UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

MEIRE JÉSSICA AZEVEDO FERREIRA

DESACIDIFICAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO ÓLEO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare* Mart.) E MICROENCAPSULAMENTO EM "SPRAY DRYER"

Rio de Janeiro

2019

Meire Jéssica Azevedo Ferreira

DESACIDIFICAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO ÓLEO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare Mart*.) E MICROENCAPSULAMENTO EM "SPRAY DRYER"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Orientadores:
Prof.ª Suely Pereira Freitas, PhD
Prof.ª Renata Gomes de Brito Mariano, D. Sc.

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

F383d

Ferreira, Meire Jéssica Azevedo
Desacidificação por extração líquido-líquido do óleo de tucumã (Astrocaryum vulgare Mart.) e microencapsulamento em "spray dryer" / Meire Jéssica Azevedo Ferreira. -- Rio de Janeiro, 2019.
134 f.

Orientadora: Suely Pereira Freitas.
Coorientadora: Renata Gomes de Brito Mariano.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Astrocaryum vulgare Mart.. 2. desacidificação. 3. extração líquido-líquido. 4. etanol. 5. "spray dryer". I. Freitas, Suely Pereira, orient. II. Mariano, Renata Gomes de Brito , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Meire Jéssica Azevedo Ferreira

DESACIDIFICAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO ÓLEO DE TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare Mart*.) E MICROENCAPSULAMENTO EM "SPRAY DRYER"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovada por:

Suely Pereira Freitas, PhD (Orientadora e presidente da banca)
Escola de Química/UFRJ

Renata Gomes de Brito Mariano, D. Sc. (Orientadora)
IFF – Bom Jesus do Itabapoana

Karen Signori Pereira, D. Sc.
Escola de Química/UFRJ

Virgínia Martins da Matta, D. Sc.
Embrapa Agroindústria de Alimentos

Rio de Janeiro, 11 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

Obrigada, Deus, pela conclusão de mais uma etapa.

Agradeço às professoras Suely Freitas e Renata Mariano pela excelente orientação, por todo o conhecimento compartilhado, dedicação e suporte não apenas neste trabalho, mas em todos os anos de minha formação acadêmica.

À Maria Fernanda Mota, Thais Souza e Alexandre Delmiro pela amizade e colaboração em algumas análises deste trabalho.

Ao Rodrigo Velloso pela colaboração nas análises cromatográficas e à professora Claudia Rezende pelo equipamento cedido.

À Rosana Maurício pela colaboração nas análises térmicas e à professora Verônica Calado pelo equipamento cedido.

À Adriana Minguita e Alexandra Mamede pela colaboração nas análises de DSC e à EMBRAPA Agroindústria de Alimentos pelo equipamento cedido.

A todos os colegas com quem trabalhei no Laboratório de Processamento de Matérias-Primas Vegetais: Nina Katia, Carolina Cruzeiro, Carolina Vieira, Anna Luiza Castro, Maria Christina Sid, e Julio Page.

Agradeço aos meus pais, Josias e Maria Eunice, por todos os anos de esforços e sacrifícios dedicados à minha educação. Definitivamente, devo a vocês tudo que sou!

À minha irmã Júlia pela compreensão nos muitos momentos de estudo e falta de paciência quando não podia lhe dar atenção.

À minha vó Maria pelo constante exemplo de força em minha vida.

Às minhas amigas Fernanda Lago, Thaís Justo e Sabrina Secchi pelos conselhos e momentos de descontração que tornaram meus dias mais prazerosos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho e para minha formação.

"Não vos aconselho o trabalho, mas a luta. Não vos aconselho a paz, mas a vitória! Seja o vosso trabalho uma luta! Seja a vossa paz uma vitória!"

Friedrich Nietzsche

RESUMO

FERREIRA, Meire Jéssica Azevedo Ferreira. Desacidificação por extração líquido-líquido do óleo de tucumã (*Astrocaryum vulgare Mart*.) e microencapsulamento em “spray dryer”. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O Brasil possui grande diversidade de frutos oleaginosos, em particular na região Amazônica, alvo de desmatamento devido à expansão da fronteira agrícola e cultivo de monoculturas como a palma. Nesse sentido, a exploração sustentável de frutos nativos tem contribuído para o reflorestamento da Amazônia e aumento da oferta de óleos vegetais. O tucumã-do-pará é fruto de uma palmeira nativa da Amazônia brasileira com potencial para extração de óleo da polpa (mesocarpo), rico em ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oleico (C18:1); alto teor de carotenoides, com comprovada atividade antioxidante; e compostos voláteis de interesse comercial. No entanto, devido à presença de lípases endógenas e às condições de pós-colheita, este óleo apresenta acidez acima de 15% e não se enquadra nos padrões exigidos para consumo humano. Neste trabalho, foi estudada a cinética de desacidificação do óleo de tucumã por extração líquido-líquido usando-se uma solução etanólica 94°GL, na proporção mássica solvente:amostra 2:1. Foi possível reduzir 79% da acidez do óleo da polpa de tucumã ao manter a mistura sob agitação por 10 minutos a 30°C, seguido por períodos de equilíbrios de fases de 1 h e 30 minutos à temperatura ambiente no primeiro e segundo estágios, respectivamente. A seguir, foram avaliados os efeitos do processo de desacidificação nas propriedades físico-químicas do óleo. Obteve-se, no rafinado, um óleo com acidez de 3,81 ± 0,06 mg KOH/g e peróxido de 6,02 ± 0,06 meq/kg, índices que atendem as exigências da legislação brasileira para óleos não refinados (até 4 mg KOH/g e 15 meq/kg); o processo não alterou o perfil de ácidos graxos e o índice de iodo do óleo, o qual apresentou maior estabilidade oxidativa que o óleo ácido. Neste caso, o tempo de indução do óleo variou de 13,8 h para 22,5 h, que corresponde a um aumento de cerca de 65%. As perdas de matéria insaponificável e carotenoides foram cerca de 24% e 35%, respectivamente, enquanto a redução do óleo neutro foi de apenas 4%. Este valor foi bastante inferior às perdas associadas aos métodos convencionais de refino químico e físico para óleos com acidez elevada, com destaque para o processo de saponificação, cujos valores reportados são de até 80%, inviabilizando a neutralização do óleo. Além do óleo desacidificado, foi possível obter, na fração etanólica, um concentrado de ácidos graxos livres de acidez em torno de 100 mg KOH/g e rico em carotenoides (102 µg/g e 64 µg/g nos estágios 1 e 2, respectivamente). O óleo desacidificado foi submetido ao processo de atomização para obtenção de micropartículas em spray *dryer*, visando sua proteção contra efeitos oxidativos e perda de aromas. A eficiência de encapsulamento foi de 99% e, segundo a análise morfológica, as partículas não apresentaram rupturas, o que é fundamental para a qualidade do produto e conservação do seu ativo. Sendo assim, nas diferentes correntes do processo identificou-se três produtos de interesse comercial: o óleo desacidificado, as micropartículas contendo carotenoides e compostos de aroma, e os ácidos graxos livres.

Palavras-chave: *Astrocaryum vulgare* Mart., desacidificação, extração líquido-líquido, etanol, “spray dryer”.

ABSTRACT

FERREIRA, Meire Jéssica Azevedo. Liquid-liquid extraction for deacidification of tucumã pulp oil (*Astrocaryum vulgare* Mart.) and microencapsulation in “spray dryer”. Rio de Janeiro, 2019. Dissertation (Master's degree in Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Brazil has a great diversity of fruits with high content of lipids, particularly in the Amazon region, the target of deforestation due to the expansion of the agricultural frontier and the cultivation of monocultures such as the palm. In this sense, the sustainable exploitation of native fruits has contributed to the reforestation of the Amazon, generation of income in the producing regions and an increase of the supply of vegetable oils. The tucumã-do-para is the fruit of a palm native to the Brazilian Amazon with high potential for industrialization. From the pulp (mesocarp), it is possible to obtain unsaturated lipids containing mostly oleic acid (C18:1); and from the nucleus (endocarp), saturated lipids with predominance of lauric acid (C12:0). Pulp oil has a high content of carotenoids, with proven antioxidant activity, and volatile compounds of commercial interest. However, due to the presence of endogenous lipases and postharvest conditions, this oil has acidity above 15% and does not meet the standards required for human consumption. In this work, the kinetics of deacidification of tucumã oil was evaluated by liquid-liquid extraction using a 94 °GL ethanolic solution, in the mass ratio solvent:sample of 2:1. It was possible to reduce 79% of the tucumã pulp oil acidity by keeping the mixture under stirring 10 minutes at 30 °C, followed by periods of phase equilibria of 1 hour and 30 minutes at room temperature in the first and second stages, respectively. Next, the effects of the deacidification process on the physicochemical properties of the oil were evaluated. An oil with acidity of 3.81 ± 0.06 mg KOH/g and peroxide of 6,02 ± 0,06 meq/kg was obtained in the raffinate, indices that meet the requirements of Brazilian legislation for unrefined oils (up to 4 mg KOH/g and 15 meq/kg); the process did not alter the fatty acid profile and the iodine value of the oil, which presented greater oxidative stability than the acid oil. In this case, the oil induction time ranged from 13.8 h to 22.5 h, which corresponds to an increase of about 65%. The losses of unsaponifiable matter and carotenoids were about 24% and 35%, respectively, while the reduction of the neutral oil was only 4%. This value was much lower than the losses associated with the conventional chemical and physical refining methods for oils with high acidity, with emphasis on the saponification process, whose values are up to 80%, making oil neutralization impossible. Besides the deacidified oil, it was possible to obtain, in the ethanolic fraction, a concentrate of free fatty acids of 100 mg KOH/g and rich in carotenoids (102 µg/g and 64 µg/g in stages 1 and 2, respectively). The deacidified oil was subjected to the atomization process to obtain microparticles in the spray dryer, aiming its protection against oxidative effects and loss of aromas. The encapsulation efficiency was 99% and, according to the morphological analysis, the particles did not present ruptures, which is fundamental for the quality of the product and conservation of its active. In the different currents of the process three products of commercial interest were identified: the deacidified oil, the microparticles containing carotenoids and aroma compounds, and free fatty acids.

Keywords: *Astrocaryum vulgare* Mart., deacidification, liquid-liquid extraction, etanol, “spray dryer”.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Formação de um triglicerídeo a partir do glicerol e de ácidos graxos livres. 21
Figura 2. Produção mundial de oleaginosas. Fonte: USDA, 2018. 24
Figura 3. Oferta e demanda de óleos vegetais. Fonte: USDA, 2018. 24
Figura 4. Oferta mundial de óleos e gorduras vegetais. Fonte: USDA, 2018... 25
Figura 5. Distribuição da Floresta Amazônica. 27
Figura 6. Taxa de desmatamento anual na Amazônia Legal. 28
Figura 7. Taxa média geométrica de crescimento anual da população na Amazônia Legal e no Brasil. 29
Figura 8. Tucumanzeiro (*Astrocaryum vulgare* Mart.). 31
Figura 9. Frutos de tucumã (A); Fruto de tucumã aberto (B). 32
Figura 10. Óleo da polpa de tucumã (A); manteiga de semente de tucumã (B). 35
Figura 11. Estrutura dos carotenoides considerados importantes para a saúde. 43
Figura 12. Estrutura da β-ionona formada a partir do β-caroteno. 45
Figura 13. Mecanismo da reação de oxidação lipídica. 47
Figura 14. Etapas de refino para óleos e gorduras vegetais refinados. 49
Figura 15. Esquema simplificado da secagem por spray dryer. 58
Figura 16. Morfologia de micropartículas em relação à estrutura. 58
Figura 17. Localização da região de extração do óleo de tucumã, Município de Irituia, Pará, Brasil. 60
Figura 18. Óleo bruto de polpa de tucumã fracionado e decantado naturalmente a 25 °C. 61
Figura 19. Etapas do processo de desacidificação do óleo da polpa de tucumã. 62
Figura 20. Amostras de óleo com solvente no banho termostatizado. 63
Figura 21. Separação de fases: óleo parcialmente desacidificado e extrato ácido. 64
Figura 22. Estufa incubadora Nova Instruments, modelo NI 1704. 64

Figura 23. Recuperação do etanol 94 °GL em rotaevaporador. 65
Figura 24. Emulsão com óleo de tucumã. 66
Figura 25. Spray dryer Labplant DS-06. 67
Figura 26. Diagrama global do processamento do óleo ácido de polpa de tucumã. 68
Figura 27. Cromatógrafo gasoso - Agilent 6890N. 72
Figura 28. Espectrofotômetro Bel SP1105. 73
Figura 29. Equipamento TGA modelo Pyris-1 da Perkin-Elmer. 74
Figura 30. Equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q 200. 75
Figura 31. Equipamento Racimat Metrohm, modelo 743. 76
Figura 32. Equipamento MEV (A); Amostra na fita de carbono (B). 78
Figura 33. Acidez do óleo de tucumã em função do tempo de extração líquido-líquido no banho termostatizado. 80
Figura 34. Extrato hidroetanólico cristalizado (A); cristais separados do etanol (B); cristais após evaporação do etanol residual (C). 85
Figura 35. Concentrado de ácidos graxos livres com etanol residual (A); concentrado de ácidos graxos livres sem etanol (B). 86
Figura 36. Porcentagens de etanol e de concentrado de AGLs recuperados do óleo de tucumã a partir do extrato. 86
Figura 37. Diagrama simplificado do balanço de massa de AGLs em ácido oleico durante a desacidificação do óleo da polpa de tucumã. 87
Figura 38. Teor de ácidos graxos livres expresso em ácido oleico em cada estágio do processo de desacidificação do óleo de polpa de tucumã. 88
Figura 39. Teor de carotenoides totais do óleo de tucumã e das frações do processo de desacidificação. 94
Figura 40. Extrato hidroetanólico do primeiro (C1) e segundo estágio (C2) da desacidificação (A); concentrado de AGLs com carotenoides (B). 95
Figura 41. Curva de estabilidade térmica do óleo ácido de tucumã. 97
Figura 42. Curva de estabilidade térmica do óleo de tucumã desacidificado (rafinado 2). 97
Figura 43. Curva de estabilidade térmica do concentrado de AGLs 1. 98
Figura 44. Curva de estabilidade térmica do concentrado de AGLs 2. 99
Figura 45. Temperaturas de fusão e cristalização do óleo ácido de tucumã. .100

