetida ao aquecimento em banho-maria por 30 min/60 °C e agitação constante, seguido de centrifugação a 3.900 rpm/10 min, o óleo degomado foi retirado do tubo com o auxílio de uma pipeta Pasteur. O óleo degomado foi submetido à etapa seguinte de neutralização dos ácidos graxos livres, que foram neutralizados com solução aquosa de hidróxido de sódio equivalente a 6 °Baumé, a mistura foi aquecida em banho-maria a 60 °C por 30 min sob agitação, seguido de centrifugação por 15 min. Para a remoção de pigmentos, o óleo neutralizado foi branqueado através de tratamento com 10% de terra ativada (Marca Oil:dri) em relação ao peso do óleo. Essa proporção da terra ativada foi definida em ensaios preliminares para o processo do branqueamento do óleo. A mistura óleo/terra foi aquecida sob vácuo em banho-maria a 90 °C por 25 min. Após este tempo, a mistura óleo/terra foi resfriada à temperatura ambiente para interromper o fenômeno de adsorção e em seguida, centrifugada a 3.900 rpm/15 min. O método utilizado para desodorização foi arraste a vapor sob vácuo. O óleo foi mantido em contato com o vapor sob agitação por 15 minutos. A seguir, interrompeu-se a alimentação com vapor e manteve-se o vácuo por 15 min para eliminar água residual. Procedeu-se centrifugação a 3.900 rpm por 10 min com 0,2g de sulfato de sódio anidro ao óleo visando à remoção dos traços de água. Desta forma, foi obtido o óleo refinado da polpa de macaúba.

2.3. Análise quantitativa na polpa de macaúba

A polpa dos frutos de macaúba utilizados neste ensaio foi caracterizada quanto à umidade, obtida por dessecação em estufa a 105 °C até massa constante, e teor de lipídeos, determinado em Soxhlet, utilizando o solvente orgânico hexano conforme método da AOAC (2005).

2.4. Ensaio termoxidativo

Os ensaios para avaliar a termoxidação foram realizados com os óleos bruto e refinado. Amostras de 20 mL de óleo foram acondicionadas em béqueres de 100 mL, resultando numa relação superfície/volume (S/V) de $1,0 \text{ cm}^{-1}$, valor correspondente a aqueles utilizados normalmente nas frituras em frigideiras (Jorge, Bellei, Lunardi & Malacrida, 2005). O aquecimento do óleo se deu em chapa aquecedora sob temperatura constante de $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Os óleos foram pré-aquecidos a esta temperatura para iniciar o experimento. A amostragem foi realizada antes do aquecimento e após intervalos de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5 h. Os óleos foram armazenados em potes de polietileno não transparentes e mantidos em freezer a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento das análises.

2.5. Propriedades físico-químicas no óleo bruto e refinado da polpa de macaúba

O óleo bruto e refinado não aquecidos e aqueles submetidos ao ensaio de termoxidação foram caracterizados por diversos métodos para monitorar a qualidade.

Foram determinados o teor de ácidos graxos livres em ácido oleico e índice de peróxidos expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo (AOCS, 1995). A umidade no óleo foi obtida em titulador Karl Fischer (Marca Mettler, modelo DL31). O índice de refração foi determinado com refratômetro de ABBÉ termostatizado a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (AOAC, 2005). Absortividade molar foi avaliada a 232 nm e 270 nm como indicadores da formação de compostos primários e secundários de oxidação do óleo, respectivamente. A análise foi realizada em espectrofotômetro (Marca Aquamate, modelo v. 4,55), utilizando isoctano grau UV/HPLC (Tedia), de acordo com método da IUPAC (1979).

Compostos polares totais foram determinados com auxílio do instrumento de medição (Testo 270) controlador de óleos alimentares.

A cor foi analisada de acordo com a escala Lovibond em colorímetro Tintometer, modelo Lovibond PFx995 automático (AOAC, 2005).

2.6. Quantificação de carotenoides totais

Na quantificação de carotenoides totais, os óleos foram solubilizados em éter de petróleo e a absorvância registrada a 450 nm em espectrofotômetro (Marca Aquamate, modelo v. 4,55) conforme método proposto por Rodriguez-Amaya & Kimura, (2004).

2.7. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo foi obtida através da metodologia proposta pela AOCS, (1997). O equipamento utilizado foi o Rancimat (Marca Metrhom, modelo 873 Biodiesel *Rancimat*®). Utilizou-se $2,5 \pm 0,01$ g de óleo bruto e refinado da polpa de macaúba, aquecido à temperatura de 110 °C, com velocidade de fluxo de ar atmosférico de 10,0 L.h⁻¹. Os resultados obtidos foram expressos em horas, sendo o período de indução (PI) indicativo da estabilidade oxidativa do óleo.

2.8. Perfil de ácidos Graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba foi determinado em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Marca Agilent Technologies, Modelo 6890 N). Os ésteres metílicos de ácidos graxos, produzido com o catalisador trifluoreto de Boro (BF₃), foram avaliados sob as seguintes condições: temperatura do injetor de 225 °C; temperatura do detector de 285°C; temperatura da coluna (HP-88 100 m x 0,250 mm) de 160 °C inicial por 3 minutos, rampa de 3 °C/min até 190 °C por 6 minutos e rampa de 6 °C/min até temperatura final de 230 °C por 12 minutos. O tempo total da corrida foi de 37,67 minutos, razão de split 100:1, fluxo de gás hidrogênio 40 mL/min, fluxo de ar sintético 450 mL/min, fluxo de gás hélio 40 mL/min, volume de injeção 1 µL. A identificação dos ácidos graxos foi realizada através da comparação do tempo relativo dos picos existentes na amostra com o tempo relativo dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (C8-C22, Supelco). O tempo de retenção relativo foi calculado através da contaminação das amostras e do padrão mix com um padrão interno (Undecanoato de Metila). A proporção dos ésteres metílicos foi determinada através da integração das áreas dos picos.

2.9. Propriedades térmicas

Foram realizadas, simultaneamente, análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando termobalança (Marca TA – Instruments, modelo SDT Q600). O método baseou-se em rampa de aquecimento, com razão de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min na faixa de 20 a 700 °C. Aproximadamente 10 mg de óleo de polpa de macaúba foram adicionados ao cadinho de alumina para as análises. A temperatura de início de oxidação (OOT) foi determinada através do *onset* conforme protocolo da ASTM (2004). O software para interpretação dos dados foi TA Universal Analysis. A termobalança foi calibrada com os padrões: índio, alumínio e zinco (calibração da temperatura) e safira (calibração de fluxo de calor). Todos os procedimentos foram realizados de acordo com as instruções do fabricante.

3. Delineamento experimental

O delineamento utilizado foi totalmente casualizado com cinco repetições, sendo o tempo de aquecimento a variável independente. As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata. Para as análises de cor, estabilidade oxidativa, perfil de ácidos graxos e análises térmicas, preparou-se uma amostra composta entre as cinco repetições e as determinações realizadas em duplicata. Os dados foram tratados por análise de variância através do software Statistica e análise de regressão através do software SAEG.

4. Resultados e discussão

Análise quantitativa da polpa

Realizou-se análise quantitativa (umidade e teor de lipídeos) na polpa de macaúba utilizada para extração do óleo bruto. A umidade apresentou valor de $10,4 \pm 2,6$ % e teor de lipídios de $33,6 \pm 0,6$ % em base seca.

A umidade presente na matéria-prima a ser utilizada para extração mecânica de óleos é determinante na eficiência da prensagem. Favaro, Nunes, Galvani, Roscoe, Ciconini & Tapeti (2011) avaliando o rendimento de extração mecânica do

óleo na polpa de macaúba observaram que polpas com umidade de 13 % e 11% apresentaram rendimento de 42% e 29%, respectivamente.

Acidez e umidade do óleo de polpa

O óleo bruto da polpa de macaúba apresentou teor de ácidos graxos livres dentro do limite permitido na legislação para óleos brutos – máximo 5% (Anvisa, 1999) (Figura 1). O baixo valor de acidez encontrado no óleo bruto demonstra que as operações foram realizadas de forma adequada desde a colheita até a extração.

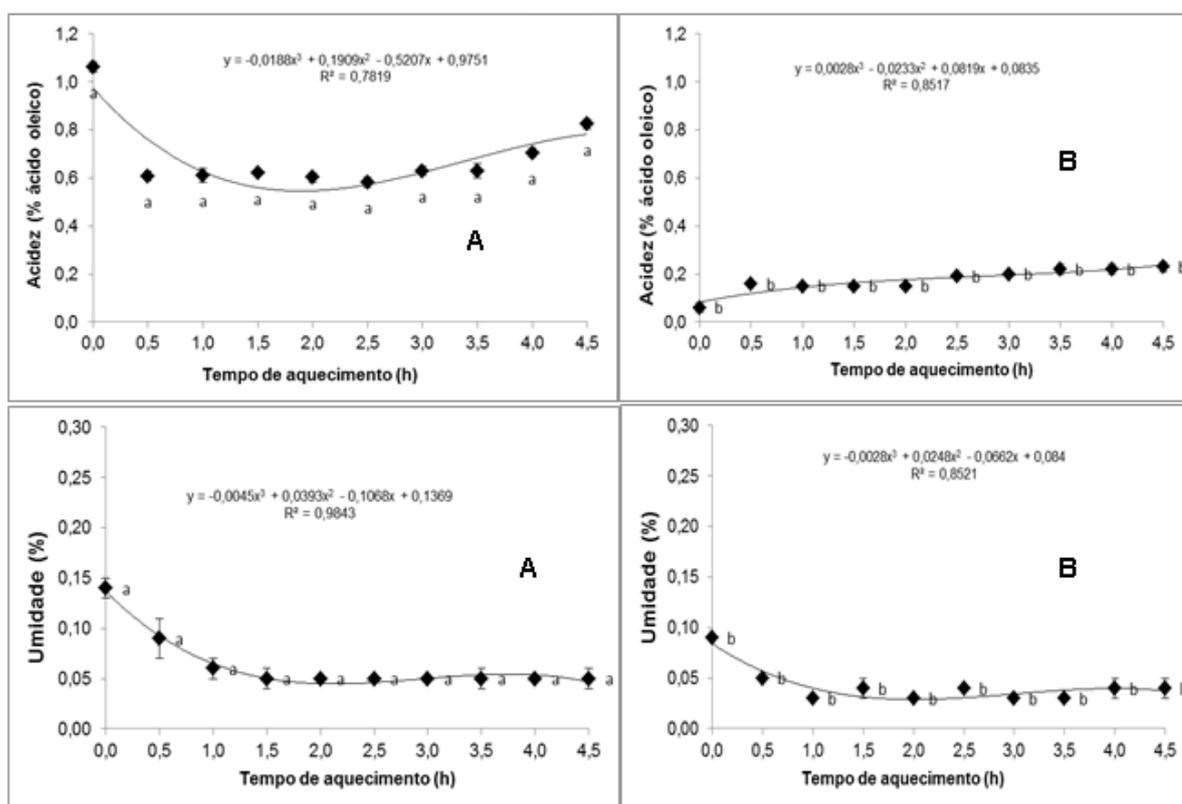


Figura 1. Acidez e umidade em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B) sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C. (Letras minúsculas indicam diferença entre óleo bruto e refinado dentro do mesmo intervalo de tempo). Teste de Tukey $P < 0,05$.

Observou-se acentuada redução na acidez do óleo bruto após 0,5 h de aquecimento (Figura 1). Este comportamento pode estar relacionado à perda de ácidos graxos livres moderadamente voláteis (Tompkins & Perkins, 2000) e também a outros ácidos orgânicos. No intervalo de 0,5 a 3,5 h a acidez apresentou pequena oscilação, tendendo a aumentar a partir de 4 h sob aquecimento, no entanto, permaneceu abaixo do valor inicial.

O refino do óleo mostrou-se eficiente na remoção dos ácidos graxos livres, reduzindo a acidez em ácido oleico de 1,06 para 0,06% de ácido oleico (Figura 1).

A legislação vigente determina que o descarte de óleos e gorduras utilizados em processos de fritura deve ser efetuado quando a concentração de ácidos graxos livres for superior a 0,9% (Anvisa, 2004). O óleo refinado da polpa de macaúba apresentou acidez dentro do limite estabelecido legalmente para óleos utilizados em processos de fritura durante o período avaliado (Figura 1). O óleo refinado da polpa de macaúba apresentou incremento na acidez em ácido oleico de 0,06 para 0,23% ao longo de 4,5 h de aquecimento (Figura 1). O mesmo valor máximo foi observado para óleo de soja aquecido por igual intervalo de tempo (Jorge et al., 2005).

No óleo bruto a umidade inicial apresentou valor inferior ao máximo permitido pela legislação que estabelece 0,2% (Mapa, 2012) para o azeite de oliva virgem extra (Figura 1). Para o óleo refinado a umidade inicial da polpa de macaúba apresentou valor inferior ao máximo de 0,1% (Figura 1) permitido pela legislação vigente para óleos comestíveis (Mapa, 2006). Valores de índice de acidez e umidade próximas a zero indicam um refino eficiente (Farhoosh, Einafshar & Sharayei, 2009).

Tanto para o óleo bruto quanto para o refinado, a umidade diminuiu ao longo do aquecimento, ficando próximo à zero (Figura 1). O aquecimento dos óleos a temperatura de 180 °C favoreceu a evaporação da água.

A baixa disponibilidade de água pode ter contribuído para impedir um aumento drástico da acidez, uma vez que esta é aumentada pela hidrólise dos triacilgliceróis.

Análise de cor e carotenoides totais

O aquecimento do óleo, tanto bruto quanto refinado, levou à intensa perda da coloração (Figura 2).

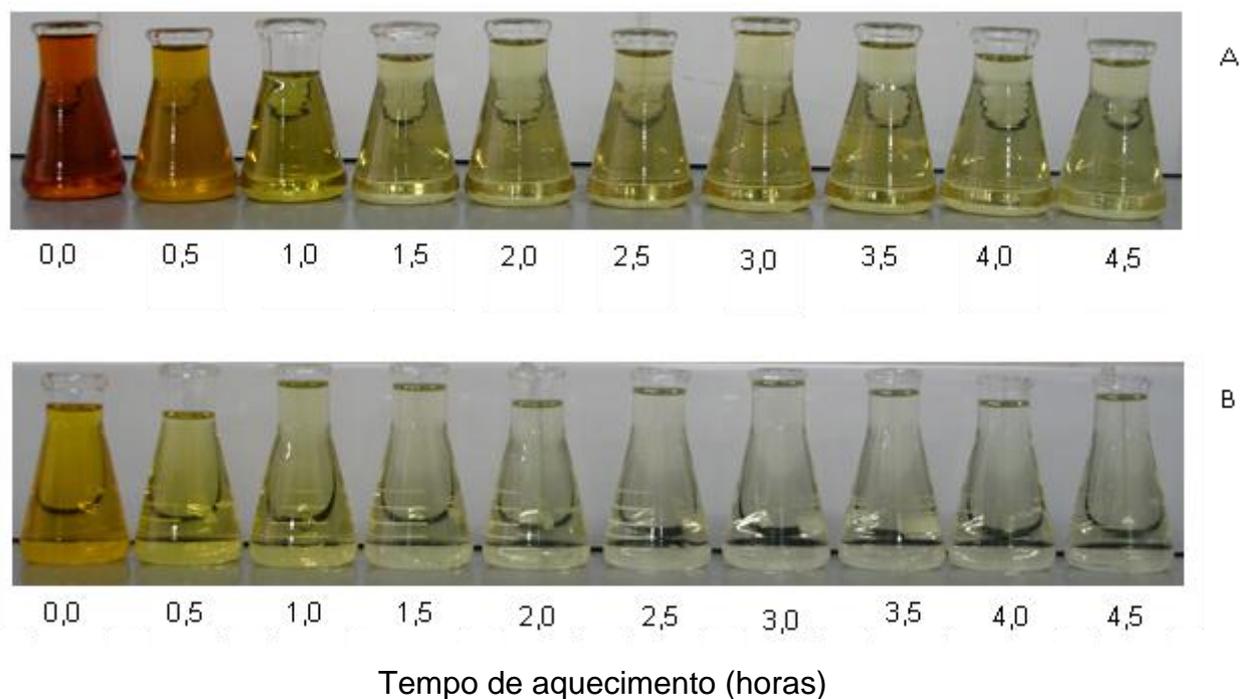


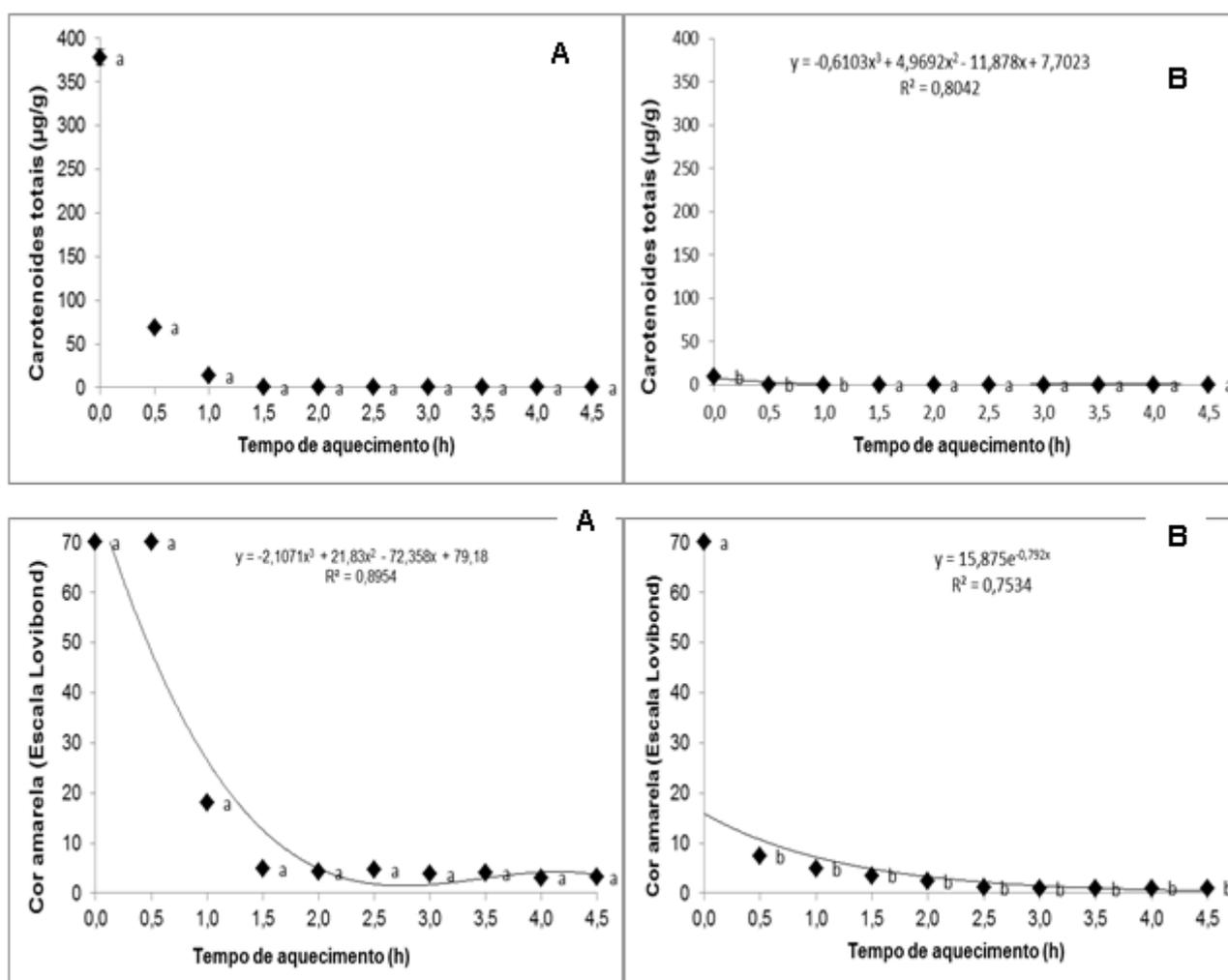
Figura 2. Aspecto geral de óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B) aquecido a 180 °C por diferentes tempos.