Figura 46. Temperaturas de fusão e cristalização do óleo de tucumã desacidificado (rafinado 2). 100
Figura 47. Temperaturas de fusão e cristalização do concentrado 1 de AGLs da desacidificação do óleo de tucumã. 101
Figura 48. Óleo de tucumã desacidificado (A); óleo de tucumã oxidado após análise em Rancimat (B). 103
Figura 49. Período de indução em Rancimat para o óleo de tucumã ácido. ...104
Figura 50. Período de indução em Rancimat para óleo de tucumã desacidificado. 104
Figura 51. Micropartículas do óleo de tucumã encapsulado. 106
Figura 52. Micrografias das micropartículas do óleo de polpa de tucumã em diferentes aumentos. 108
Figura 53. Diagrama global com as possíveis aplicações das frações obtidas a partir do óleo da polpa de tucumã. 113

Lista de Tabelas

Tabela 1. Ácidos graxos mais comuns e seus respectivos pontos de fusão.... 23
Tabela 2. Composição físico-química do fruto do tucumã. 34
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos do óleo da polpa e da gordura da semente do tucumã.* 36
Tabela 4. Teores percentuais de ácidos graxos no óleo da polpa e na gordura da semente do tucumã. 37
Tabela 5. Teor de β-caroteno e de vitamina A no epicarpo, no mesocarpo e no óleo de tucumã extraído por prensagem. 38
Tabela 6. Composição em carotenoides ($mg.kg^{-1}$ de óleo) no óleo da polpa de cinco palmeiras amazônicas. 40
Tabela 7. Composição em tocoferóis dos frutos bacaba, buriti, inajá, pupunha e tucumã em $mg.kg^{-1}$. 41
Tabela 8. Concentração de soda cáustica para refino químico de óleos vegetais. 51
Tabela 9. Processos alternativos de desacidificação de óleos vegetais. 53
Tabela 10. Solventes avaliados na desacidificação de óleos vegetais. 54
Tabela 11. Parâmetros previamente selecionados para a desacidificação..... 62

Tabela 12. Acidez do óleo de tucumã no estágio 1 de desacidificação após 30 e 60 minutos em equilíbrio. 81
Tabela 13. Acidez do óleo de tucumã no estágio 2 de desacidificação após 0,5, 1 e 24 horas em equilíbrio. 82
Tabela 14. Acidez do óleo de tucumã no primeiro estágio em diferentes temperaturas de separação. 83
Tabela 15. Acidez (mg KOH/ g) do óleo de tucumã em diferentes razões mássicas substrato:solvente nos estágios 1 e 2. 83
Tabela 16. Parâmetros da desacidificação do óleo de tucumã em cada estágio. 84
Tabela 17. Índices de acidez e peróxido do óleo de tucumã ácido e das frações do processo. 90
Tabela 18. Composição em ácidos graxos do óleo ácido e das frações[1]. 92
Tabela 19. Temperaturas e entalpias das curvas de fusão determinados por calorimetria (DSC) dos óleos de tucumã. 102
Tabela 20. Temperaturas e entalpias das curvas de cristalização determinados por calorimetria (DSC) dos óleos de tucumã. 102
Tabela 21. Tempo de indução do óleo de tucumã e de outros óleos vegetais a 80 °C. 105
Tabela 22. Análises físico-químicas no óleo de polpa de tucumã. 109
Tabela 23. Composição de ácidos graxos (%) do óleo de polpa de tucumã...110

Sumário

1. INTRODUÇÃO 18
2. OBJETIVOS 20
2.1 Objetivo geral 20
2.2 Objetivos específicos 20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
3.1 Óleos e gorduras 21
3.2 Mercado de óleos e gorduras vegetais 23
3.3 Amazônia como potencial fonte de oleaginosas 26
3.4 Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) 30
3.4.1 O fruto do tucumã 33
3.5 Óleo de tucumã 35
3.6 Carotenoides 42
3.7 Oxidação lipídica 45
3.8 Refino de óleos vegetais 48
3.8.1 Desacidificação por extração líquido-líquido 54
3.9 Microencapsulamento em spray *dryer* 56
4. MATERIAL E MÉTODOS 60
4.1 Matéria-prima 60
4.2 Processamento do óleo bruto 61
4.3 Cinética de desacidificação do óleo ácido de polpa de tucumã 62
4.3.1 Tempo de agitação líquido-líquido 63
4.3.2 Tempo de equilíbrio termodinâmico de fases 63
4.3.3 Temperatura de separação das fases 64
4.3.4 Proporção mássica substrato:solvente 65
4.4 Recuperação do solvente 65
4.5 Balanço de massa e cálculo do coeficiente de distribuição 65
4.6 Microencapsulamento do óleo desacidificado em spray dryer .. 66

4.7 Análises químicas e físicas do óleo e das frações do processo 69
4.7.1 Índice de acidez 69
4.7.2 Índice de Peróxido 69
4.7.3 Índice de refração 70
4.7.4 Composição em ácidos graxos 71
4.7.5 Índice de iodo 72
4.7.6 Matéria insaponificável 72
4.7.7 Carotenoides Totais 73
4.7.8 Estabilidade térmica (TGA) 74
4.7.9 Temperaturas de fusão e cristalização 74
4.7.10 Estabilidade oxidativa 75
4.7.11 Umidade das micropartículas 76
4.7.12 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento 77
4.7.13 Morfologia das micropartículas 77
4.8 Análise estatística 78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
5.1 Cinética de desacidificação do óleo ácido de polpa de tucumã 79
5.1.1 Tempo de extração líquido-líquido 79
5.1.2 Tempo de equilíbrio de fases nos estágio 1 e 2 81
5.1.3 Temperatura de separação das fases leves e pesadas 82
5.1.4 Proporção mássica substrato:solvente 83
5.2 Recuperação do etanol 85
5.3 Balanço de massa e cálculo do coeficiente de distribuição 86
5.4 Análises químicas e físicas do óleo e das frações do processo de desacidificação 89
5.4.1 Índice de acidez e índice de peróxido 89
5.4.2 Índice de refração 91
5.4.3 Composição em ácidos graxos e índice de iodo 91
5.4.4 Matéria insaponificável 93
5.4.5 Carotenoides totais 94
5.4.6 Estabilidade térmica (TGA) 96

5.4.7 Temperaturas de fusão e cristalização 99
5.4.8 Estabilidade oxidativa 103
5.5 Microencapsulamento do óleo desacidificado em spray *dryer* .105
5.5.1 Umidade das micropartículas 106
5.5.2 Eficiência de encapsulamento 106
5.5.3 Morfologia das micropartículas 107
5.6 Sugestões de aplicações do óleo de tucumã e das frações do processo 108
5.6.1 Aplicação em alimentos.....110
5.6.2 Aplicação em cosméticos 112
.....113
6. CONCLUSÕES 114
7. SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 115
8. REFERÊCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....116

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por óleos vegetais é crescente, de modo que em alguns países a oferta não é suficiente para suprir a demanda o que gera a necessidade de importação. O óleo vegetal mais consumido é o de palma, porém, o cultivo da palmeira em monoculturas gera impactos ambientais, como o desmatamento, esgotamento de nutrientes do solo e poluição de recursos hídricos pelos defensivos agrícolas empregados (USDA, 2018).

O Brasil possui uma grande variedade de frutos oleaginosos, ricos em compostos bioativos de interesse para as indústrias de alimentos, cosméticos e fármacos. No entanto, apenas um pequeno número dessas espécies é explorado. O estímulo de órgãos ambientais para a exploração sustentável dos frutos das palmeiras nativas brasileiras tem sido uma alternativa adotada com sucesso para promover o reflorestamento da Amazônia (SALM; JARDIM; ALBERNAZ, 2011).

O tucumã-do-pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.*)* é o fruto de uma palmeira nativa do norte da América do Sul e pode ser encontrado em toda a Amazônia oriental brasileira. O extrativismo sustentável do tucumã tem auxiliado no desenvolvimento da região Amazônica ao contribuir para a geração de renda dos produtores rurais dessa região (MORAIS, 2012). Neste contexto, a exploração de oleaginosas nativas contribuirá para aumentar a oferta de óleos graxos e compostos bioativos, com consequente valorização dos recursos naturais brasileiros.

O tucumã apresenta alto teor de lipídios no mesocarpo (polpa) e endocarpo (semente), cerca de 30% a 50%. O óleo da semente é composto predominantemente por ácido graxos saturados, sendo aproximadamente 50% de ácido láurico (C12:0). Já o óleo extraído da polpa de tucumã possui, em média, 29% de ácidos graxos saturados e 71% de ácidos graxos insaturados, dos quais cerca de 65% são de ácido oleico (BORA et al., 2001; FERREIRA et al., 2008; PARDAUI et al., 2016).

O óleo de polpa de tucumã possui um perfil de voláteis que favorece seu uso nas indústrias de cosméticos e alimentos e é uma fonte importante de carotenoides (BONY *et al.*, 2012). No entanto, devido à presença de lípases endógenas e às condições inadequadas de colheita e processamento dos

frutos, o óleo extraído da polpa do tucumã apresenta elevado índice de ácidos graxos livres (AGLs), que o torna impróprio para consumo, de acordo com a RDC 270 da ANVISA (BRASIL, 2005).

Para desacidificação de óleos vegetais, a indústria utiliza principalmente o método químico, por meio do qual os AGLs são neutralizados com hidróxido de sódio. No entanto, este método apresenta desvantagens como perda significativa de triglicerídeos e geração de efluentes contendo contaminantes ambientais. Esse método não é indicado para a desacidificação de óleos com acidez acima de 15% (OOI et al., 1996; GONÇALVES et al., 2016).

O refino físico também é empregado na remoção de AGLs por meio de destilação, empregando temperaturas elevadas e pressão negativa. As desvantagens do método são o alto gasto energético e a degradação de compostos bioativos, os quais protegem o óleo de agentes oxidativos e têm potencial para promover benefícios à saúde dos consumidores (SENGUPTA e BHATTACHARYYA, 1992; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011).

A literatura descreve métodos alternativos de extração de AGLs, tais como o uso de micro-organismos que utilizam os ácidos graxos como substrato; re-esterificação dos triglicerídeos com enzimas; uso de membranas; extração com fluido supercrítico (CO_2) e extração líquido-líquido com solventes de polaridade variada (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005).

A extração líquido-líquido com solventes baseia-se na diferença de solubilidade dos triglicerídeos e ácidos graxos livres em um solvente de polaridade apropriada (GONÇALVES et al., 2016). Entre os diversos solventes estudados, o processo de extração líquido-líquido utilizando soluções etanólicas é uma alternativa promissora, pois viabiliza tecnicamente a aplicação de um solvente renovável e, adicionalmente, a recuperação, na fase etanólica, dos AGLs e dos carotenoides com potencial para aplicação nas indústrias de cosméticos e alimentos (MARIANO et al., 2011).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o processo de extração líquido-líquido com solvente renovável como tecnologia sustentável para desacidificar o óleo de polpa de tucumã e obter frações de maior valor agregado com aplicações de interesse comercial.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a cinética de desacidificação do óleo por extração líquido-líquido utilizando solução etanólica e definir parâmetros para obter um óleo com acidez inferior à exigida pela legislação brasileira;
- A partir do extrato hidroetanólico (fração leve), recuperar a solução etanólica e obter um concentrado de ácidos graxos livres;
- Caracterizar física e quimicamente as frações do processo;
- Microencapsular o óleo da polpa de tucumã desacidificado em spray *dryer*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos e gorduras

Na dieta humana, os óleos e gorduras são compostos lipofílicos fundamentais, pois além de fazerem parte da composição das membranas celulares e organelas, são fontes de calorias e ácidos graxos essenciais como o linoleico e o linolênico; são componentes essenciais de alguns hormônios e responsáveis pelo transporte de vitaminas lipossolúveis como A, D, K e E. Nos alimentos os óleos e gorduras afetam a estrutura, estabilidade, gosto, aroma, qualidade de estocagem, características sensoriais e visuais (O'BRIEN, 2004).

Óleos e gorduras são definidos como substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) e compostos, majoritariamente (95% a 98% da massa do óleo), por uma mistura de triglicerídeos (TAG's). Entre os componentes minoritários destacam-se os mono e diglicerídeos; ácidos graxos livres, que são produtos da hidrólise dos triglicerídeos; fosfolipídios, ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, esteróis e tocoferóis (MCCLEENTS e DECKER, 1996).

As propriedades funcionais em alimentos processados contendo lipídeos estão diretamente relacionadas com o tipo de triglicerídeos que os compõem, os quais são formados por uma molécula de glicerol esterificada com três ácidos graxos, como ilustrado na Figura 1 (O'BRIEN, 2004).

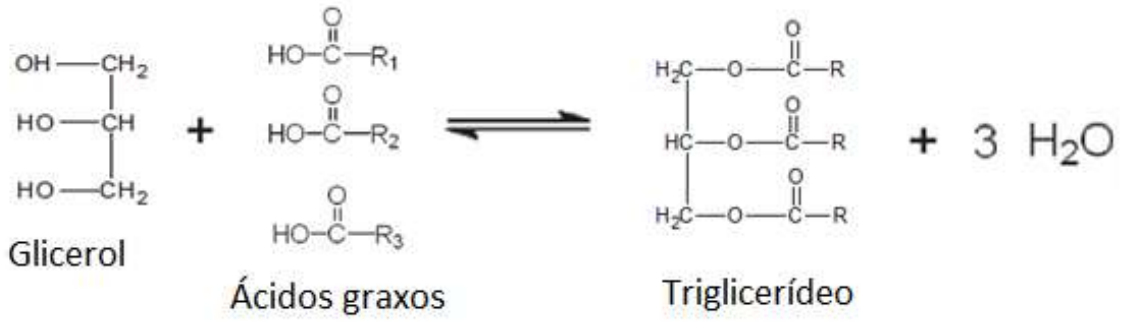


Figura 1. Formação de um triglicerídeo a partir do glicerol e de ácidos graxos livres.

De acordo com a resolução RDC nº 270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005), a diferença entre óleos vegetais e gorduras vegetais consiste na temperatura de fusão. Os óleos vegetais se

apresentam na forma líquida a 25ºC e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa nesta temperatura.

A distribuição e o tipo de ligação dos ácidos graxos nas moléculas de TAG's afetam a consistência do produto. As gorduras, sólidas à temperatura ambiente, apresentam em sua estrutura, predominantemente, radicais de ácidos graxos saturados enquanto nos óleos, líquidos à temperatura ambiente, prevalecem os ácidos graxos insaturados (MCCLEENTS e DECKER, 1996).

Ácidos graxos saturados apresentam menor reatividade e ponto de fusão superior se comparado ao ácido graxo de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais insaturações, as quais podem existir nas configurações *cis* e *trans*, com diferentes propriedades físico-químicas. Os ácidos graxos na forma *trans* têm ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis*, mas inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono (BELITZ e GROSCH, 1997).

São conhecidos ácidos graxos de comprimento de cadeia variando entre 2 e 30 carbonos. No entanto, os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras vegetais e animais são geralmente os ácidos graxos saturados com 4 a 24 carbonos e ácidos graxos insaturados com 10 a 30 átomos de carbono e contendo de 1 a 6 ligações duplas. Na Tabela 1 estão os principais ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão (GUNSTONE, 2002).

Os óleos vegetais são extraídos principalmente por meio de prensagem mecânica e solventes orgânicos e a espécie de oleaginosa e o seu local de cultivo causam variações na composição química do óleo vegetal. Dessa forma, os óleos vegetais possuem propriedades físicas e químicas específicas de modo que os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são os ácidos palmítico, oleico e linoleico (NETO et al., 2000).

Tabela 1. Ácidos graxos mais comuns e seus respectivos pontos de fusão.

Ácido Graxo	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)
Butírico	C4:0	-8,0
Cápróico	C6:0	-3,0
Caprílico	C8:0	16,5
Cáprico	C10:0	31,6
Láurico	C12:0	44,8
Mirístico	C14:0	54,4
Palmítico	C16:0	62,9
Esteárico	C18:0	69,6
Oleico	C18:1 (9)	16,3
Linoleico	C18:2 (9,12)	-5,0
Linolênico	C18:3 (9,12,15)	-11,0

Fonte: GUNSTONE, 2002.

3.2 Mercado de óleos e gorduras vegetais

A demanda mundial por oleaginosas é crescente, como se pode observar na Figura 2. De 2014 a 2018 o aumento da oferta e da demanda de óleos e gorduras vegetais foi de 15% e 16%, respectivamente.

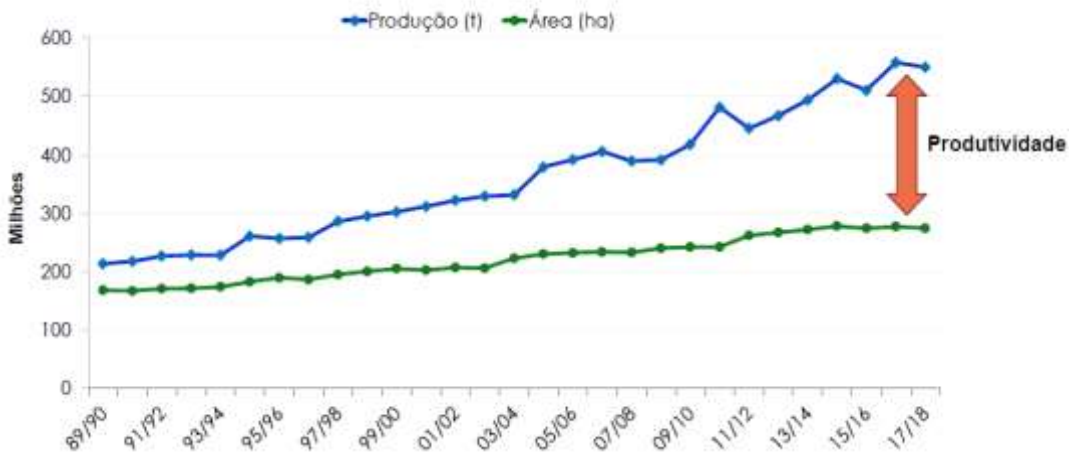


Figura 2. Produção mundial de oleaginosas. Fonte: USDA, 2018.

Em 2017/18 a produção e o consumo mundial de óleos vegetais foram de 203,84 e 197,33 milhões de toneladas, respectivamente (Figura 3). Cerca de 73% da produção foram direcionados à indústria alimentícia, 17% para produção de biodiesel e 10% para a indústria oleoquímica (USDA, 2018).

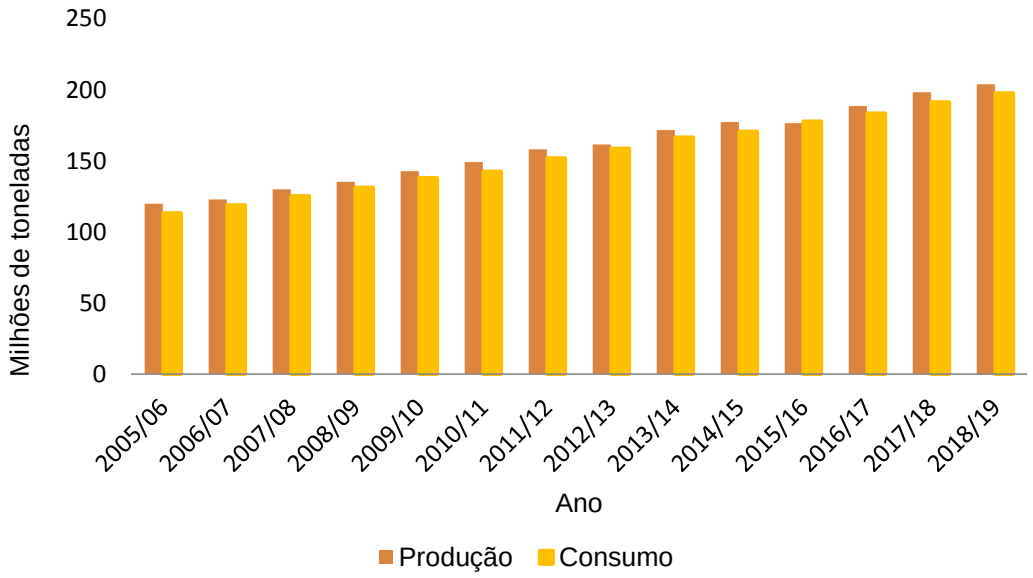


Figura 3. Oferta e demanda de óleos vegetais. Fonte: USDA, 2018.

O óleo vegetal de maior produção mundial é o de palma, seguido dos óleos de soja, colza (canola), girassol, palmiste, algodão, amendoim e oliva, conforme mostrado na Figura 4 (USDA, 2018).

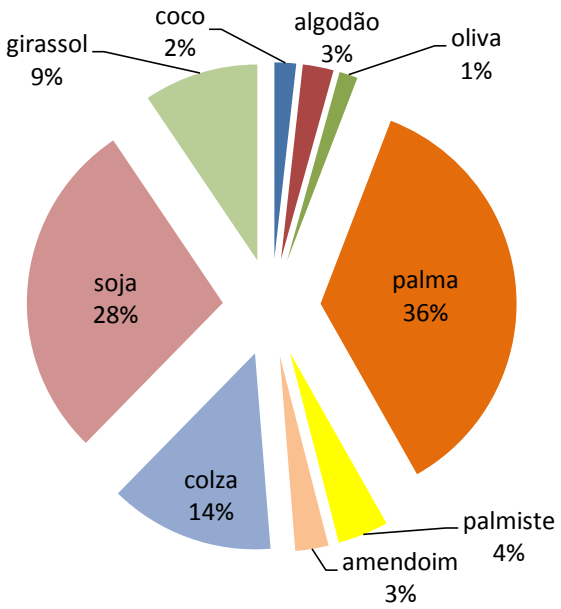


Figura 4. Oferta mundial de óleos e gorduras vegetais. Fonte: USDA, 2018.

De acordo com dados da Associação Brasileira de Óleos Vegetais (ABIOVE), no Brasil a produção envolve as seguintes culturas de oleaginosas: soja, palma, algodão, amendoim, girassol, colza (canola), milho, gergelim, oliva, copra (coco) e mamona. Porém, o único óleo vegetal produzido em larga escala é o óleo de soja, correspondendo a 86% do total de óleos e gorduras produzidos em 2018.

O Brasil é o quarto maior produtor de óleo de soja, em primeiro lugar está a China, seguido dos Estados Unidos e Argentina; e o segundo maior exportador, superado apenas pela Argentina. A produção brasileira é praticamente toda absorvida pelo mercado interno, cerca de 85%. Os estoques brasileiros do óleo de soja recuaram cerca de 80% em 2018 indicando que a demanda foi maior que a oferta (ABIOVE, 2019).

As segunda e terceira maiores produções de óleo vegetal no Brasil são derivados de palma (dendê + palmiste) e algodão, 428 mil toneladas e 253 mil toneladas, respectivamente, segundo dados de 2016/17 (ABIOVE, 2018).O Brasil tem um grande potencial a ser explorado no aproveitamento de culturas temporárias e perenes de diversas oleaginosas, o que também significaria um apoio à agricultura familiar e valorização de potencialidades regionais, oferecendo alternativas aos problemas sócio-econômicos. Para tanto, há a necessidade de investimentos em pesquisa para aumentar a produtividade

destas culturas (MORAIS, 2012) e, simultaneamente, desenvolver e aperfeiçoar novos processos tecnológicos para o uso sustentável destas oleaginosas na geração de produtos de interesse sócio-econômico.

Nesse contexto, insere-se a exploração do tucumã, uma palmeira com potencial para produção de 4.800 kg de óleo por hectare, o que é bastante considerável em comparação ao óleo de soja, que é de apenas 500 kg de óleo por hectare (MORAIS, 2012). No entanto, apesar do crescimento desta cultura que vem sendo registrado no norte do Brasil, ainda não há uma produção em larga escala de óleo de tucumã. A exploração se dá por meio de sistema extrativista, de maneira que pequenos produtores coletam os frutos manualmente após a queda em áreas de maciço (áreas de ocorrência natural com densidade mais elevada) e o processamento é conduzido por pequenas cooperativas locais (MIRANDA et al., 2001).

3.3 Amazônia como potencial fonte de oleaginosas

O Brasil abriga cerca de 60% da Floresta Amazônica, considerada a maior floresta tropical do mundo, nos estados que compõem a Amazônia Legal: Amapá, Amazonas, Acre, Maranhão, Mato Grosso, Pará, Roraima, Rondônia e Tocantins. Também está presente na Bolívia, Peru, Equador, Colômbia, Venezuela, Guiana, Suriname e Guiana Francesa, como ilustrado na Figura 5 (PIZZATTO et al., 1989).

O clima úmido e equatorial, altos índices de precipitação e a elevada qualidade do solo fazem da Amazônia o bioma com a maior diversidade de fauna e flora do planeta. Esses fatores favorecem o cultivo de diversas espécies oleaginosas, principalmente para os frutos de palmeiras que representam a terceira família de plantas mais importantes dessa região, com destaque para o açaí, o babaçu, a bacaba, o buriti, a castanha-do-pará, o inajá, o murumuru e o tucumã, entre outras espécies (MIRANDA et al., 2001).

Figura 5. Distribuição da Floresta Amazônica.

Fonte: www.estadosecapitaisdobrasil.com

De acordo com dados do IBGE, a Amazônia brasileira abrange uma extensão de aproximadamente 5.000.000 km^2. A Amazônia Legal foi criada em 1953 com o objetivo de promover e planejar o desenvolvimento da região, sob a responsabilidade da SUDAM (Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia) (IBGE, 2014).

O principal desafio desde a criação da Amazônia Legal tem sido o controle do desmatamento na região. Foram elaborados diversos programas de preservação da floresta, como o Plano de Ação para Prevenção e Controle do Desmatamento na Amazônia Legal (PPCDAm), criado em 2004 com o objetivo de reduzir 80% do desatamento até 2020 (INPE, 2017).

De acordo com dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de 2017, ilustrados na Figura 6, nota-se que houve uma redução considerável no desmatamento de 2004 a 2012. Em 2016 a taxa de desmatamento já era 72% menor em relação a 2004.

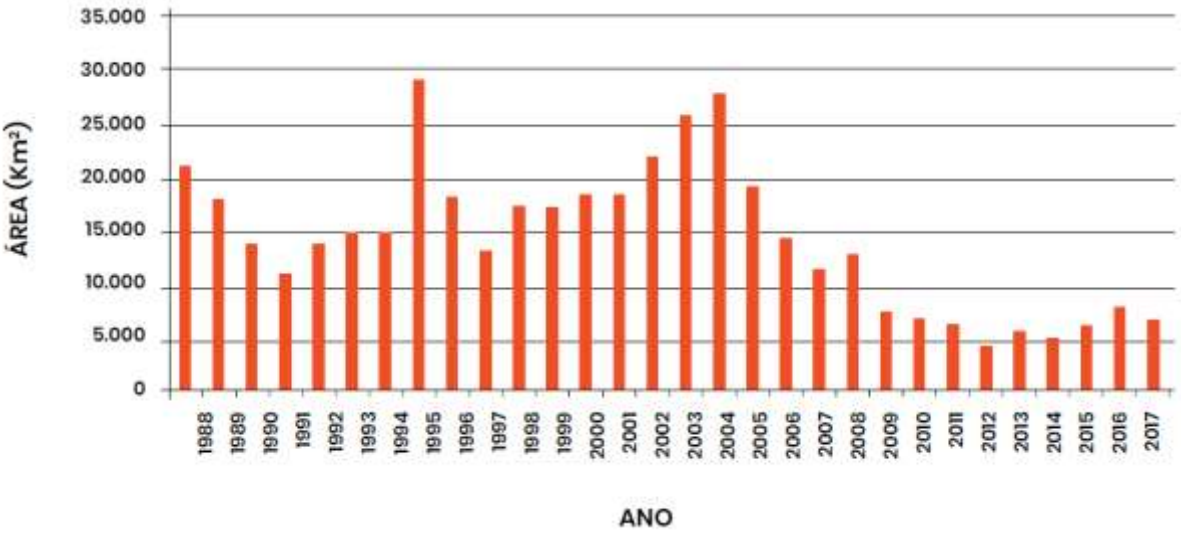


Figura 6. Taxa de desmatamento anual na Amazônia Legal.

Fonte: ABRAMOVAY, 2018. Dados do Projeto de Monitoramento da Floresta Amazônica por Satélite (PRODES) (INPE/PRODES 2017).

Como visto, o desmatamento na Amazônia brasileira foi reduzido significativamente, ainda assim não pode ser considerado um problema resolvido, visto que nos últimos cinco anos tem ocorrido um novo aumento, e entre 2017 e 2018 o crescimento foi cerca de 14%, com uma área desmatada em torno de 7.900 km^2 (INPE, 2017).

Além disso, embora tenha sido observada uma taxa de crescimento demográfico na Amazônia superior à do país (Figura 7), o que poderia indicar um desenvolvimento econômico regional, na verdade, estudos indicam que o crescimento da Amazônia não resultou em um fortalecimento da economia e nem elevou o padrão de vida da população local. Pelo contrário, medidas que permitem a utilização de áreas florestais para atividades agropecuárias, madeireiras e mineração continuam a comprometer a própria produção agropecuária da região, marcada pelo desmatamento, uso extensivo dos recursos naturais e conflitos sociais (ABRAMOVAY, 2018).

Apesar da ampliação das áreas protegidas na Amazônia, não foram elaboradas políticas públicas para garantir a proteção necessária. De maneira que, grilagem, atividades econômicas ilegais, principalmente exploração madeireira e mineração, ainda podem parecer compensadoras (ABRAMOVAY, 2018).