Durante as etapas no processo de refino do óleo bruto, são eliminados os pigmentos presentes que dão cor ao óleo. Este procedimento é exigido para atender uma das exigências do mercado consumidor para óleos vegetais, que devem ser isentos de coloração, podendo ser visualizados através da análise de cor.

Tanto o óleo bruto quanto o refinado, não apresentaram escurecimento ao longo do aquecimento, pelo contrário perderam sua coloração original, possivelmente pela degradação dos compostos que conferem cor ao óleo, neste caso, para o óleo da polpa de macaúba, o responsável por esta coloração são os carotenoides. O teor de carotenoides apresentou correlação positiva para cor amarela e vermelha (0,78 $p < 0,01$ e 0,99 $p < 0,01$) e (0,99 $p < 0,01$ e 0,74 $p < 0,01$), respectivamente para o óleo bruto e refinado.

Coimbra & Jorge (2011), encontraram na polpa de macaúba de frutos coletados na região de (São José do Rio Preto, Meridiano e José Bonifácio) do Estado de São Paulo, teor de carotenoides totais de 300,01 µg/g, este valor foi inferior à média encontrada neste trabalho para o óleo da polpa de macaúba que foi de 378,09 µg/g (Figura 3).

De acordo com Ciconini (2012), o teor de carotenoides totais apresenta alta variabilidade intra e inter-regional em óleos de polpa de frutos de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal. A região de Aquidauana demonstrou o maior intervalo de variação com mínimo de 90,84 µg/g e máximo de 739,15 µg/g no teor de carotenoides totais.



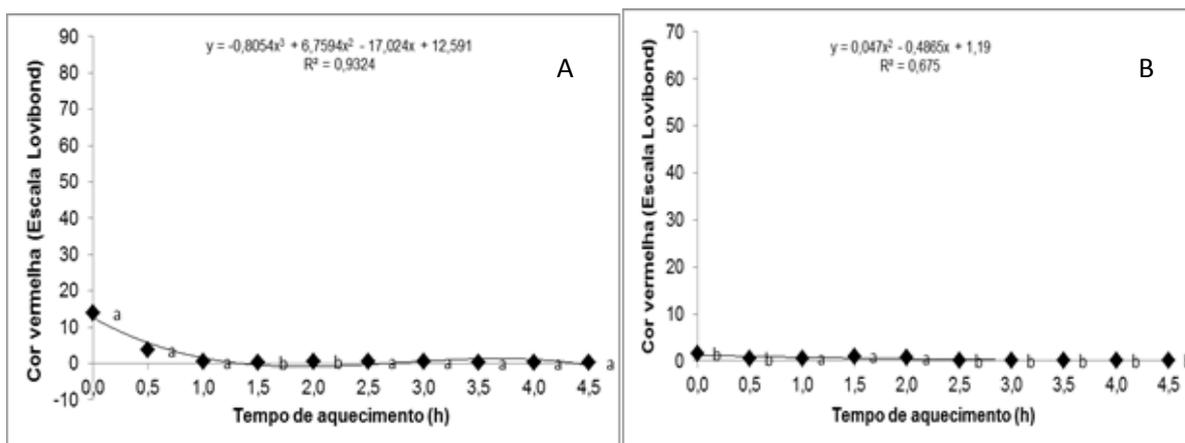


Figura 3. Carotenoides totais e análise de cor (amarela e vermelha) em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C. (Letras minúsculas indicam diferença entre óleo bruto e refinado dentro do mesmo intervalo de tempo). Teste de Tukey $P < 0,05$.

Comparativamente com outras espécies do Cerrado brasileiro, o fruto de macaúba somente é superado em teor de carotenoides pelos frutos do buriti que apresentam teor de carotenoides de 1150 a 3380 $\mu\text{g/g}$ e do pequi 746 $\mu\text{g/g}$. O óleo de palma também é outra fonte com elevado teor de carotenoides com 470 a 700 $\mu\text{g/g}$ (Rodríguez-Amaya, 2001), superando o valor encontrado para o óleo de macaúba.

O óleo refinado apresentou uma mínima concentração de carotenoides somente no tempo zero, 9,36 $\mu\text{g/g}$, mostrando a eficiência do processo do refino que visa à remoção destes pigmentos (Figura 3). E ao longo do aquecimento do óleo refinado observou-se o clareamento do óleo.

Absortividade molar a 232 e 270 nm e índice de peróxidos

A absortividade a 232 nm indica a presença de compostos primários de degradação dos lipídeos que por serem instáveis, decompõem-se formando compostos secundários os quais permanecem no meio, podendo ser acompanhados na faixa de absortividade de 270 nm (Del Ré & Jorge, 2006; Ferrari & Souza, 2009).

Atualmente, não existem normas específicas para absortividades em óleo de polpa de macaúba. Tomando-se o azeite de oliva virgem extra como comparação, a legislação brasileira estabelece valores máximos de 2,50 (232 nm) e 0,22 (270 nm)

(Mapa, 2012). Os óleos bruto e refinado da polpa de macaúba sem aquecimento apresentaram média inferior ao estabelecido para azeite de oliva virgem extra a 232 nm e quando submetidos ao aquecimento, este valor foi superado após 0,5 h (Figura 4). Para absorvância a 270 nm apresentaram médias superiores em todos os tempos avaliados (Figura 4).

Andrikopoulos, Kalageropoulos, Falirea, & Barbagianni (2002) ao avaliar o azeite de oliva virgem utilizados em sucessivas frituras de batatas por 120 minutos, observaram absorvância a 232 nm de 2,02. Os óleos bruto e refinado de macaúba, ao serem aquecidos por 60 min, ultrapassaram este valor (Figura 4). Deve-se observar que o azeite utilizado pelo autor citado acima continha 73% de ácido oleico enquanto que o óleo utilizado neste trabalho possui 59,7%, o que possivelmente conferiu maior estabilidade ao azeite de oliva.

O acompanhamento da absorvância na faixa do ultravioleta das amostras do óleo forneceu boa indicação das alterações que ocorreram durante o processo oxidativo, visto que o índice de peróxido não refletiu de modo constante, o aumento da degradação do óleo com o tempo de aquecimento (Figura 4). O índice de peróxidos apresentou um comportamento instável ao longo dos tempos de aquecimento, oscilando entre aumento e diminuição. Isto se deve ao fato de que nas temperaturas utilizadas em processos de fritura, os hidroperóxidos se decompõem rapidamente dando origem a produtos secundários de oxidação (Cuesta, Sanchez-Muniz, Hernandez & Lopez Varela, 1991). Assim, o índice de peróxidos não deve ser considerado como único parâmetro analítico na avaliação de óleos e gorduras utilizados em meio de fritura, podendo ser aplicável em estágios iniciais de oxidação, uma vez que não quantifica produtos de oxidação secundária (Sanibal & Mancini Filho, 2002).

Estudos utilizando óleos de soja, algodão, girassol, milho e palma em frituras de alimentos, demonstraram resultados semelhantes na instabilidade do índice de peróxidos (Malacrida & Jorge, 2006).

Pela legislação brasileira Anvisa (1999), para os óleos vegetais o índice de peróxido para o óleo bruto não pode ser superior a 10 meqO₂/kg. Esse valor foi utilizado como parâmetro para esta pesquisa, para o óleo aquecido por não haver no Brasil legislação específica para óleo utilizado em processo de fritura.