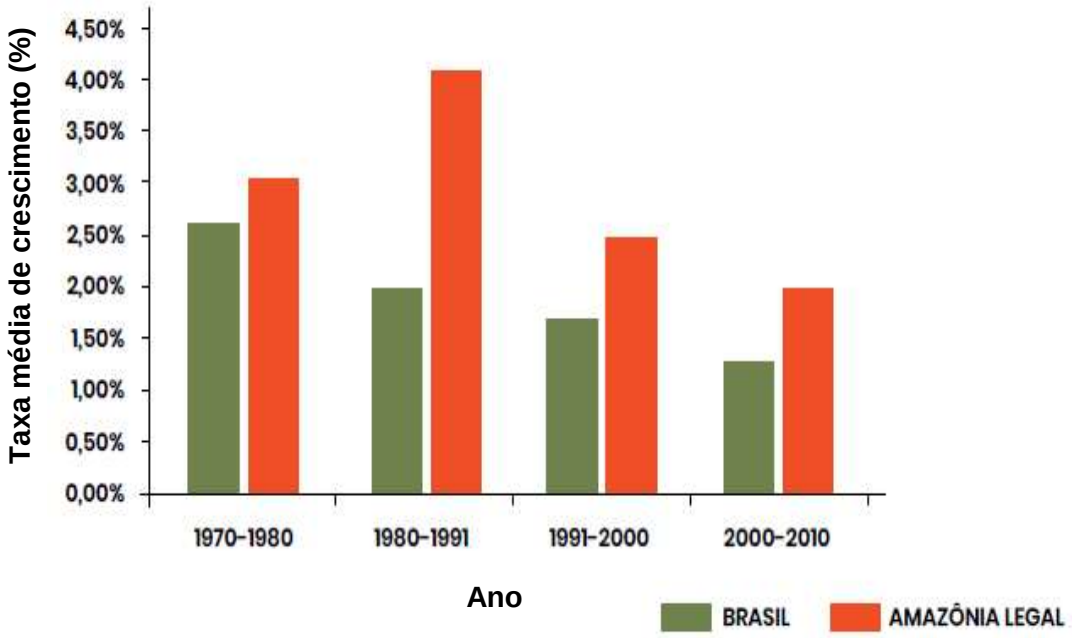


Figura 7. Taxa média geométrica de crescimento anual da população na Amazônia Legal e no Brasil.

Fonte: ABRAMOVAY, 2018.

Outro fator que tem impactado negativamente na região Amazônica é o avanço da cultura de palma (*Elaeis guineensis*), principalmente no estado do Pará, que concentra cerca de 85% da produção (ABRAPALMA, 2019). O óleo de palma é o mais consumido no mundo para aplicação nos setores alimentício e de cosméticos e, nos últimos anos, também vem ganhando importância no ramo de biocombustíveis, o que motivou a ampliação do seu cultivo na região norte do país.

A palma é nativa da costa oeste da África, apresenta produtividade superior a cinco toneladas de óleo por hectare/ano e os maiores produtores mundiais são a Indonésia e a Malásia. A Amazônia apresenta fatores climáticos que também favorecem o cultivo da palmeira. Atualmente o Brasil é o décimo maior produtor no ranking mundial, pois nos últimos oito anos o governo aprovou medidas como o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma e o Zoneamento Agroecológico do Dendê (ZAE) para a Amazônia Legal, o qual definiu 31,8 milhões de hectares aptos ao plantio de palma (NEXO-BIODIESELBR, 2018).

Os programas governamentais definiram a concentração da produção em áreas degradadas, tendo a palma como alternativa de recomposição da cobertura vegetal desmatada pelo avanço da pecuária e uma maneira de impedir que ocorresse o desmatamento e queimadas ilegais da vegetação nativa para cultivo da palmeira, como ocorreu na Indonésia e na Malásia (NEXO-BIODIESELBR, 2018).

No entanto, o cultivo de palma na Amazônia tem se tornado mais um problema ambiental, pois a fiscalização na região é ineficiente. Além do desmatamento irregular, que no Brasil, assim como na Indonésia, é a principal fonte de emissão de gases do efeito estufa, o cultivo da palmeira torna o solo inadequado para plantação de outras culturas devido à estagnação de nutrientes. Além disso, estudos indicaram a contaminação de rios por agrotóxicos utilizados na cultura da palma (CRUZ e FARIAS, 2017).

O extrativismo era considerado a atividade base da economia amazônica na década de 1980 e durante anos possibilitou a auto-sustentação das comunidades ribeirinhas ao aliar a utilização de recursos naturais renováveis com a conservação e o desenvolvimento social. Atualmente, um método de cultivo sustentável promissor é o sistema de agroflorestas que concilia a conservação ambiental com o desenvolvimento rural por meio do manejo da terra combinando o cultivo de espécies nativas da floresta com cultivos agrícolas e/ou criação de animais (ABDO, VALERI e MARTINS, 2008).

Portanto, há a necessidade de políticas públicas efetivas de combate ao desmatamento na região Amazônica e investimentos em pesquisa para estimular a produção e exploração sustentável de palmeiras nativas Amazônicas, como o tucumã.

3.4 Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.)

O tucumã é fruto de uma palmeira nativa da região Amazônica, denominada tucumanzeiro, pentencente à família Arecaceae do gênero *Astrocaryum,* com destaque para duas variações o *Astrocaryum vulgare* Mart. (tucumã-do-pará) e o *Astrocaryum aculeatum* Meyer. (tucumã-do-amazonas). O tucumanzeiro é uma palmeira resistente a pragas e a queimadas, característica de solos pobres de terra firme, cobertura vegetal baixa e até de

campo limpo (LIMA, TRASSATO e COELHO, 1986; SHANLEY e MEDINA, 2005; MORAIS, 2012).

Em algumas regiões o fruto do tucumanzeiro é conhecido popularmente como: acaiúra, acuiuru, coqueiro-tucumã, tucum, tucumã-açu, tucumã-arara, tucum-açu, tucumaí-da-terra-firme, tucumãí-uaçu, tucumã-piririca, tucumã-purupuru, tucum-do-mato, tucum bravo e tucum piutanga (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2018).

O tucumã-do-pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) pode ser encontrado em todo o leste da Amazônia brasileira, com maior dispersão no estado do Pará, na Guiana Francesa, onde é chamada de awara, e no Suriname (SHANLEY e MEDINA, 2005; BONY et al., 2012).

A palmeira pode alcançar de 10 a 15 m de altura e 15 a 20 cm de diâmetro (Figura 8). A germinação das sementes ocorre em média após 2 anos. O tucumanzeiro floresce de março a julho e frutifica entre janeiro e abril, quando a palmeira apresenta entre 4 e 8 anos e atinge de 1,5 a 5 metros de altura. A frutificação pode durar o ano inteiro caso o manejo seja efetuado corretamente. Em geral, a produção anual é de 2 a 5 cachos de frutos. Cada cacho possui, em média, 300 frutos e pesa de 10 a 30 quilos.(LIMA, TRASSATO e COELHO, 1986; SHANLEY e MEDINA, 2005).

Figura 8. Tucumanzeiro (*Astrocaryum vulgare* Mart.).

Fonte: https://bit.ly/2sqgGpa.

Na Figura 9 estão apresentados os frutos inteiros de tucumã e o fruto aberto no qual é possível visualizar a polpa e a semente.

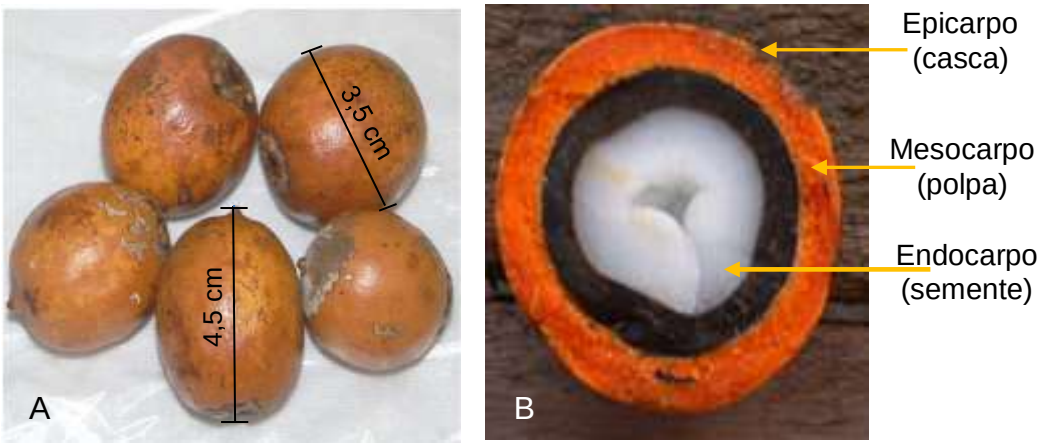


Figura 9. Frutos de tucumã (A); Fruto de tucumã aberto (B).

Fonte: VASCONCELOS, 2010.

As diversas frações da palmeira e do fruto de tucumã podem ser aproveitadas. A palha do tucumanzeiro é muito resistente e utilizada na fabricação de redes de pesca, chapéus, cordas, cestos e bolsas. O endocarpo, de coloração quase preta, é utilizado na confecção artesanal de bijuterias, como colares, brincos, anéis e pulseiras. A semente pode ser torrada, triturada e usada para a produção de uma bebida denominada localmente de “café de tucumã”. (LIMA, TRASSATO e COELHO, 1986; SHANLEY e MEDINA, 2005).

A polpa de tucumã é muito consumida na região norte do Brasil de forma natural em recheios de sanduíches (X-caboclinho) e tapioca, para fabricação de sorvetes e para a elaboração de um suco conhecido regionalmente como "vinho de tucumã". A polpa e a semente também são usadas na alimentação animal, principalmente de porcos e aves (LIMA, TRASSATO e COELHO, 1986; SHANLEY e MEDINA, 2005; YUYAMA et al. 2008).

Na época da safra, o saco de 50 kg de frutos de tucumã custa em média 20 reais, chegando a 200 reais na entressafra. Enquanto 500 g do óleo da polpa e da semente comercializados sem refino custam em média 120 e 80 reais, respectivamente (AZEVEDO, 2016; BELA VIDA NATURAL, 2018).

A maior parte dos frutos do tucumã comercializados provém do extrativismo e não de plantações comerciais. O tucumanzeiro ainda está em

estágio de domesticação, de modo que há a necessidade de investimentos para aumentar a produtividade e qualidade dos frutos (FERRAZ e DIDONET, 2014).

Na natureza, as sementes de tucumã necessitam de períodos superiores a dois anos para germinar. Por esta razão, a EMBRAPA vem desenvolvendo técnicas para viabilizar a produção comercial da palmeira. Os pesquisadores buscam soluções para acelerar a germinação e a produção de mudas, pois o tucumã apresenta um endocarpo resistente, o que dificulta a germinação e produção das mudas em maior escala (NASCIMENTO e OLIVEIRA, 2011).

Entre as técnicas estudadas, a de propagação por perfilhos tem se mostrado uma alternativa promissora para a produção comercial de mudas, uma vez que a espécie apresenta caule múltiplo, com vários indivíduos por touceira e geneticamente idênticos aos tecidos da planta-mãe (NASCIMENTO e OLIVEIRA, 2011; NASCIMENTO e OLIVEIRA, 2016).

A Embrapa Amazônia Oriental, em Belém, e a Embrapa Ocidental, em Manaus, têm realizado a identificação e seleção dos tucumanzeiros em áreas de ocorrência natural com maior produção de frutos, tamanho adequado e maior concentração de óleo na polpa para, posteriormente, realizar trabalhos de melhoramento genético e cruzamentos entre as plantas de melhor qualidade (COLLARES, 2013).

3.4.1 O fruto do tucumã

O fruto do tucumã, de formato oval, apresenta comprimento e diâmetro médios de 3,8 cm e de 3,2 cm, respectivamente. Seu peso fica em torno de 30 g e é constituído, em média, de 23% de mesocarpo (polpa), 28% de epicarpo (casca) e 49% de endocarpo (semente). A polpa possui coloração amarelo alaranjada, fibrosa, de consistência firme e oleosa (LIMA, TRASSATO e COELHO, 1986; MAMBRIM e ARELLANO, 1997; FERREIRA et al., 2008).

A composição físico-química da polpa e da semente do tucumã estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição físico-química do fruto do tucumã.

	Polpa			Semente
Composição (%)	BORA et al. (2001)	FERREIRA et al. (2008)	ARAGÃO (2013)	BORA et al. (2001)
Umidade	10,62	44,90	44,95	6,36
Lipídios	58,65	40,49	22,94	37,62
Proteína	8,84	3,54	4,12	12,06
Cinzas	3,12	2,53	1,47	2,17
Fibras bruta	12,02	10,93	9,0	36,10

*Dados em base úmida.

A polpa e a semente apresentam alto teor de lipídios e fibras. O teor de lipídios na polpa é de cerca de 40% a 59% e na semente de 40%, em base seca. O fruto também apresenta considerável quantidade de proteínas. A polpa do tucumã é rica em aminoácidos essenciais e apresenta concentrações de ingestão diária recomendada maiores que as recomendadas pela FAO (1981), com exceção da metionina e lisina que estão presentes numa concentração de 24,5% e 91,3% da ingestão diária recomendada pela FAO (1981) (BORA et al., 2001; SHANLEY e MEDINA, 2005; FERREIRA et al., 2008; ARAGÃO, 2013).

O perfil proteico das sementes não é tão rico em aminoácidos essenciais como a polpa. As sementes contêm apenas fenilalanina em concentração superior às recomendadas pela FAO (1981), mas os demais aminoácidos essenciais estão presentes em concentrações que variam de 78% a 97% ao da proteína de referência, exceto a metionina (30,9%) (BORA et al. 2001).

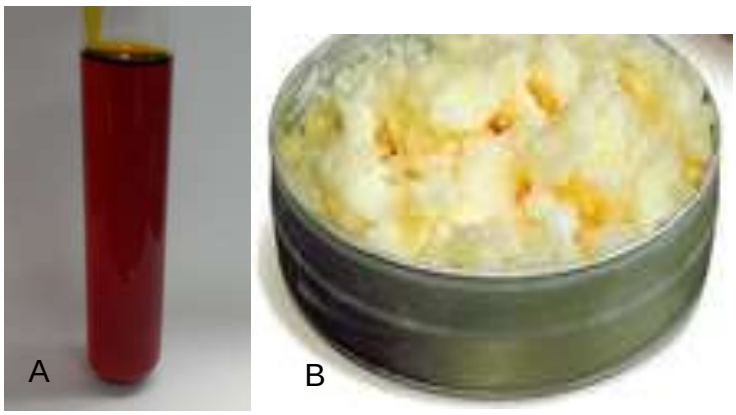
Além de conter ácidos graxos e aminoácidos essenciais a polpa do tucumã é uma boa fonte de vitamina E e apresenta altas quantidades de carotenoides, principalmente de β-caroteno, o que lhe confere elevado potencial pró-vitamina A. O teor de β-caroteno no epicarpo e no mesocarpo do fruto de tucumã, segundo Ferreira et al. (2008), é de 14.769 e 11.617 µg por 100 g, respectivamente. O óleo bruto da polpa apresentou concentração ainda maior, de 21.843 µg por 100 g (RODRIGUES, DARNET e SILVA, 2010).

A vitamina A é um micronutriente essencial que deve ser obtido através da dieta, uma vez que não é sintetizado pelo corpo. Essa vitamina é necessária para o funcionamento normal do sistema visual e imunológico, a manutenção da função celular, crescimento e integridade epitelial, produção de glóbulos vermelhos e reprodução.

A principal causa da deficiência de vitamina A é ingestão insuficiente, que pode resultar em xeroftalmia (falta de produção de lágrimas) e cegueira, particularmente em crianças, e menor resistência à infecção. A deficiência dessa vitamina é um dos principais problemas nutricionais nas regiões menos desenvolvidas do mundo, uma das causas mais importantes da cegueira infantil e um dos principais fatores que contribui para a mortalidade por infecções, especialmente em crianças e mulheres grávidas (RIBEIRO, BARRETO e COELHO, 2011; QUEIROZ et al., 2013).

3.5 Óleo de tucumã

O óleo da polpa e a gordura da semente de tucumã (Figura 10) podem ser extraídos por meio de prensagem, extração por solventes ou fluidos supercríticos. Industrialmente, os óleos da semente e da polpa são extraídos por prensagem. As maiores empresas brasileiras produtoras de óleo de tucumã são a Beraca e a Amazon Oil. O óleo extraído da polpa de tucumã é amplamente utilizado em alimentos e cosméticos, enquanto a gordura da semente é comercializada sob o nome de manteiga de tucumã e utilizada na formulação de cosméticos.



Fonte: Autor

Fonte: https://bit.ly/2AHuhwB

Figura 10. Óleo da polpa de tucumã (A); manteiga de semente de tucumã (B).

As características físico-químicas dos óleos do tucumã estão apresentadas na Tabela 3. As diferenças observadas estão associadas às características do fruto, que variam de uma safra a outra, e às técnicas de processamento. Bertoque (2016) extraiu o óleo da polpa por prensagem, enquanto Bora et al. (2001) extraíram os óleos da polpa e da semente com hexano. Se comparado ao processo puramente mecânico, o método de extração com solventes promove, em geral, mudanças significativas na composição química, especialmente no teor de micronutrientes do óleo.

O óleo da polpa e a gordura apresentam diferenças no ponto de fusão, que variam de 13,8 a 17,66 °C e de 30,3 a 32,0 °C, respectivamente. Tal diferença está relacionada à composição de ácidos graxos, pois o óleo da polpa é rico em ácido oleico, ácido graxo monoinsaturado e de baixo ponto de fusão (16,3 °C), enquanto a gordura da semente é rica em ácido láurico, de elevado ponto de fusão (44,8 °C), por ser um ácido saturado (MAMBRIM e ARELLANO, 1997; GUNSTONE, 2002; BERTOQUE, 2016).

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos do óleo da polpa e da gordura da semente do tucumã.*

Parâmetros	**Óleo da polpa**		**Gordura da semente**
	BERTOQUE (2016)	BORA et al. (2001)	BORA et al. (2001)
Índice de Acidez (mg KOH/g)	12,36	1,12	1,67
Índice de Peróxidos (meq/kg)	0	1,72	0,46
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	199,97	110,05	231,4
Índice de Refração	ND	1,4508[1]	1,4512[2]
Índice de iodo (% iodo absorvido)	86,1	82,0	12,5
Ponto de fusão (°C)	17,66	ND	ND
Densidade a 25°C (g/mL)	0,9109	ND	ND

ND - não determinado; [1]calculado a 20°C; [2]calculado a 40°C. *Valores médios.

O teor de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxido e índice de acidez são parâmetros relacionados à qualidade do óleo. Estes valores variam conforme a forma de colheita e pós-colheita do fruto e de armazenamento do óleo. Na Tabela 4, apresenta-se a composição típica em ácidos graxos dos óleos do tucumã.

Tabela 4. Teores percentuais de ácidos graxos no óleo da polpa e na gordura da semente do tucumã.

	Polpa			**Semente**	
Ácido Graxo	BORA et al. (2001)	FERREIRA et al. (2008)	PARDAUIL et al. (2016)	BORA et al. (2001)	PARDAUIL et al. (2016)
Caprílico (8:0)	Tr	-	-	1,9	-
Cáprico (10:0)	Tr	Tr	-	2,0	-
Láurico (12:0)	Tr	-	Tr	50,2	48,0
Mirístico (14:0)	Tr	-	Tr	24,4	25,0
Palmítico (16:0)	13,9	22,9	25,0	6,2	6,0
Esteárico (18:0)	9,8	3,0	3,0	2,3	2,0
Saturados	**23,7**	**25,9**	**28,0**	**87,0**	**81,0**
Oleico (18:1)	46,8	67,6	63,0	8,4	13,5
Linoléico (18:2)	26,13	1,2	2,0	4,2	3,7
Linolênico (18:3)	Tr	-	4,0	Tr.	-
Insaturados	**72,9**	**68,8**	**67,7**	**12,6**	**17,2**

Tr - Traços. Valores médios.

O óleo da polpa de tucumã possui composição rica em ácidos graxos insaturados (em torno de 70%), principalmente de ácido oleico (47-68%). O teor de ácidos saturados é em torno de 30%, com predominância do ácido

palmítico (em média 20%), cujo teor é inferior ao do óleo de palma (aproximadamente 40%) (MAMBRIM e ARELLANO, 1997; FERREIRA et al., 2008; SANTOS et al., 2013).

A composição em ácidos graxos do óleo da polpa de tucumã (Tabela 4) revela seu potencial nutricional e funcional por ser uma fonte de ácido oleico, um ácido monoinsaturado que apresenta benefícios na redução do colesterol total, no tratamento e prevenção de doenças cardiovasculares e autoimunes, distúrbios metabólicos e lesão da pele (REBOLLO et al., 1998; TURATTI et al., 2002;SALES-CAMPOS et al. 2013).

Ao contrário do óleo da polpa, a gordura da semente de tucumã é composta majoritariamente de ácidos graxos saturados, aproximadamente 80%. O principal componente dessa gordura é o ácido láurico (cerca de 50%), assim como no óleo de coco. O ácido láurico é um ácido graxo saturado que apresenta elevada estabilidade oxidativa, além de uma forte atividade antimicrobiana e bastante usado na formulação de tensoativos para sabão, diversos produtos de higiene e cosméticos (ISAACS et al., 1994; ENIG, 1998; DAYRIT, 2015; NITIBANI et al., 2016).

Em relação aos componentes minoritários, o óleo da polpa de tucumã apresenta teores de carotenoides muito superiores aos da gordura da semente (2.420 $mg.kg^{-1}$ e 3 $mg.kg^{-1}$, respectivamente) e, consequentemente, maior teor de matéria insaponificável (2,2% no óleo e 1,1% na gordura) (MAMBRIM e ARELLANO,1997). A quantidade de β-caroteno no óleo da polpa é superior à do epicarpo e do mesocarpo (Tabela 5) (FERREIRA et al., 2008).

Tabela 5. Teor de β-caroteno e de vitamina A no epicarpo, no mesocarpo e no óleo de tucumã extraído por prensagem.

	β-caroteno ($mg.kg^{-1}$)	**Vitamina A ($RAE.(100\ g)^{-1}$)**
Epicarpo	147,69 ± 7,60	1.230,77 ± 63,41
Mesocarpo	116,16 ± 5,81	968,05 ± 48,40
Óleo da polpa	218,43 ± 9,32	1.820,23 ± 77,67

RAE = Atividade equivalente de retinol, onde 1 RAE = 1 μg de retinol = 12 μg de β-caroteno

Fonte: FERREIRA et al., 2008.

Os carotenoides são pigmentos naturais de coloração amarela, laranja ou vermelha e precursores de aroma, o que contribui para as propriedades sensoriais do óleo de tucumã. Estes compostos são substâncias bioativas que possuem propriedades antioxidantes importantes para a proteção celular contra radicais livres. Outros benefícios dos carotenoides à saúde incluem: redução do risco de contrair doenças degenerativas crônicas; doença cardiovascular; diabetes; neurodegeneração; catarata e degeneração macular (GAZIANO e HENNEKENS, 1993; ASTORG, 1997; RAO, 2007).

Os carotenoides que possuem estrutura cíclica e um anel aromático, como α-caroteno, β-caroteno e β-criptoxantina, apresentam atividade pró-vitamínica. Entre esses carotenoides, o β-caroteno é o que apresenta maior atividade, pois pode ser clivado enzimaticamente e gerar duas moléculas de retinol (vitamina A) (RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FARFAN, 2008; CHAN et al., 2013; RIBEIRO, BARRETO e COELHO 2011; SLUIJS et al. 2015).

O óleo de polpa de tucumã apresenta maior teor de carotenoides e de β-caroteno do que outros óleos amazônicos como a bacaba, o buriti, o inajá e a pupunha. De acordo com resultados obtidos por Santos et al. (2013), o teor de carotenoides total do óleo de tucumã foi de 1.222,33 $mg.kg^{-1}$ e do buriti foi de 540.81 $mg.kg^{-1}$. Teor este que também é superior à do óleo de palma (500 a 700 $mg.kg^{-1}$) (CHIU, COUTINHO e GONÇALVES, 2009). O β-caroteno é o carotenoide de maior concentração no óleo de tucumã, que também apresenta quantidades consideráveis de neoxantina e luteína mostrado nos dados na Tabela 6.

Tabela 6. Composição em carotenoides (mg.kg^{-1} de óleo) no óleo da polpa de cinco palmeiras amazônicas.

Carotenoides	Bacaba	Buriti	Inajá	Pupunha	Tucumã
neoxantina	-	-	-	-	76,08
violaxantina	0,17	-	-	-	13,53
luteoxantina	-	2,68	-	-	16,13
cisviolaxantina	-	-	-	-	12,80
anteraxantina	0,11	-	-	-	-
mutatoxantina	0,17	-	-	-	-
Luteína	6,20	32,12	-	11,94	44,34
Cisluteina	1,78	16,28	-	2,22	12,57
cis δ-caroteno	-	-	-	1,64	-
β-criptoxantina	0,18	-	-	-	14,43
δ-caroteno	-	-	-	3,07	-
5,8-epoxi-β-caroteno	-	4,38	-	-	27,25
cis licopeno	-	-	15,49	26,84	-
Licopeno	-	-	15,33	30,80	-
cis γ-caroteno	-	1,82	9,81	35,40	75,87
γ-caroteno	-	3,45	14,85	67,62	68,02
cis α- caroteno	0,16	1,80	-	-	-
α-caroteno	1,05	19,20	0,51	-	29,21
cis β-caroteno	0,70	165,65	6,01	27,66	230,92
β-caroteno	3,02	295,24	23,03	150,19	567,08
Total	13,53	540,81	85,03	357,42	1222,33

Fonte: SANTOS et al., 2013 (adaptado). *valores médios

Os tocoferóis e o tocotrienóis são formas da vitamina E com importante atividade antioxidante. O α-tocoferol é a forma mais ativa da vitamina E. Esta vitamina tem vários benefícios para a saúde, como a prevenção do estresse oxidativo, a regulação da agregação plaquetária e a ativação da proteína quinase c, com potencial para a prevenção de doenças cardiovasculares, câncer, cataratas, aterosclerose e Alzheimer (RODRIGUES, DARNET e SILVA, 2010; RIZVI et al., 2014).

O óleo da polpa do tucumã apresenta teor de vitamina E inferior ao do óleo de buriti, porém um teor superior a dos óleos de bacaba, pupunha e inajá, respectivamente, sendo o α-tocoferol predominante entre os tocoferóis presentes no tucumã (480 $mg.kg^{-}1$), como pode ser observado na Tabela 7 (SANTOS et al., 2013).

Tabela 7. Composição em tocoferóis dos frutos bacaba, buriti, inajá, pupunha e tucumã em $mg.kg^{-1}$.

	Bacaba	**Buriti**	**Inajá**	**Pupunha**	**Tucumã**
α-tocoferol	148 ± 41	1100 ± 198	26 ± 16	117 ± 18	480 ± 40
β-tocoferol	tr.	466 ± 26	3 ± 1	tr.	3 ± 2
γ-tocoferol	tr.	ND	18 ± 1	ND	ND
δ-tocoferol	ND	ND	37 ± 1	ND	ND
Total	148 ± 41	1567 ± 205	85 ± 16	117 ± 18	483 ± 40

ND- não determinado. Fonte: SANTOS et al., 2013.

A polpa e o óleo da semente de tucumã também apresentam uma importante concentração de fitosteróis, compostos da família do colesterol com a capacidade de reduzir os níveis de colesterol total e LDL, quando suplementado na dieta. O óleo da polpa apresenta 2.708 $mg.kg^{-1}$ de fitoesterol total, enquanto a semente apresenta de 2.110 a 2.138 $mg.kg^{-1}$. O β-sitosterol é o principal esterol em ambos os óleos (BEREAU et al., 2003; MACKAY e JONES, 2011; SANTOS, ALVES e RUÍZ-MÉNDEZ, 2013).

Testes in vivo realizados com o óleo de polpa de tucumã indicaram que a fração insaponificável do óleo de polpa de tucumã reduz um importante mediador pró-inflamatório, o que pode ser devido à inibição da atividade enzimática correspondente, mostrando potenciais propriedades anti-inflamatórias, na proteção contra diabetes, seus efeitos colaterais e melhorias no sistema imunológico (BONY et al., 2012a; BONY et al., 2012b; BONY et al., 2014; BALDISSERA et al., 2017).

3.6 Carotenoides

Os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pela coloração amarela, laranja e vermelha em vegetais, micro-organismos e alguns animais. O termo carotenoides deriva do nome científico da cenoura (*Daucuscarote*), por ter sido reconhecida como a primeira fonte de carotenos em 1831 por Wackenroder (GOODWIN, 1952).