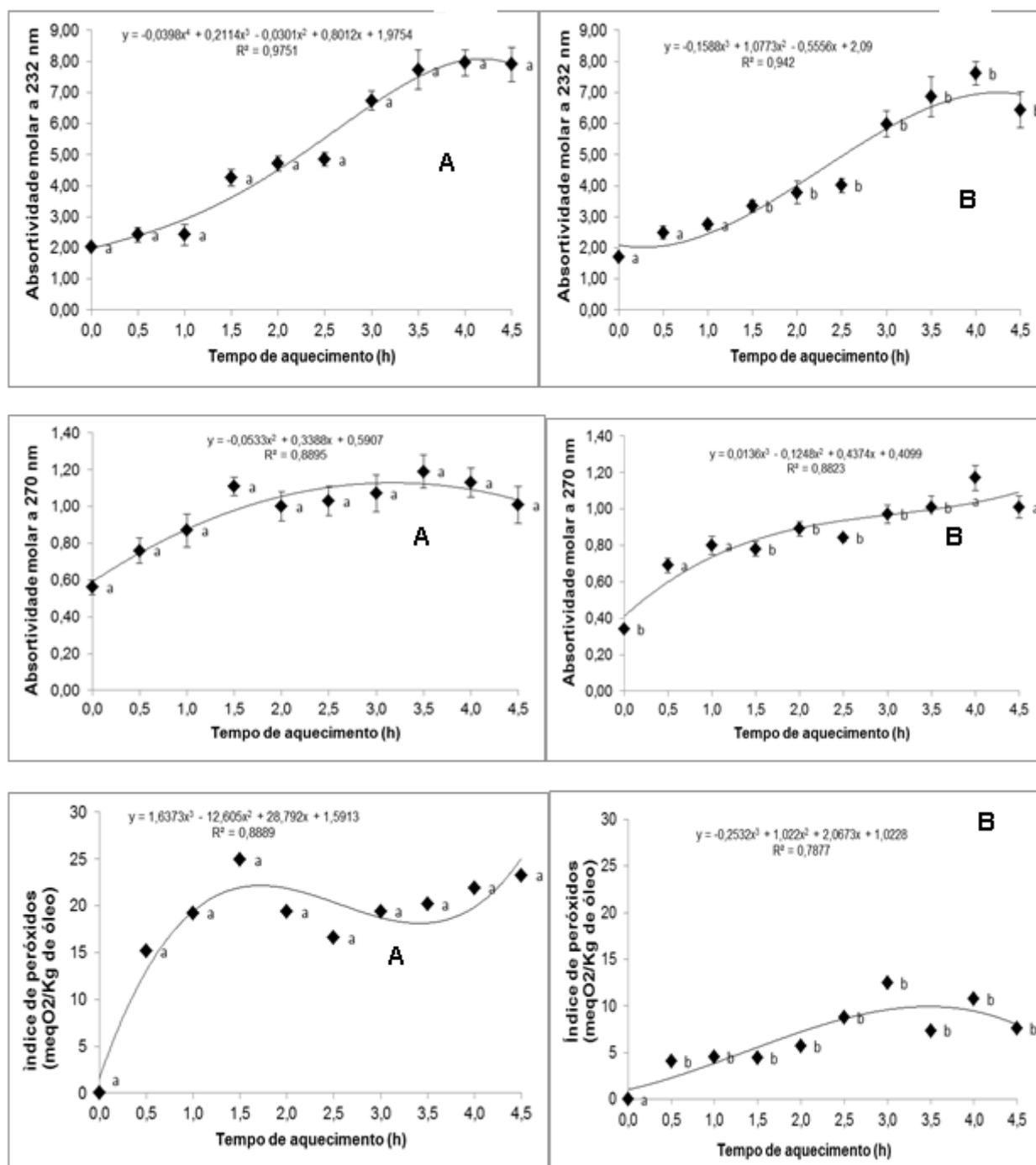


Figura 4. Absortividade molar a 232 e 270 nm e índice de peróxido em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C. (Letras minúsculas indicam diferença entre óleo bruto e refinado dentro do mesmo intervalo de tempo). Teste de Tukey $P < 0,05$.

Neste trabalho, o óleo bruto alcançou o limite de peróxidos para descarte após 0,5 h de aquecimento (Figura 4), indicando maior instabilidade do óleo bruto, pois este apresenta maiores quantidades de compostos pró-oxidantes. No óleo refinado este limite não foi alcançado durante o tempo avaliado. Isso indica que no processo do refino estas substâncias foram removidas do óleo, dando-lhe maior estabilidade térmica.

Índice de refração

O índice de refração do óleo bruto e refinado aumentou ao longo do tempo de aquecimento (Figura 5).

O aumento no índice de refração é devido à diminuição de ácidos graxos poli-insaturados presentes em óleos vegetais submetidos ao aquecimento (Corsini, 2004). O perfil de ácidos graxos no óleo de macaúba aquecido apresentou esta redução dos poli-insaturados (Tabela 2).

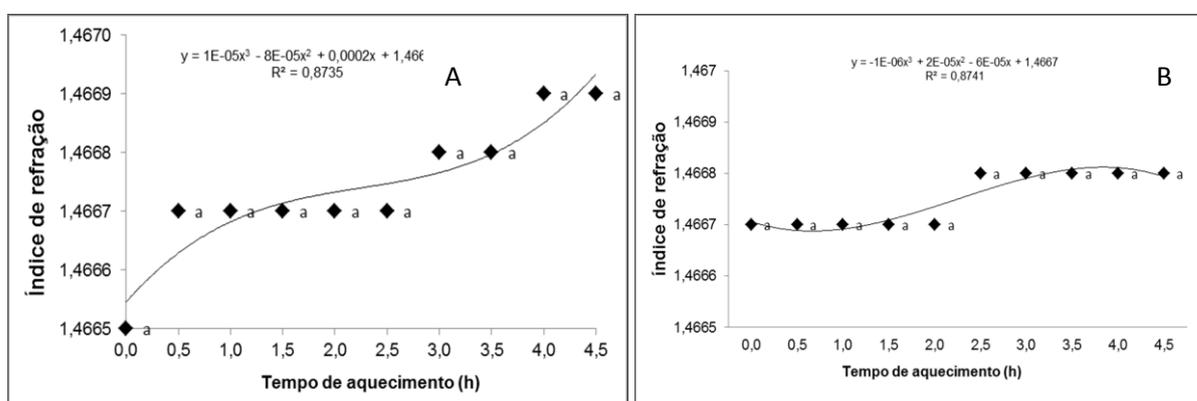


Figura 5. Índice de refração em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado, respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C. (Letras minúsculas indicam diferença entre óleo bruto e refinado dentro do mesmo intervalo de tempo). Teste de Tukey $P < 0,05$.

Óleo de soja submetido às mesmas condições de aquecimento, 180 °C e relação superfície volume 1 cm^{-1} , também apresentou aumento no índice de refração, partindo de 1,4673 e atingindo 1,4678 após 4,25 h (Malacrida & Jorge, 2003).

Damy & Jorge (2003), em estudos sobre o comportamento do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras descontínuas de batatas, observaram aumento do índice de refração com as sucessivas frituras.

Compostos polares totais e estabilidade oxidativa

Entende-se por compostos polares totais todos aqueles compostos que têm polaridade maior que os triacilgliceróis e que correspondem aos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica (Dobarganes, Perez-Camino & Marquez-Ruiz, 1989).

A determinação da quantidade total dos produtos de degradação, originados como consequência do processo de fritura, constitui a base das limitações de uso dos óleos existentes em alguns países, que determina seu ponto de descarte.

Em vários países europeus o limite máximo estabelecido fica em torno de 24 a 27% de compostos polares totais (Firestone, Stier & Blumenthal, 1991). No Brasil, a legislação determina o limite máximo em 25% de compostos polares totais, considerando este como o ponto de descarte para óleos utilizados em frituras (Anvisa, 2004).

O óleo bruto e refinado sem aquecimento apresentaram, respectivamente, $5,17 \pm 0,1\%$ e $4,00 \pm 0,0\%$ de compostos polares totais (Figura 6). Ao final de 4,5 h de aquecimento, o conteúdo de compostos polares atingiu $24,10 \pm 0,6\%$ no óleo bruto e $14,80 \pm 0,3\%$ no refinado (Figura 3). Observa-se que ambos não ultrapassaram o limite tolerado pela legislação brasileira. Entretanto, o óleo refinado apresentou uma formação de compostos polares de degração bem inferior ao óleo bruto.

A estabilidade oxidativa determinada pelo método do Rancimat indicou o tempo de $19,48 \pm 0,04$ e $14,68 \pm 0,04$ h de indução de oxidação para os óleos bruto e refinado (Figura 6). Um dos fatores que possivelmente contribuíram para a maior estabilidade do óleo bruto era a presença de carotenóides cujo teor estava em torno de 40 vezes acima do refinado.

Por outro lado, a temperatura teve efeito muito pronunciado na redução da estabilidade do óleo bruto (Figura 6). Após 0,5 h a estabilidade do óleo bruto caiu para 1,5 e do refinado para 4,0 h. Ao final de 4,5 h de aquecimento as estabilidades foram de 0,14 e 0,50 h, respectivamente para óleo bruto e refinado.

Dois aspectos devem ser considerados para este comportamento. A intensa redução no teor de carotenóides na primeira 0,5 h de aquecimento (Figura 3) não estando, portanto mais disponíveis para atuar como antioxidantes. O outro ponto está relacionado à eliminação de substâncias pró-oxidantes e voláteis no refino, o que pode ter conferido a maior estabilidade oxidativa observada no óleo refinado e de estabilidade oxidativa (Figura 6).