Atualmente, os carotenoides são utilizados como corantes alimentícios e em suplementos nutricionais. Além disso, têm ação antioxidante e um importante papel na saúde humana ao proteger as células e tecidos dos efeitos nocivos de radicais livres e do oxigênio singleto (UENOJO, JUNIOR e PASTORE, 2007). São estruturas de tetraterpenóides de 40 carbonos unidos por unidades opostas no centro da molécula. Estas moléculas apresentam um sistema cromóforo de 3 a 15 duplas ligações conjugadas, que determina o espectro de absorção e a cor da molécula. A estrutura da molécula pode ser alterada por ciclização, hidrogenação, adição de grupos contendo oxigênio, rearranjos, encurtamento de cadeias e até combinações dessas modificações, que resultam em uma grande variedade de estruturas (UENOJO, JUNIOR e PASTORE, 2007; RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FAFAN, 2008). De acordo com a literatura mais de 650 carotenoides já foram identificados, sem considerar os isômeros cis e trans, e, desses, aproximadamente, 100 estão presentes em alimentos (KULL e PFANDER, 1995).

Carotenoides que apresentam estrutura formada apenas por carbono e hidrogênio são classificados como carotenos, por exemplo, o β-caroteno e o licopeno; e os carotenoides com funções químicas oxigenadas são chamados xantofilas, com grupos substituintes do tipo hidroxila (β-criptoxantina), ceto

(cantaxantina), epóxido (violaxantina) e aldeído (β-citraurina). A forma trans dos carotenoides corresponde a uma coloração mais escura, é a mais estável e a mais comum nos alimentos (UENOJO, JUNIOR e PASTORE, 2007; RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FAFAN, 2008).

Os carotenoides são biossintetizados apenas por plantas, algas, fungos, leveduras e bactérias. Os animais dependem da alimentação para sua obtenção, de maneira que podem absorvê-los seletivamente, convertê-los a vitamina A ou a outras formas de carotenoides, como a astaxantina.

O β-caroteno, o α-caroteno e a β-criptoxantina são pró-vitamina A (retinol) (Figura 11), pois apresentam um anel-β não substituído com uma cadeia poliênica de 11 carbonos. Sendo assim, o β-caroteno origina duas moléculas de vitamina A, a qual corresponde à metade da estrutura do β-caroteno com uma molécula de água adicionada no final da cadeia poliênica.

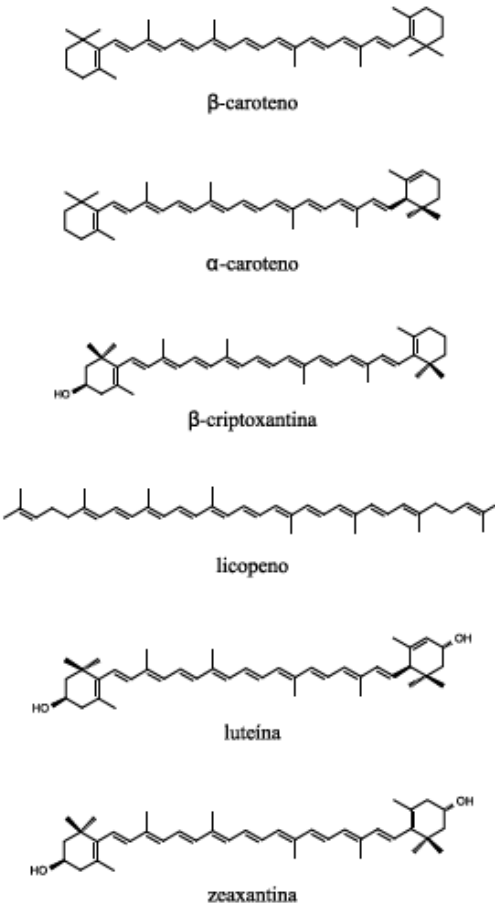


Figura 11. Estrutura dos carotenoides considerados importantes para a saúde.

Fonte: RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FAFAN, 2008.

A atividade antioxidante dos carotenoides se deve à capacidade de sequestrar oxigênio singleto por meio do sistema de duplas ligações conjugadas. O β-caroteno é o carotenoide dicíclico mais encontrado nos alimentos. Nas décadas de 80 e 90 estudos relacionados a este carotenoide indicavam uma menor incidência de câncer de pulmão e doenças cardiovasculares relacionadas ao consumo de alimentos que os continham (ZIEGLER, 1991; GAZIANO e HENNEKENS, 1993; MANSON et al., 1993; VAN POPPEL e GOLDBOHM, 1995; KOHLMEIER e HASTING, 1995). Entretanto, novos estudos indicaram que a prevenção de doenças não está relacionada apenas ao consumo de determinada classe de compostos, mas sim pelo efeito sinérgico entre os diversos componentes bioativos dos alimentos (YOUNG e LOWE, 2001; KRINSKY, 2001; STAHL et al., 2002).

A prevenção de doenças crônicas pelos carotenoides pode estar relacionada a diferentes mecanismos de ação, como a atividade antioxidante que se deve à capacidade de sequestrar oxigênio singleto por meio do sistema de duplas ligações conjugadas; a modulação do metabolismo de substâncias carcinogênicas, inibição e proliferação celular; o estímulo à comunicação intercelular; e a capacidade de filtrar a luz azul (PALOZZA e KRINSKY, 1992; ASTORG, 1997; OLSON, 1999).

Pelo fato de serem compostos altamente insaturados, os carotenoides são propensos à oxidação durante o processamento e estocagem de alimentos, principalmente, pela ação de enzimas, como a lipoxigenase, da luz, da temperatura, de ácidos e do oxigênio. (RODRIGUEZ-AMAYA, KIMURA e AMAYA-FAFAN, 2008).

A oxidação resulta na formação de isômeros cis, na perda de cor, da atividade biológica e na formação de apocarotenoides, que devido à quebra da cadeia apresentam menos de 40 átomos de carbono, como o β-12'-carotenal, β-apo-10'-carotenal e β-apo-8'-carotenal, resultantes da degradação do β-caroteno. Além disso, a degradação dos carotenoides também pode originar compostos de aromas desejáveis, principalmente, via reações enzimáticas em processos de secagem e fermentação de alimentos, foto e auto-oxidação. Um exemplo é a β-ionona, principal produto da degradação do β-caroteno e um dos

diversos compostos voláteis responsáveis pelo aroma característico de frutos, como o damasco, a cereja e a manga (Figura 11) (RODRIGUEZ-AMAYA e AMAYA-FARFAN, 1992; UENOJO, JUNIOR e PASTORE, 2007).

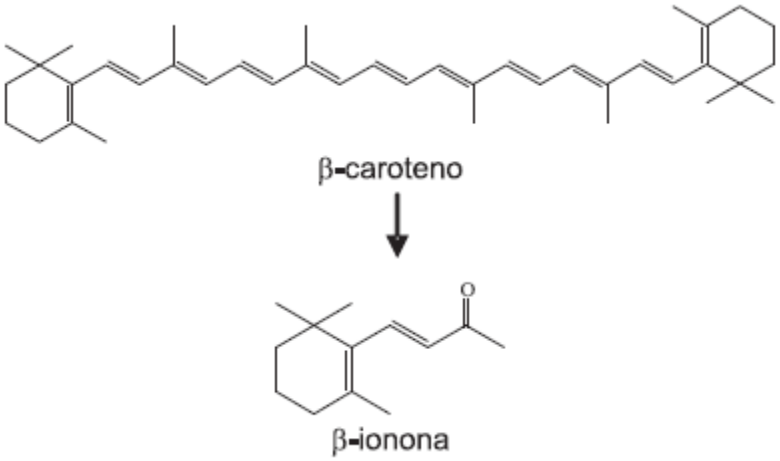


Figura 12. Estrutura da β-ionona formada a partir do β-caroteno.

Fonte: UENOJO, JUNIOR e PASTORE, 2007.

3.7 Oxidação lipídica

O consumo de óleos vegetais vem aumentando nos últimos anos, o que torna necessário avaliar sua resistência e estabilidade térmica, pois durante o processamento e armazenamento podem sofrer degradação conhecida como oxidação lipídica. Este processo causa alterações nas características do óleo e dos alimentos de natureza lipídica promovendo o desenvolvimento de aroma e sabor desagradáveis; a perda de propriedades nutricionais, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais; e a formação de compostos tóxicos que comprometem a integridade e segurança dos alimentos, tornando-os impróprios para o consumo (JORGE, 2009).

Os mecanismos de oxidação lipídica foram descritos por McCleentse Decker (1996) e são classificados como rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa.

Na rancidez hidrolítica a deterioração dos lipídios é causada por lipases, presentes nos tecidos de vegetais que podem ser liberadas durante o armazenamento e processamento das oleaginosas; e exposição do alimento a temperaturas, umidade elevadas e valores extremos de pH.

As condições termodinâmicas do meio ambiente, temperatura e umidade elevadas, atuam na degradação lipídica por meio do rompimento das ligações éster dos acilgliceróis, liberando ácidos graxos e glicerol. Os ácidos graxos livres aumentam a acidez dos óleos e podem desencadear reações que produzem sabores e aromas desagradáveis, reduzem a estabilidade oxidativa, ocasionam a formação de espuma e reduzem o ponto de fumaça do óleo.

A rancidez oxidativa promove, também, alterações químicas resultantes da interação dos lipídios com o oxigênio. Ocorrem essencialmente em ácidos graxos insaturados e no ácido graxo esterificado ou não ao glicerol (AGL, triglicerídeo e fosfolipídio), os quais são decompostos originando moléculas de menor peso molecular (álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas) e outros compostos voláteis.

A degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por diferentes vias, em função do meio e dos agentes catalisadores. São exemplos a foto-oxidação, oxidação enzimática e auto-oxidação.

A foto-oxidação é causada pela radiação UV em presença de sensibilizadores, como a clorofila, mioglobina e riboflavina. Envolve a participação de oxigênio singleto ($^1O_2$) como intermediário reativo, não há reação em cadeia e resulta na formação de hidroperóxidos que posteriormente são degradados a álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos.

Na oxidação enzimática há ação da lipoxigenase que atua sobre ácidos graxos poli-insaturados catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. Como resultado tem-se a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem originar diferentes reações de degradação.

A lipoxigenase também tem a capacidade de co-oxidar substratos, como carotenoides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc e iniciar novos processos oxidativos.

A auto-oxidação é um processo que envolve reações radicalares capazes de auto-propagação. O processo é dividido nas etapas de iniciação, propagação e terminação (Figura 13). A reação é desencadeada pelos radicais livres (moléculas com elétrons desemparelhados) na etapa de iniciação. Os

radicais livres são formados devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo na presença de luz e calor.

Na etapa de propagação, os radicais livres atuam como propagadores da reação, em um processo caracterizado como autocatalítico e são convertidos a produtos primários da oxidação lipídica (peróxidos e hidroperóxidos). Finalmente, na fase de terminação os radicais formam produtos secundários estáveis, que são produzidos pelo rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

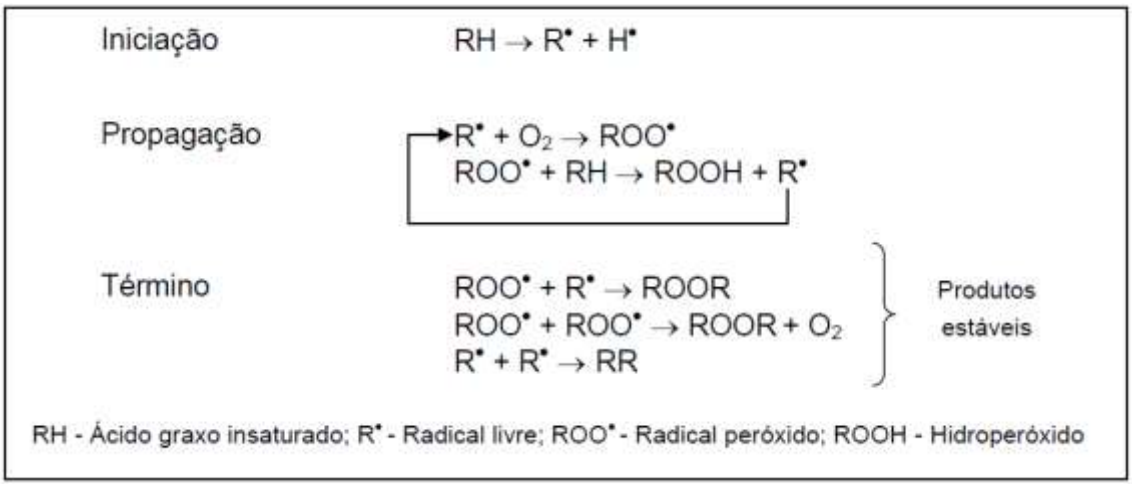


Figura 13. Mecanismo da reação de oxidação lipídica.

Fonte: McCLEENTS e DECKER, 1996.

A oxidação lipídica dos óleos e produtos lipídicos pode ser evitada durante o armazenamento com a diminuição da temperatura, baixas concentrações de oxigênio no meio, ausência de pró-oxidantes e presença de antioxidantes. Industrialmente, os antioxidantes mais utilizados em alimentos são sintéticos, como o galato de propila, butil-hidroxianisol (BHA) e butil-hidroxitolueno (BHT). De acordo com a literatura, alguns desses compostos sintéticos podem estar associados à formação de tumores, quando ingeridos em alta quantidade (BJELDANES e SHIBAMOTO, 2014).

Dessa forma, há a necessidade de estudos que visem a substituição dos antioxidantes sintéticos pelos naturais, como compostos fenólicos e carotenoides, disponíveis em vegetais e até mesmo em resíduos da indústria de alimentos, que além de possibilitar a conservação de lipídios e produtos

derivados com menor agressão ao organismo, reduziriam impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos, que poderiam ser reaproveitados (BJELDANES e SHIBAMOTO, 2014).

3.8 Refino de óleos vegetais

Os óleos e gorduras vegetais brutos obtidos por prensagem ou extraídos com solventes apresentam componentes minoritários em diferentes quantidades, como ácidos graxos livres (AGLs), mono e diglicerídeos, fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos, pigmentos (gossipol, clorofila), vitaminas, fragmentos de proteínas, vestígios de pesticidas, traços de metais, flavonoides, taninos, glicolipídios, compostos resinosos e mucilaginosos (CHERYAN, 1998).

A composição e quantidade desses compostos minoritários variam de acordo com o tipo de matéria-prima oleaginosa, a localização geográfica e o processo de extração. Alguns deles são indesejáveis e podem desencadear reações que alteram as características dos óleos causando escurecimento, surgimento de espuma, cristalização e desenvolvimento de aroma e sabor desagradáveis (O'BRIEN, 2004).

A remoção de compostos indesejáveis presentes nos óleos e gorduras brutos é realizada por meio do processo de refino. As etapas de refino convencionais são: degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização, conforme esquema da Figura 14 (O'BRIEN, 2004).