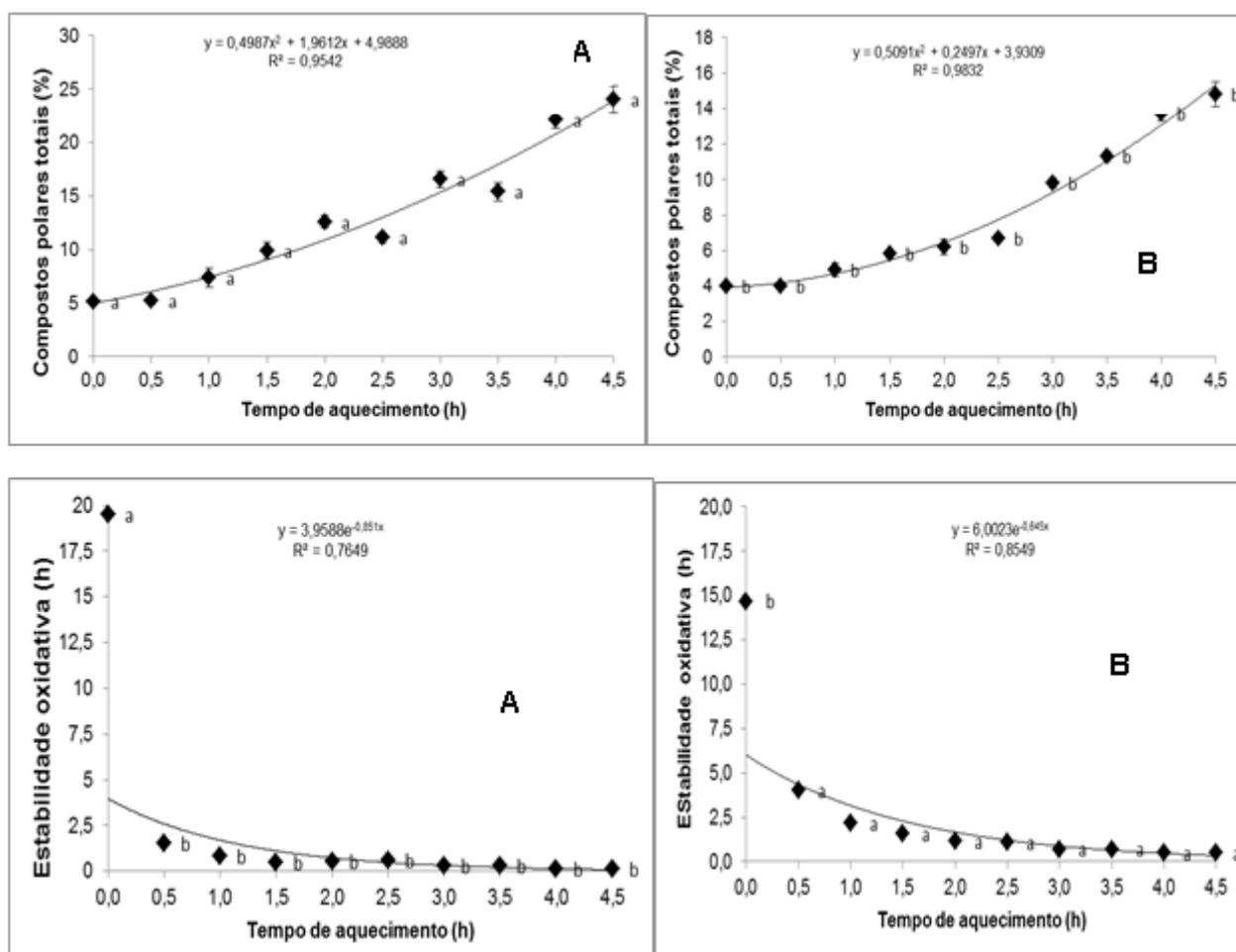


Figura 6. Compostos polares totais e estabilidade oxidativa em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B), respectivamente, sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C. (Letras minúsculas indicam diferença entre óleo bruto e refinado dentro do mesmo intervalo de tempo). Teste de Tukey $P < 0,05$.

Todos os parâmetros estudados relacionados à avaliação da oxidação - índice de peróxidos, absorvidade molar e compostos polares - apresentaram-se com valores mais altos no óleo bruto, corroborando com o comportamento observado na queda da estabilidade oxidativa. Os índices de correlação de Pearson mostram forte interação entre a estabilidade oxidativa e índice de peróxidos e com o conteúdo de carotenóides (Tabela 1).

Tabela 1. Índice de correlação de Pearson entre estabilidade oxidativa determinada por Rancimat e outros indicadores de reações deterioradoras em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetido a aquecimento a 180 °C por diferentes intervalos de tempo.

<i>Parâmetros</i>	<i>óleo bruto</i>	<i>Óleo refinado</i>
Estabilidade oxidativa x peróxidos	-0,93*	-0,75*
Estabilidade oxidativa x absorvidade a 232 nm	-0,52	-0,63*
Estabilidade oxidativa x absorvidade a 270 nm	-0,73*	-0,87*
Estabilidade oxidativa x compostos polares totais	-0,44	-0,52
Estabilidade oxidativa x carotenóides	0,99*	0,97*
Estabilidade oxidativa x índice de refração	-0,75*	-0,49

*significativo com $P < 0,01$

Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba mostra o ácido oleico e o palmítico como majoritários sendo monoinsaturado e saturado, respectivamente, tanto para o óleo sem aquecimento e os submetidos ao aquecimento (Tabela 2). O óleo da polpa de macaúba apresenta perfil semelhante ao azeite de oliva, principalmente quando comparado com o ácido oleico. No azeite de oliva foram observadas concentrações que variaram de 55 a 83% (Firestone, 2005; Zakipour & Dad, 2012). No óleo da polpa de macaúba foram encontrados valores de 65,9% (Hiane et al., 2005) e 53,4% (Cetec, 1983), e neste trabalho a proporção obtida foi de 59,7% para o óleo bruto da polpa de macaúba e 61,1% para o óleo refinado.

Esta semelhança é de extrema importância tanto para a saúde quanto para indústria. O hábito alimentar que inclui um alto consumo de azeite de oliva é a principal alegação da baixa frequência de marcadores ligados a processos

inflamatórios, doenças cardiovasculares e controle de dislipidemias na população mediterrânea (Panagiotakos et al., 2009).

Ocorreram discretas alterações no perfil de ácidos graxos do óleo de macaúba em relação aos ácidos graxos majoritários, tanto no óleo bruto quanto no refinado, quando submetidos ao aquecimento a 180 °C por diferentes tempos de aquecimento (Tabela 2).

Tabela 2. Perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba sem aquecimento e submetidos ao aquecimento sob diferentes tempos de aquecimento a 180 °C.

ÓLEO BRUTO												
Tempo (h)	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1 (ω 7)	C18:0 (ω 6)	C18:1 (trans)	C18:1 (ω 9)	C18:2 (ω 6)	C18:3 (ω 3)	C20:0	C20:1
0,0	-	1,32± 0,06	0,58± 0,01	22,04± 0,36	2,88± 0,38	3,59± 0,16	-	59,66± 0,95	3,89± 0,03	0,88± 0,01	0,17± 0,01	0,10± 0,00
0,5	-	1,22± 0,01	0,57± 0,00	22,68± 0,02	2,67± 0,04	3,76± 0,00	-	60,18± 0,06	3,80± 0,00	0,83± 0,01	0,18± 0,00	-
1,0	-	1,27± 0,03	0,58± 0,01	22,66± 0,03	2,93± 0,00	3,69± 0,02	-	59,84± 0,23	3,60± 0,00	0,75± 0,00	0,18± 0,00	-
1,5	-	1,24± 0,00	0,57± 0,01	22,64± 0,07	2,93± 0,00	3,71± 0,00	-	60,21± 0,66	3,48± 0,07	0,66± 0,02	0,18± 0,01	-
2,0	-	1,21± 0,01	0,56± 0,00	22,65± 0,09	2,90± 0,07	3,74± 0,05	-	59,67± 0,59	3,21± 0,01	0,58± 0,01	0,18± 0,01	-
2,5	-	1,26± 0,01	0,58± 0,01	22,86± 0,03	2,83± 0,01	3,74± 0,04	-	58,47± 0,59	3,21± 0,04	0,63± 0,00	0,17± 0,00	-
3,0	-	1,34± 0,03	0,61± 0,01	24,06± 0,19	2,88± 0,03	3,88± 0,03	-	58,39± 0,14	2,74± 0,02	0,45± 0,01	0,20± 0,02	-
3,5	-	1,22± 0,00	0,57± 0,00	22,68± 0,32	2,73± 0,02	4,21± 0,71	-	56,46± 0,86	2,74± 0,01	0,46± 0,01	0,24± 0,06	-
4,0	-	1,27± 0,05	0,59± 0,03	23,45± 0,83	2,72± 0,14	3,87± 0,07	-	55,45± 2,45	2,38± 0,07	0,36± 0,00	0,83± 0,34	-
4,5	-	1,31± 0,03	0,60± 0,01	24,62± 0,57	2,80± 0,04	4,08± 0,01	-	57,63± 1,04	2,41± 0,05	0,34± 0,00	0,44± 0,27	-

ÓLEO REFINADO												
Tempo (h)	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1 (ω 7)	C18:0 (ω 6)	C18:1 (trans)	C18:1 (ω 9)	C18:2 (ω 6)	C18:3 (ω 3)	C20:0	C20:1
0,0	0,21± 0,05	1,16± 0,21	0,54± 0,06	20,52± 0,56	2,85± 0,05	3,56± 0,05	-	61,10± 0,73	4,03± 0,04	0,74± 0,00	0,16± 0,01	0,13± 0,01
0,5	0,18± 0,00	1,05± 0,00	0,52± 0,01	20,46± 0,20	2,89± 0,03	3,58± 0,01	-	61,41± 0,19	3,95± 0,01	0,72± 0,00	0,16± 0,00	0,15± 0,00
1,0	0,20± 0,02	1,13± 0,08	0,54± 0,02	20,83± 0,25	2,96± 0,05	3,54± 0,02	-	60,94± 0,31	3,90± 0,01	0,73± 0,05	0,15± 0,00	0,15± 0,00
1,5	0,24± 0,09	1,29± 0,36	0,56± 0,06	20,70± 0,36	2,96± 0,10	3,55± 0,07	-	60,91± 0,67	3,82± 0,04	0,70± 0,05	0,16± 0,00	0,14± 0,00
2,0	0,17± 0,01	1,00± 0,06	0,50± 0,02	20,46± 0,21	2,86± 0,04	3,61± 0,03	0,11± 0,01	61,47± 0,28	3,76± 0,01	0,65± 0,01	0,16± 0,00	0,16± 0,00
2,5	0,21± 0,04	1,33± 0,03	0,56± 0,06	21,16± 0,77	3,00± 0,16	3,59± 0,10	0,14± 0,01	60,43± 0,95	3,56± 0,03	0,74± 0,14	0,16± 0,01	0,14± 0,01
3,0	0,30± 0,01	1,56± 0,02	0,64± 0,05	21,89± 0,73	3,14± 0,13	3,55± 0,11	0,18± 0,01	59,83± 0,60	3,31± 0,06	0,74± 0,13	0,15± 0,02	0,14± 0,01
3,5	0,28± 0,09	1,52± 0,04	0,58± 0,04	21,56± 0,01	2,99± 0,03	3,65± 0,01	0,26± 0,01	59,55± 0,39	3,11± 0,03	0,76± 0,06	0,16± 0,01	0,17± 0,00
4,0	0,22± 0,03	1,24± 0,11	0,57± 0,02	21,38± 0,01	2,97± 0,02	3,65± 0,02	0,28± 0,00	59,43± 0,01	3,07± 0,03	0,45± 0,02	0,18± 0,01	0,16± 0,01
4,5	0,21± 0,01	1,15± 0,03	0,54± 0,01	21,27± 0,03	2,96± 0,02	3,70± 0,06	0,28± 0,00	59,88± 0,06	3,15± 0,02	0,45± 0,00	0,18± 0,00	0,16± 0,00

Médias ± DP da média.

A proporção dos ácidos graxos poli-insaturados, ao final do período de aquecimento, apresentou redução de 42% no óleo bruto e 25%, em relação à composição inicial (Tabela 2). A concentração de ácido oleico (C18:1) decresceu 3 e 2% neste intervalo no óleo bruto e refinado, respectivamente (Tabela 2).

O ácido palmítico apresentou aumento em sua proporção em ambos os óleos, sendo 11,2% no bruto e 3,7% no refinado (Tabela 2)

Corsini, Jorge, Miguel & Vicente (2008) verificaram que o processo de fritura leva à diminuição na concentração dos ácidos graxos poli-insaturados e, por consequência, a um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados.

Andrikopoulos et al. (2002) avaliando o desempenho do azeite virgem de oliva em frituras domésticas de batatas, quantificou no azeite fresco, 73% do ácido graxo oleico e após 10 sucessivas frituras a 180 °C por 120 minutos, o resultado permaneceu inalterado. Demonstrando a estabilidade oxidativa do ácido graxo monoinsaturado.

Não foram identificados ácidos graxos trans no óleo bruto durante todo o período de aquecimento avaliado (Tabela 2). Enquanto que no óleo refinado, a presença de isômeros C18:1 *trans* foi identificada a partir de 2 h de tratamento térmico da polpa de macaúba, tendo ao final de 4,5 h atingido 0,28% da composição de ácidos graxos.

Além do benefício associado à saúde, óleos com elevados teores de oleico atendem à demanda industrial por lipídeos com boa estabilidade oxidativa frente a processos térmicos e armazenamento, sendo uma alternativa promissora na substituição de gorduras altamente saturadas.

Análises térmicas

O comportamento térmico médio do óleo bruto e refinado de polpa de macaúba pode ser observado através das curvas de TG/DSC (Figura 7 e 8). A perda de massa e fluxo de energia nos óleos (bruto e refinado) de macaúba ocorreram em três eventos (Figura 7 e 8, respectivamente).

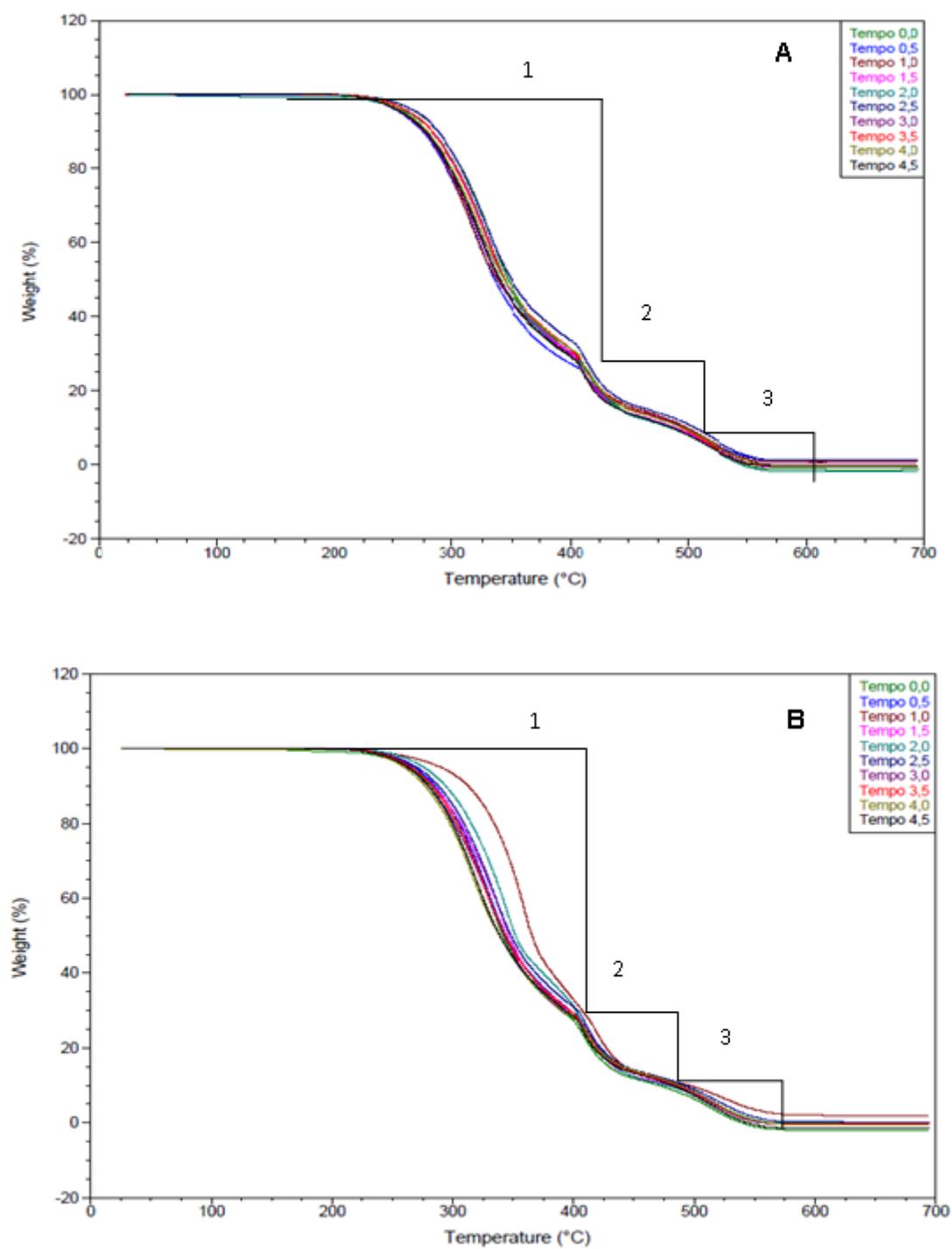


Figura 7. Curvas de Termogravimetria (TG), em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B).

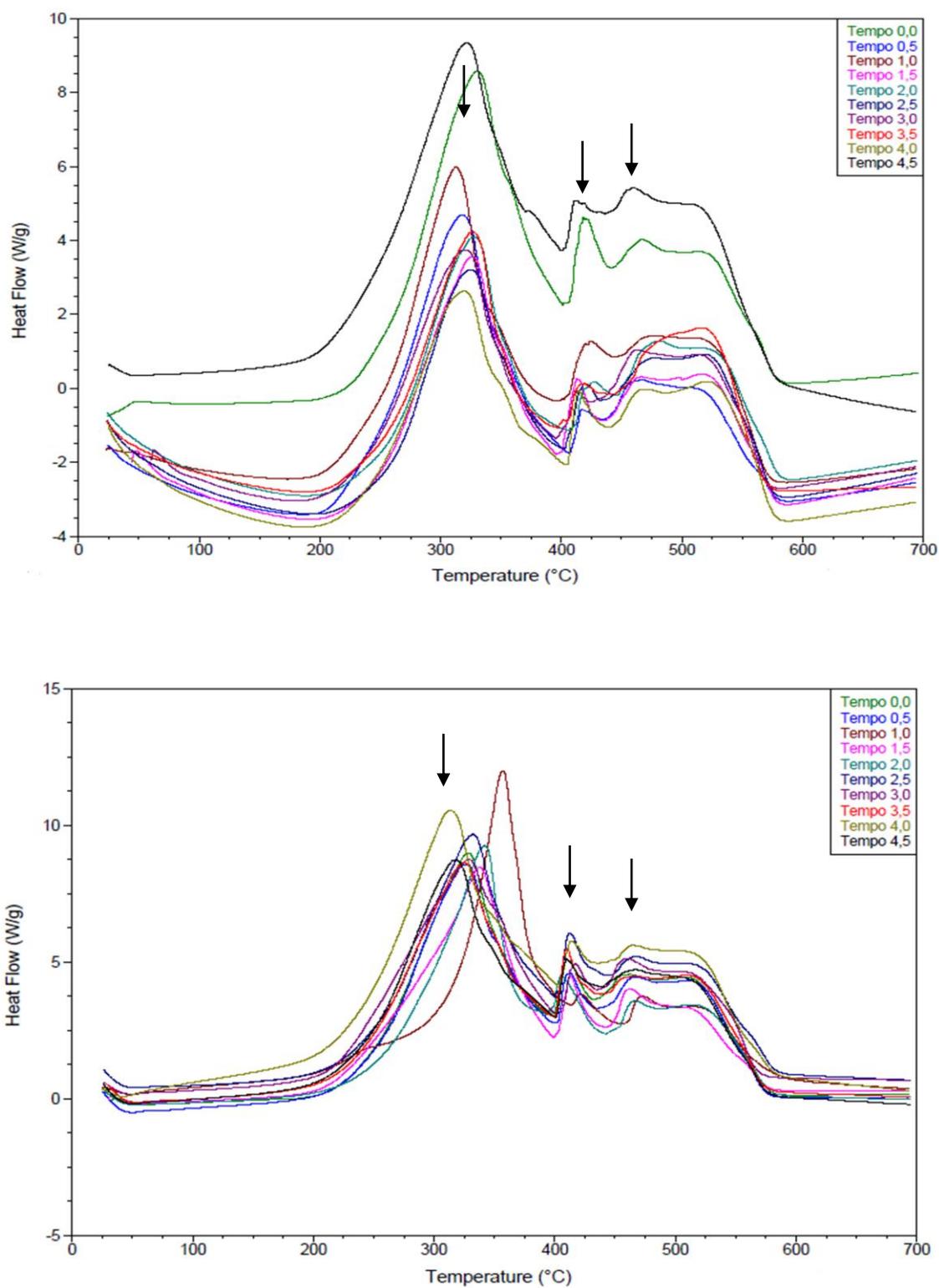


Figura 8. Curvas de Calorimetria Diferencial (DSC), em óleo de polpa de macaúba bruto (A) e refinado (B).