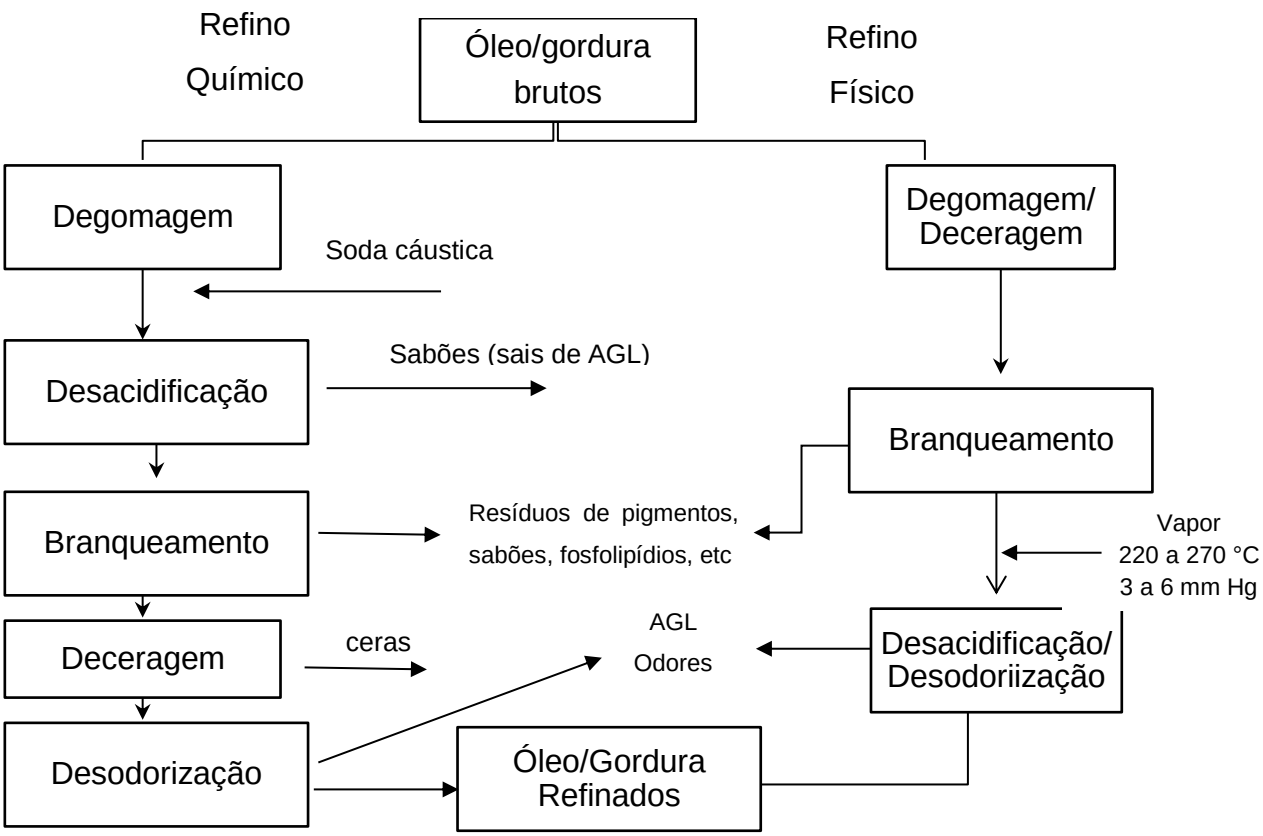


Figura 14. Etapas de refino para óleos e gorduras vegetais refinados.

Fonte: O'BRIEN, 2004.

O refino permite a remoção de fosfolipídios, pigmentos, ceras e traços de metais. Porém, em alguns casos não se deseja remover compostos como esteróis, tocoferóis e tocotrienóis que apresentam ação antioxidante e atuam na conservação dos óleos (KIM et al., 1985).

A etapa do refino de interesse no presente trabalho é a desacidificação, que corresponde à remoção dos ácidos graxos livres. Esta etapa é fundamental, uma vez que o preço de comercialização do produto final será influenciado pelo rendimento de óleo neutro. As demais etapas, como a degomagem, o branqueamento, a deceragem e a desodorização não foram efetuadas, pois se desejava preservar as características do óleo de tucumã e remover apenas os ácidos graxos livres, que podem acelerar a oxidação do óleo.

Industrialmente a desacidificação é realizada, predominantemente, por refino químico e físico. A escolha do método depende das características dos

óleos e gorduras brutos. Óleos com baixo teor de fosfatídeos, inferior a 10 ppm, como palma, palmiste e coco, geralmente passam por refino físico. Enquanto óleos de sementes como canola, girassol e milho, de menor acidez e baixo teor de fosfatídeos, a escolha do processo deve levar em consideração a economia do processo e os efluentes gerados pelo refino químico (O'BRIEN, 2004).

O refino químico consiste na neutralização dos AGLs com soda cáustica (solução de NaOH). Os AGLs são convertidos em sabões, compostos polares, insolúveis no óleo na temperatura de processo, de 50 a 90 °C dependendo da composição do óleo e do álcali empregado. Posteriormente, os sabões são removidos pela lavagem com água quente seguida de centrifugação ou decantação (SULLIVAN, 1968).

A força da solução cáustica é medida em termos de gravidade específica, expressa em graus Baumé (°Bé). A quantidade e concentração da solução de soda cáustica devem variar com o teor de AGLs no óleo bruto, a acidez neutralizada no pré-tratamento e o excesso de soda sobre a quantidade de soda teórica. A quantidade teórica de soda é calculada com base na proporção entre o peso molecular de hidróxido de sódio e ácido oleico, de acordo com as Equações 1 e 2 (SULLIVAN, 1968).

$$Fator = \frac{peso\ molecular\ NaOH}{Peso\ molecular\ ácido\ oleico} = \frac{40}{282} = 0{,}142 \qquad [1]$$

$$\%\ NaOH\ real = \frac{(\%AGL \times 0{,}142) + \%\ excesso\ NaOH + Acidez\ pré{-}tratamento}{\%NaOH\ teórica} \times 100 \quad [2]$$

As concentrações de soda cáustica sugeridas como ponto de partida para experimentos de neutralização de óleos vegetais brutos estão definidas na Tabela 8.

O refino químico é amplamente empregado para diversos tipos de óleos, por resultar em acidez inferior a 0,03%, dependendo da acidez inicial do óleo bruto. No entanto, quanto maior o teor de AGLs no óleo bruto, maior a perda de óleo neutro, devido à saponificação e emulsibilidade do sabão formado no óleo, o que dificulta a separação. Outra desvantagem da desacidificação química é a

geração de efluentes que necessitam de tratamento antes de serem descartados no ambiente (ANTONIASSI et al., 1998).

Tabela 8. Concentração de soda cáustica para refino químico de óleos vegetais.

Óleo Bruto	Concentração		
	°Bé	NaOH (%)*	Excesso NaOH (%)
Algodão	19-21	13,52 -15,23	0,16
Milho	16-20	11,06 – 14,34	0,13
Canola	16-18	11,06 – 12,68	0,07
Soja			
Bruto	12-16	8,0 – 11,0	0,12
Degomado	12-16	8,0 – 11,0	0,10
Cártamo	14-18	9,5 – 12,68	0,12
Girassol	14-18	9,5 – 12,68	0,12
Amendoim	13-15	8,75 – 10,28	0,12
Coco	11-12	7,29 – 8,0	0,02
Palmiste	11-12	7,29 – 8,0	0,02
Palma	11-12	7,29 – 8,0	0,02

*a 15 °C. Fonte: O'BRIEN, 2004.

Nas refinarias as etapas de degomagem, neutralização e desodorização geram os maiores volumes de efluentes e elevado gasto de água. A composição da água residual varia de acordo com o tipo e quantidade de óleos processados. Em geral, as taxas de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) são altas devido a presença de óleo em suspensão ou micro-disperso, sulfatos, sólidos em suspensão, nitrogênio, fosfatos, metais pesados, catalisadores, substâncias oxidáveis e pesticidas usados no cultivo das matérias-primas.

A quantidade de efluentes gerada é de aproximadamente 10 litros por quilo de óleo processado, com uma DQO da ordem de 4.000 a 6.000 mg/L,

DBO de 4.000 a 5.000 mg/L, óleos e gorduras de 800 a 1.200 mg/L, sólidos suspensos totais de 2.000 a 2.500 mg/L e um consumo de água em torno de 2.500 m^3/dia, sendo 10% de água potável (BLOCK e ARELLANO, 2009).

O refino físico passou a ser empregado em maior escala no início da década de 1970 para o refino do óleo de palma na Malásia (TANDY e MCPHERSON, 1984). O método emprega temperaturas elevadas que causam a degradação térmica e volatilização dos AGLs. Baseia-se na diferença entre os pontos de ebulição dos AGLs e dos triglicerídeos. Para tanto, são aplicadas baixas pressões, de 3 a 6 mmHg, e temperaturas de 220 a 270 °C (ANTONIASSI et al., 1998).

As vantagens do método físico em relação ao químico são a possibilidade de aplicação em óleos de acidez elevada, o baixo consumo de água e a reduzida geração de efluentes. Porém, o processo deve ser aplicado em óleos com reduzido teor de fosfolipídios ou que tenham passado pela etapa de degomagem para remoção desses compostos, pois a exposição do fósforo a temperaturas elevadas causa o escurecimento e redução da estabilidade oxidativa do óleo (CLEENERWERCK e DIJKSTRA, 1992).

A evolução dos sistemas a vácuo disponibilizados atualmente tornou o preço do processo físico mais competitivo devido ao emprego de gases incondensáveis como o nitrogênio ao invés de vapor vivo, o que aumentou a eficiência de vaporização dos AGLs, reduziu a perda de matéria insaponificável e de óleo neutro (RUIZ-MENDEZ, MARQUEZ-RUIZ e DOBARGANES, 1996). Por outro lado, altas temperaturas e vácuo favorecem reações que produzem polímeros e isômeros trans (SENGUPTA e BHATTACHARYYA, 1992). Ooi et al. (1996) também confirmaram que no refino físico do óleo de palma houve a redução no teor de tocoferol e degradação total de carotenos.

Processos alternativos para a desacidificação de óleos vegetais têm sido propostos na literatura e alguns exemplos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Processos alternativos de desacidificação de óleos vegetais.

Característica do processo	Limitações
Desacidificação biológica:	
(A) Micro-organismos: assimilam seletivamente AGLs para seu crescimento, exemplo *Pseudomonas* cepa BG1.	(A) Não indicado para ácido linoleico e AGLs de cadeia curta.
(B) Re-esterificação enzimática: maior rendimento de óleo neutro; baixo consumo de energia; condições de operação brandas.	(B) Alto custo da enzima.
Re-esterificação química: com ou sem catalisador; adequado para óleos de alta acidez; maior rendimento de óleo neutro.	Re-esterificação aleatória; polimerização térmica, alto custo do processo.
Extração líquido-líquido: extração à temperatura ambiente e pressão atmosférica; fácil separação do solvente do óleo.	Alto custo; desacidificação incompleta.
Extração com fluido supercrítico (CO_2): alta seletividade; baixa temperatura de operação; não gera efluentes; reduzida perda de óleo neutro.	Alto custo do processo.
Desacidificação com membrana: baixo consumo de energia; temperatura ambiente; sem adição de químicos; retenção de compostos minoritários desejáveis.	Pequena diferença entre o peso molecular dos triglicerídeos e AGLs para separação; falta de membranas adequadas de alta seletividade; baixo fluxo de permeado.

Fonte: BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005.

Entre os processos disponíveis um dos mais promissores para aplicação em larga escala é a desacidificação por extração líquido-líquido. Este método tem como vantagens o menor consumo de energia, por ser realizado à temperatura ambiente e pressão atmosférica, ideal para aplicação em óleos de baixa estabilidade térmica que não suportam temperaturas de processamento elevadas (220 a 270 °C) (THOMOPOULOS, 1971). Além disso, comparado ao refino químico, não há produção de sabão, o que minimiza perdas de óleo neutro (RODRIGUES, 2003).

3.8.1 Desacidificação por extração líquido-líquido

A desacidificação por extração líquido-líquido de óleos vegetais baseia-se na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos em um solvente adequado. Neste processo, o solvente nas fases leve (extrato) e pesada (rafinado) pode ser recuperado facilmente devido à diferença no ponto de ebulição em relação aos triglicerídeos e aos AGLS e tem como vantagem a preservação de compostos bioativos do óleo facilmente saponificáveis e sensíveis às temperaturas elevadas aplicadas nos métodos tradicionais de refino (THOMOPOULOS, 1971).

Para a aplicação desse método em larga escala há a necessidade de estudar o equilíbrio de fases dos compostos que constituem o sistema (triglicerídeos, AGLs e solvente). Na Tabela 10 são apresentados alguns estudos disponíveis na literatura sobre a extração líquido-líquido com diferentes solventes.

Tabela 10. Solventes avaliados na desacidificação de óleos vegetais.

Óleo	Solvente	Temperatura	Autor
Palma	Etanol com 1,9, 5,8 10 e 12% de água	45 °C	Gonçalves et al., 2016
Canola e milho	Etanol	30 e 45 °C	Ferreira et al., 2015
Farelo de arroz	Etanol com 5,8% de água	25 °C	Rodrigues et al., 2014
Polpa de Macaúba	Etanol com 6, 8 e 10% de água	20, 22, 24 °C	Mariano et al., 2011
Oleína e estearina da palma	Etanol com 0, 5, 10% de água	25, 45, 50 °C	Silva et al., 2011
Soja	Líquidos iônicos ou polietilenoglicol	25, 50 e 70 °C	Manic et al., 2011
Babaçu	Etanol com 0, 5, 10 20 e 30% de água	30 °C	Reipert et al., 2011
Soja	Etanol com 0, 5, 18 e 30% de água	25, 30 e 50 °C	Chiyoda et al., 2010

Girassol	Etanol com 0, 6, 12 e 18% de água	25 °C	Cuevas et al., 2010
Pinhão manso	Etanol com 0, 2 e 4% de água	15, 25, 35 e 45 °C	Silva et al., 2010b
Semente de uva	Etanol com 0, 4, 5,58% de água	10, 17,5 e 25 °C	Sanaiotti et al., 2008
Amendoim	Etanol com 0, 6, 12% de água	25 °C	Rodrigues e Meirelles, 2008
Milho	Etanol com 5% de água	25, 35 e 45 °C	Mohsen-Nia et al.,2007
Palma	Etanol com 0, 1, 2, 3, 4, 5, 8,9, 12 e 20% de água	45 °C	Pessôa Filho e Meirelles, 2007
Soja	Etanol com 0, 5, 18 e 30% de água	50 °C	Rodrigues et al., 2007b
Alho, semente de uva e gergelim	Etanol com 0, 6, 12 e 18% de água	25 °C	Rodrigues et al., 2006a
Algodão	Etanol com 0, 6, 12 e 19% de água	25 °C	Rodrigues et al., 2005a
Castanha do Pará e macadâmia	Etanol com 0, 6 e 12% de água	25 °C	Rodrigues et al., 2005b
Palma	Etanol com 0, 6, 12% de água	45 °C	Gonçalves e Meirelles, 2004
Milho	Etanol com 5, 8, 12 e 18% de água	25 °C	Gonçalves et al., 2002
Canola	Metanol, etanol, isopropanol, n-propanol e etanol com 5% de água	20 e 30 °C	Batista et al., 1999
Farelo de arroz	Etanol com 0, 2, 6, 10 e 12% de água	24 °C	Kale, Katikaneni e Cheryan, 1999
Soja e jojoba	Formamida, n-metilformamida, n-dimetiformamida, dimetilsulfóxido, 1,2-butanodiol e 2-buteno-1,4-diol	25 °C	Apelblat et al., 1996

Farelo de arroz	Metanol, etanol e isopropanol 94,7%	25 °C	Kim et al.,1985

Fonte: RODRIGUES, 2011 (adaptado).