A primeira e mais significativa perda de massa no óleo bruto não submetido ao ensaio termoxidativo, ocorreu no intervalo de 195,49 °C a 402,97 °C, representando 71,18% de perda de massa (Tabela 3). O óleo refinado também apresentou comportamento similar, 197,26 °C a 400,77 °C, com perda de massa equivalente a 71,31% (Tabela 3).

Souza et al., (2004) observaram em óleos de girassol perda de massa em três eventos e atribuíram o primeiro evento à decomposição de ácidos graxos poli-insaturados que constitui a fração majoritária no óleo de girassol (65,0%), seguido dos monoinsaturados (23,0%) e por último os ácidos graxos saturados (12,0%).

Os óleos avaliados neste trabalho também apresentaram perda de massa em três eventos para todos os óleos (bruto e refinado). Porém, a ordem de decomposição dos ácidos graxos, possivelmente, não é a mesma, considerando o distinto perfil de ácidos graxos na macaúba. Possivelmente, o primeiro evento constitui-se na decomposição da fração majoritária, que neste caso seria do ácido oleico, seguido dos ácidos graxos saturados e por último, a menor fração dos ácidos graxos poli-insaturados (Figura 7, Tabela 3).

Tabela 3. Análises térmicas (TG/DSC) do óleo bruto e refinado da polpa de macaúba aquecido a 180 °C em diferentes intervalos de tempo.

Tempo (h)	Evento	TG (ÓLEO BRUTO)				Resíduo	Onset (°C)	DSC (ÓLEO BRUTO)			
		Ti (°C)	Tf (°C)	Perda massa (%)				Ti (°C)	Tf (°C)	Tp (°C)	Entalpia (J/g)
0.0	1	195,49	402,97	71,18			179,91	403,02	327,33	3598	
	2	402,97	463,46	15,55	-1,01%	249,83	403,02	442,00	418,30	190,1	
	3	463,46	594,57	14,02			442,00	587,15	527,97	981,8	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
1	176,50	400,76	70,62	217,23			399,70	327,30	2700		
0.5	2	400,76	460,36	16,11	-1,01%	249,28	399,70	446,15	413,31	286,9	
	3	460,36	580,44	14,02			446,15	583,83	525,29	925,6	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	183,12	394,58	69,28			190,69	398,87	311,30	3129	
1.0	2	394,58	462,13	17,11	-0,92%	243,59	398,87	446,98	418,23	110,0	
	3	462,13	580,44	13,60			446,98	582,17	534,70	924,9	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	178,27	397,40	70,48			203,96	396,38	323,95	2831	
1.5	2	397,68	460,37	16,38	-0,53%	246,02	396,38	435,37	412,44	143,3	
	3	460,37	578,24	13,73			435,37	584,66	525,08	1309	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	185,78	401,21	69,75			203,13	405,51	325,91	2675	
2.0	2	401,21	470,52	17,50	-0,58%	241,07	405,51	446,15	418,80	102,4	
	3	470,52	590,60	13,60			446,15	587,98	529,76	1349	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	176,07	396,35	67,97			204,79	398,04	321,32	3015	
2.5	2	396,35	462,13	17,63	-0,01%	249,85	398,04	443,66	410,69	212,5	
	3	462,13	574,26	14,45			443,66	585,49	527,57	1511	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	172,54	396,79	69,57			191,52	401,36	327,94	3777	
3.0	2	396,79	460,93	15,50	0,20%	241,78	401,36	439,51	414,42	74,23	
	3	459,93	580,88	13,63			439,51	587,15	537,42	305,5	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	184,90	393,27	65,80			200,64	395,56	316,96	2819	
3.5	2	393,27	464,78	20,77	-0,21%	240,56	395,56	424,58	410,90	46,50	
	3	464,78	580,44	13,89			424,58	604,57	521,92	1386	
	4	-	-	-			-	-	-	-	
	1	166,36	402,53	70,96			197,33	403,85	314,61	2654	
4.0	2	402,53	463,46	16,25	-0,62%	240,99	403,85	439,51	413,16	127,5	
	3	463,46	588,83	13,34			439,51	488,45	460,12	53,68	
	4	-	-	-			488,45	582,17	540,08	392,3	
	1	176,07	397,24	69,46			204,79	399,70	317,31	2631	
4.5	2	397,24	363,90	17,42	-0,40%	240,17	399,70	438,68	413,49	39,50	
	3	363,90	588,83	13,26			438,68	483,47	461,58	53,54	
	4	-	-	-			483,47	587,98	541,60	366,8	

TG (ÓLEO REFINADO)							DSC (ÓLEO REFINADO)			
Tempo (h)	Evento	Ti (°C)	Tf (°C)	Massa perdida (%)	Resíduo (%)	Onset (°C)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tp (°C)	Entalpia (J/g)
0.0	1	197,26	400,77	77,31	-2,37%	244,66	210,60	396,38	325,82	3100
	2	400,77	457,72	8,48			396,38	433,71	409,52	160,5
	3	457,72	581,77	12,31			433,71	483,47	453,45	68,02
	4	-	-	-			483,47	593,78	533,84	285,4
0.5	1	181,36	403,86	75,34	-1,21%	249,14	216,14	400,53	322,68	3167
	2	403,86	463,02	11,86			400,53	438,68	410,84	137,7
	3	463,02	585,30	13,01			438,68	592,13	523,16	1278
	4	-	-	-			-	-	-	-
1.0	1	169,00	400,77	76,71	-0,50%	238,05	211,43	352,43	287,80	1967
	2	400,77	458,60	10,86			352,43	420,44	393,88	125,7
	3	458,60	575,59	12,54			447,81	569,73	513,24	1269
	4	-	-	-			-	-	-	-
1.5	1	183,57	401,21	78,79	-0,77%	230,68	208,11	343,30	284,52	2657
	2	401,21	466,55	10,30			343,30	447,81	383,82	191,8
	3	466,55	586,18	11,34			447,81	581,34	512,70	971,0
	4	-	-	-			-	-	-	-
2.0	1	172,97	393,27	74,09	-0,08%	233,80	225,53	388,92	339,78	2493
	2	393,27	460,81	13,56			388,92	442,00	406,86	202,1
	3	460,81	583,97	12,46			442,00	486,79	462,06	70,70
	4	-	-	-			486,79	592,13	549,18	288,6
2.5	1	178,72	402,98	80,89	-0,03%	228,27	211,43	359,89	2200	323,03
	2	403,98	455,07	7,16			359,89	412,97	392,92	97,77
	3	455,07	576,91	12,15			412,97	472,69	428,29	27,66
	4	-	-	-			472,69	585,49	525,13	545,8
3.0	1	190,20	402,98	75,15	-0,07%	228,98	210,60	400,53	327,07	3539
	2	402,98	455,51	12,25			400,53	439,51	413,52	106,1
	3	455,51	590,15	13,35			439,51	585,49	521,87	1162
	4	-	-	-			-	-	-	-
3.5	1	186,66	399,00	75,53	-0,72%	229,73	208,94	398,87	322,52	3136
	2	399,00	463,90	12,78			398,87	438,68	409,07	179,7
	3	463,90	591,62	12,91			438,68	484,30	454,62	37,08
	4	-	-	-			484,30	587,98	534,66	291,2
4.0	1	192,85	400,77	72,92	-0,47%	226,24	212,26	361,55	291,18	2082
	2	400,77	455,95	13,86			361,55	432,05	388,90	116,3
	3	455,95	587,07	13,39			432,05	579,68	514,12	943,8
	4	-	-	-			-	-	-	-
4.5	1	177,83	402,09	79,85	-0,05%	230,77	213,09	400,53	315,39	3108
	2	402,09	452,86	7,67			400,53	438,68	409,18	141,2
	3	452,86	582,21	12,79			438,68	586,32	522,34	1025
	4	-	-	-			-	-	-	-

Observa-se, de maneira geral uma redução de temperatura de início do primeiro pico de perda de massa em relação ao prolongamento do tempo de aquecimento do óleo de polpa bruto e refinado de macaúba (Tabela 3). O mesmo não foi detectado para o fluxo de calor.

Os eventos de fluxo de calor foram exotérmicos e ocorreram em 4 e 3 etapas, dependendo das condições do óleo (Tabela 3). A quantidade de energia liberada variou mais no óleo bruto em função do tempo de tratamento térmico, comparativamente ao observado para óleo refinado, para todos os eventos exotérmicos (Figura 8).

A temperatura inicial de oxidação, indicada como *onset*, demonstra a estabilidade oxidativa dos óleos. Em ambos os óleos ocorreu redução do *onset* com o tempo de aquecimento. As temperaturas de *onset* do óleo bruto variaram de 249,85 °C inicialmente a 240,17 °C após 4,5 h de aquecimento. As amostras do óleo refinado apresentaram temperaturas de *onset* inferiores, iniciando com 244,66 °C e finalizando com 226,24 °C (Tabela 3). A diferença da estabilidade oxidativa indicada pela *onset* para o óleo bruto pode estar relacionada à presença de antioxidantes naturais, como os carotenoides.

Os óleos da polpa de macaúba bruto e refinado, sem aquecimento e submetidos ao aquecimento, demonstraram ser mais estáveis que os óleos de soja e girassol (*high-oleic*) refinado sem aquecimento, os quais apresentaram *onset* de 172,9 °C e 193,2 °C, respectivamente (Erham, Sharma & Perez, 2006). O processo de oxidação está diretamente relacionado com a presença de insaturações na cadeia carbônica dos lipídeos, ou seja, quanto maior o número de duplas ligações, maior a susceptibilidade a degradação. O óleo da polpa de macaúba apresenta um perfil majoritário de ácido graxo monoinsaturado e uma segunda fração de ácidos graxos saturados quando comparado a estes dois óleos, o que lhe confere maior estabilidade oxidativa.

Tanto o óleo bruto e o refinado da polpa de macaúba, apresentaram temperaturas de *onset* próximas à temperatura de *onset* relatado por Dweck & Sampaio (2004) para o azeite de oliva de 288 °C.

5. Conclusão

As frações majoritárias no perfil de ácidos graxos do óleo bruto e refinado foram os ácidos oleico e palmítico.

Os óleos bruto e refinado sem aquecimento e após o aquecimento apresentaram índice de acidez abaixo do limite máximo permitido pela legislação vigente para óleos destinados ao consumo humano.

Ocorreu processo oxidativo no aquecimento do óleo indicados pelo aumento das absorvidades molares a 232 e 270 nm, índice de peróxidos e compostos polares. No entanto, os limites legais vigentes não foram ultrapassados no intervalo de tempo avaliado.

As análises térmicas indicaram alta estabilidade oxidativa para o óleo bruto e refinado da polpa de macaúba, mostrando-se similar ao azeite de oliva e superior ao óleo de soja e girassol.

O óleo da polpa de macaúba atende a demanda de óleos com características nutricionais e industriais desejáveis.

6. Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida. A empresa Petrobras, pela bolsa de estudo concedida. Ao Sr. Ernest Ferter pela disponibilização da área da fazenda Paraíso para coleta e secagem dos frutos. A empresa Biocom S. A. pelo auxílio dos recursos financeiros.

Referências

Andrikopoulos, N. K., Kalageropoulos, N., Falirea, A & Barbagianni, M. N. (2002). Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science & Technology*, 37 (2) 177-190.

Anvisa. (1999). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de Setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Disponível em: <http://www/anvisa.gov.br>.

Anvisa. (2004). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm.

Anvisa. (2005). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília - DF, 23 de setembro de 2005. Disponível em: <http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-resolucao-rdc270-de-22-09-2005.pdf>.

AOAC. (2005). *Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists*. (18 ed.). Maryland: Gaithersburg.

AOCS. (1995). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. (4 ed.) USA: Champaign, A.O.C.S.

AOCS. (1997). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society American Oil Chemists Society. Oil Stability Index (OSI). Official Method Cd 12b-92.

ASTM. (2004). American Society for Testing & Material, Standard E 2009 – 02; Standar Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Disserential Scanning Calorimetry, Philadelphia: PA.

Cetec. (1983). Fundação Centro Tecnológico De Minas Gerais/Cetec. Programa de Combustíveis Líquidos a partir de óleos vegetais. Volume 1: Estudo das oleaginosas nativas de minas Gerais. Belo Horizonte.

Choe, E. & Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. Journal of Food Science, 72, (5), 77-R86.

Ciconini, G. (2012). Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. Dissertação (Mestrado) – Universidade Católica Dom Bosco, UCDB. Campo Grande-MS.

Coimbra, M. C. & Jorge, N. (2011). Proximate composition of guariroba (*Syagrusoleracea*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. Food Research International, 44, 2139-2142.

Corsini, M. S. & Jorge, N. (2006). Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 26, (1), 27-32.

Corsini, M. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2004.

Corsini, M. S., Jorge, N., Miguel, A. M. R. O. & Vicente, E. (2008). Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. Química Nova, 31, 5.

Cuesta, C., Sanchez-Muniz, F. J., Hernandez, I. & Lopez-Varela, S. (1991). Changes in olive oil during frying of successive batches of potatoes. Correlations between individual indices and overall assessment of deterioration. Rev. Agroq. Tecnol. Alim., 31, (4), 523-31.

Damy, P. C. & Jorge, N. (2003). Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. Brazilian Journal of Food Technology, 6, (2), 251-257.

Del Ré, P. V. & Jorge, N. (2006). Vegetal oils behavior in discontinued frying of frozen pre-fried products. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 26, 1.

- Dweck, J., & Sampaio, C. M. S. (2004). Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 75, 385-391.
- Dobarganes, C., Marquez-Ruiz, G. & Velasco, J. (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, (8-9), 521-528.
- Dobarganes, M. C., Pérez-Camino, M. C. & Márquez-Ruiz, G. (1989). Determination of compounds in frying fats and oils. *Grasa y Aceites*, 40, (1), 35-8.
- Erham, S. Z., Sharma, B. K., & Perez, J. M. (2006). Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*, 24, 292-299.
- Farhoosh, R., Einafshar, S. & Sharayei, P. (2009). The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*, 115, 933-938.
- Favaro, S. P., Nunes, A. A., Galvani, F., Roscoe, F., Ciconini, G. & Tapeti, C. F. (2011). Yield of mechanical extraction and characteristics of pulp oil of macaúba (*Acrocomia aculeata*) with different moistures. 14th Latin American Congress And Exhibition on Fats And Oils. Cartagena, Colombia. Disponível em: <http://www.aocs.org/archives/lacongress/en/PosterAbstracts.pdf>.
- Ferrari, R. A. & Souza, W. L. (2009). Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, 32, 106-111.
- Firestone, D. (2005). Olive Oil. In: F. Shahidi (6ed.), *Bailey's Industrial oil and fat products*. (pp. 303-331). New York: Wiley-Interscience.
- Firestone, D., Stier, R. F. & Blumenthal, M. M. (1991). Regulation of frying fats and oils. *Food Technology*, Oxford, 45, (2), 90-94.
- Henderson, A., Galeano, G. & Bernal, R. (1995). *Field Guide to the Palms of the Americas*. New Jersey: Princept on University.
- Hiane, P. A., Ramos Filho, M. M., Ramos, M. I. L. & Macedo, M. L. M. (2005). Óleo da polpa e amêndoa de bocaiuva, *acrocomia aculeata* (jacq.) lodd. caracterização e composição em ácidos graxos. *Brazilian Journal of Food Tecnology*, 8, (3), 256-259.
- IUPAC. (1979). International Union of pure and applied chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 6a ed. Oxford.
- Jorge, N., Bellei, B. P. S., Lunardi, V. M. & Malacrida, C. R. (2005). Alterações dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, 28, (6), 947-951.
- Kaijser, A., Dutta, P. & Savage, G. (2000). Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. *Food Chemistry*, 71, 67-70.

Malacrida, C. R. & Jorge, N. (2003). Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê-óleo de soja em fritura descontínua de batata chips. Brasília. *Journal of Food Technology*, 6, (2), 245-249.

Malacrida, C. R. & Jorge, N. (2006). Influência da relação superfície/volume e do tempo de fritura sobre as alterações da mistura azeite de dendê-óleo de soja. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, 30, (4), 724-730.

Mapa. (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Anexo I – Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais refinados. Publicado no Diário Oficial da União de 26/12/2006, Seção 1, 140p. Disponível em:<http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-instrucao-normativa-49-de-22-12-2006-oleos-vegetais.pdf>.

Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J. & Dobarganes, M. C. (2012). Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying. *Food Chemistry*, 135, 2333–2339.

Moretto, E. & Fett, R. (1998). *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. Varela: São Paulo.

Panagiotakos, D. B., Dimakopoulou, K., Katsouyanni, K., Bellander, T., Grau, M., Koenig, W., Lanki, T., Pistelli, R., Schneider, A., & Peters, A. (2009). Mediterranean diet and inflammatory response in myocardial infarction survivors. *International Journal of Epidemiology*, 38, 856-866.

Rodriguez-Amaya, D. B. *A guide to carotenoid analysis in foods*. Washington: ILSI Press, 2001. 64p.

Rodriguez-Amaya, D. B. & Kimura, M. (2004). *Harvest Plus Handbook for carotenoid analysis*. Washington, DC: International Food Policy Research Institute; Cali: International Center for Tropical Agriculture (Technical Monograph 2).

Rodriguez-Amaya, D. B., Kimura, M., & Amaya-Farfan, J. (2008). *Fontes Brasileiras de carotenoides: Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos*. Brasília: MMA/SBF.

Roscoe, R., Richetti, A. & Maranhão, E. (2007). Análise de viabilidade técnica de oleaginosas para produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul. *Revista Política Agrícola*, 16, 48-59.

SAEG. (2007). *Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes - UFV – Viçosa*.

Sanibal, E. A. A. & Mancini-Filho, J. (2002). Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingredient South American*, 18, 64-71.

Souza, A. G., Santos, J. C. O., Conceição, M. M., Silva, M. C. D., & Prasad, S. (2004). A Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 265-273.

Tompkins, C. & Perkins E. G. (2000). Frying performance of low-linolenic acid soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 223-229.

Zakipour, R. E. & Dad, S. (2012). Effects of frying by different frying oils on fatty acid profile of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*). *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 11, (3), 704-712.