A escolha do solvente é fundamental para a eficiência do processo de extração líquido-líquido, uma vez que a remoção dos AGLs depende da diferença de polaridade entre os componentes do sistema, constituído de compostos polares e apolares. O solvente utilizado deve ser seletivo em relação aos AGLs, pouco miscível, não tóxico, pouco corrosivo, de reduzida densidade e viscosidade (RODRIGUES et al., 2003).

Outro parâmetro importante a ser considerado é a afinidade dos AGLs, medida pelo coeficiente de distribuição (α), definido como a razão entre as massas do soluto nas fases leve e pesada, respectivamente. Assim, valores maiores que 1 são desejáveis por indicarem uma transferência adequada dos compostos de interesse para o solvente e a necessidade de uma menor quantidade de solvente para a extração (MARIANO et al., 2011).

Entre os solventes estudados os álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isoprapanol e n-propanol) apresentaram resultados mais promissores na extração de AGLs de óleos vegetais. O etanol pode ser considerado o melhor solvente para o processo por ser de baixa toxicidade, fácil recuperação, apresentar boa seletividade e alto coeficiente de distribuição para os ácidos graxos. A utilização de etanol hidratado pode reduzir a solubilidade do óleo no solvente, pelo aumento da polaridade do meio, e como consequência, reduzir a perda de óleo neutro (RODRIGUES et al., 2007; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES et al., 2003).

Portanto, o etanol foi o solvente selecionado para a desacidificação do óleo da polpa de tucumã neste trabalho, em que foi estudada a cinética do processo e obtidos parâmetros de operação para avaliar o potencial de aplicação da extração líquido-líquido de óleos em maior escala.

3.9 Microencapsulamento em spray *dryer*

O microencapsulamento foi descrito em 1970 por Todd e utilizado inicialmente na indústria de laticínios para produção de leite em pó. É uma

operação unitária que permite converter um material líquido em pó e funciona como uma barreira física ao proteger o material do núcleo de efeitos indesejáveis causados pelo contato do produto com a luz, umidade e oxigênio (ARSHADY, 1993; REBELLO, 2009).

Nessa técnica materiais sólidos, líquidos ou gasosos são empacotados em micropartículas, cujo conteúdo pode ser liberado a taxas específicas e condições controladas com aplicação, principalmente, no setor farmacêutico, de alimentos e materiais cerâmicos. O microncapsulamento promove uma melhoria nas características do produto e permite uma maior variedade de utilização. Pode, por exemplo, facilitar a solubilidade do material usado como ingrediente em um produto ao melhorar a razão entre o tamanho das partículas e a área superficial (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Existem diferentes métodos de microencapsulamento, como spray drying, liofilização, extrusão e leito fluidizado. A técnica de menor custo e, por esta razão, a mais utilizada pela indústria é a de atomização por *spray drying* (PASSOS e BIRCHAL, 2010).

O microencapsulamento por *spray drying*, também denominado de secagem por atomização, consiste em produzir micropartículas ao aspergir o material em um bico de diâmetro entre 0,5 a 1,0 mm. O líquido ou emulsão é exposto a um meio com ar a temperatura elevada, acima de 120 ºC, que seca o material instantaneamente devido à alta relação superfície/volume das partículas, mantendo uma temperatura inferior no núcleo das micropartículas, conhecida como temperatura de bulbo úmido, conforme esquema ilustrado na Figura 15. Geralmente, o material encapsulado é hidrofóbico e precisa ser emulsionado em uma solução aquosa com um material encapsulante, chamado de material de parede (AZEREDO, 2005).

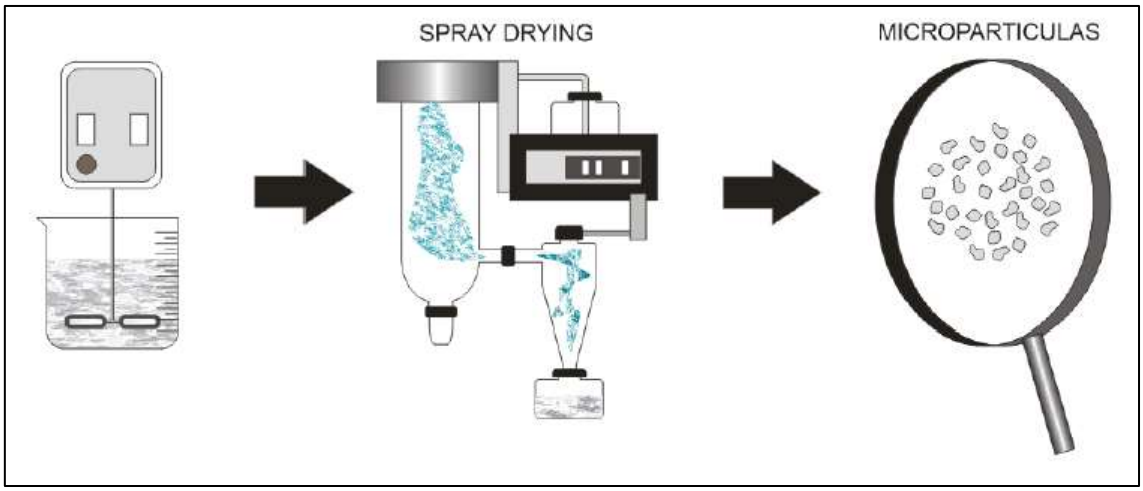


Figura 15. Esquema simplificado da secagem por spray dryer.

Fonte: SILVA, NOGUEIRA e FREITAS, 2015.

Dependendo das condições de operação, pode-se produzir um pó com partículas de diferentes tamanhos e estrutura. Em relação ao tamanho podem ser classificadas como macro (>5.000 µm), micro (0,2 - 5.000 µm) e nanopartículas (<0,2 µm). E quanto à arquitetura, como microcápsulas ou microesferas (Figura 16). Nas microcápsulas o núcleo, ou seja, o material encapsulado fica envolto por uma camada de material encapsulante e no caso das microesferas apresentam vários núcleos distribuídos no material encapsulante, inclusive na superfície. Na secagem por *spray dryer* as micropartículas apresentam a forma de microesferas (GIBBS et al., 1999; PEREIRA, 2018).

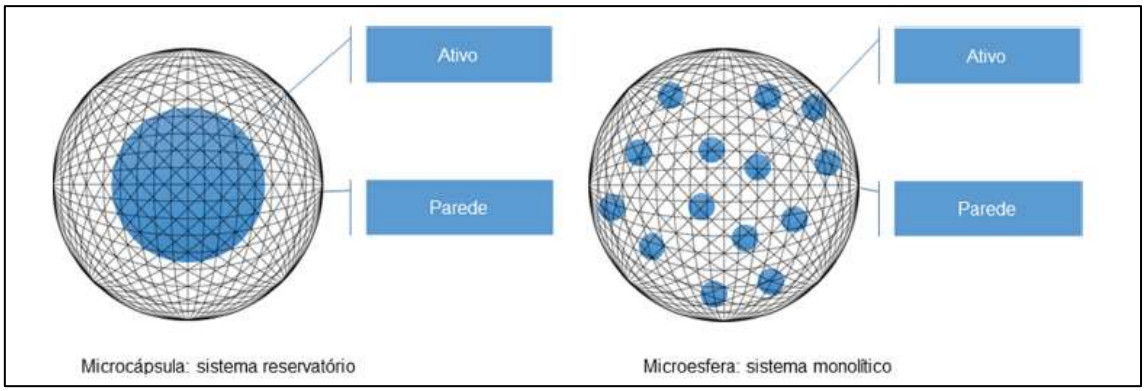


Figura 16. Morfologia de micropartículas em relação à estrutura.

Fonte: PEREIRA et al., 2018.

Os parâmetros responsáveis pela eficiência do processo são: a temperatura e umidade de entrada e saída de ar do sistema, a vazão de ar, o tempo de residência do material na câmara e a temperatura da câmara (NUNES et al., 2015). As etapas de processamento incluem o preparo da emulsão a ser aspergida no equipamento; homogeneização da dispersão; atomização; e secagem das partículas atomizadas (PEREIRA et al., 2018).

A seleção do material de parede também é uma etapa fundamental e irá influenciar significativamente na eficiência do microencapsulamento. O encapsulante deve ser adequado para cada tipo de aplicação das micropartículas. No caso de aplicação em alimentos deve ser de grau alimentar, biodegradável e capaz de interagir com o princípio ativo formando uma barreira de proteção em relação ao meio. Além disso, o ideal é que seja de baixa viscosidade em altas concentrações; de fácil manipulação; reduzida higroscopicidade, para evitar aglomeração das partículas; inerte em relação ao encapsulado; capaz de proteger o núcleo da exposição à luz, pH e oxigênio; solúvel em solventes comuns; econômico e isento de sabor desagradável (TODD, 1970; SHAHIDI e HAN, 1993; ZHANG et al., 2015).

Os materiais de parede apresentam propriedades físico-químicas diferentes, por esse motivo costuma-se combinar mais de um material para obter um produto final com as características desejadas. Os mais utilizados para aplicações em alimentos são a goma arábica, maltodextrinas e amidos modificados, os quais apresentam peso molecular e temperatura de transição vítrea elevados, o que influencia na liberação do ativo das micropartículas (COSTA et al., 2015; PEREIRA et al., 2018)

Portanto, levando-se em consideração o baixo custo e a facilidade de aplicação, o método de spray dryer foi empregado no microencapsulamento do óleo de tucumã desacidificado, com o objetivo de proteger seus compostos bioativos da oxidação e possibilitar novas aplicações do óleo na formulação de produtos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Os frutos de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) foram provenientes da região Amazônica, do município de Irituia, Estado do Pará, localizado a uma latitude 01º 46’ 16” sul, a uma longitude 47º 26’ 17” oeste e a 25 metros de altitude. Na Figura 17 ilustra-se a região de colheita.

Os frutos foram colhidos no mês de março de 2016. Os cachos foram retirados das palmeiras e, a seguir, foram selecionados aqueles que apresentassem maior percentual de frutos com tonalidade amarelo para alaranjado, os quais são considerados maduros.

Figura 17. Localização da região de extração do óleo de tucumã, Município de Irituia, Pará, Brasil.

Fonte: https://bit.ly/2NW2nVC.

A extração do óleo foi realizada pela empresa beneficiadora de oleaginosas nativas, Beraca Ingredientes Naturais SA., localizada no estado do Pará. A polpa foi seca a 60 ºC por 6 horas, até obter umidade residual máxima de 8%. A polpa seca foi prensada em prensa industrial tipo *expeller* e, posteriormente, o óleo foi filtrado em filtro prensa.

O restaurante Aprazível Sabor Ltda, localizado no bairro de Santa Tereza-RJ, adquiriu o óleo e cedeu amostras para o laboratório de

processamento de oleaginosas da Escola de Química/UFRJ, onde o presente trabalho foi conduzido.

4.2 Processamento do óleo bruto

O óleo bruto de tucumã foi decantado por 15 dias à temperatura ambiente, entre 25 e 30 °C, ao abrigo da luz, para posterior separação da estearina, que é a fração cristalizada do óleo durante o armazenamento, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Óleo bruto de polpa de tucumã fracionado e decantado naturalmente a 25 °C.

A desacidificação foi realizada utilizando-se uma solução hidroetanólica 94°GL, na proporção mássica óleo:solvente de 1:2 a 30 °C em banho termostatizado (Dubnoff PT 100) sob agitação a 150 rpm, segundo condições previamente otimizadas por Mariano et al. (2011) para o óleo de polpa de macaúba. A seguir, foi realizada a separação de fases em um funil de decantação até atingir o equilíbrio termodinâmico entre as fases leve (extrato hidroetanólico) e a pesada (rafinado) conforme diagrama da Figura 19. Os estágios de desacidificação foram aplicados até atingir uma acidez inferior a 4,0 mg KOH/g, de acordo com a RDC 270 da ANVISA, para óleos comerciais.

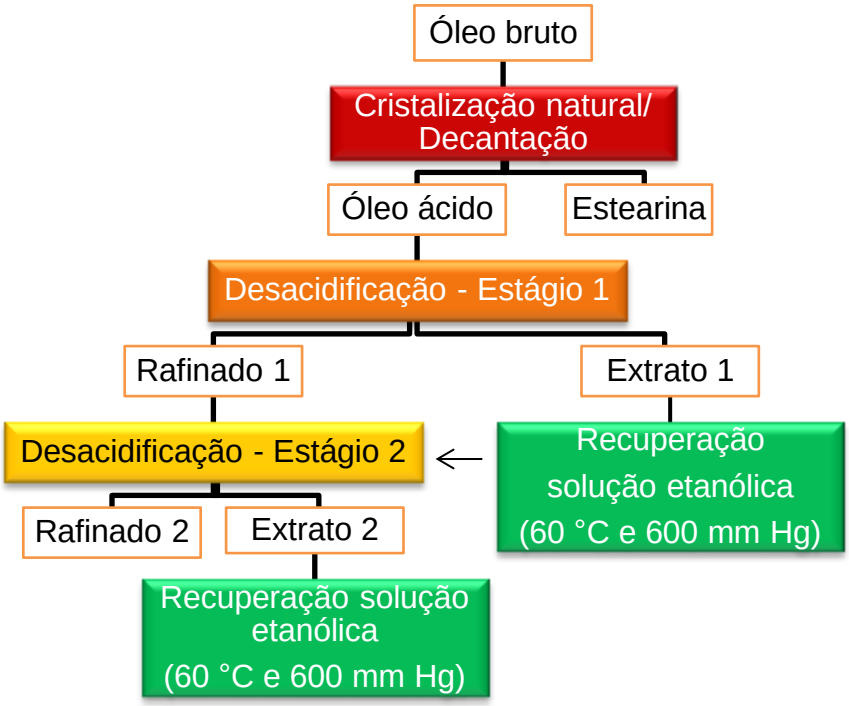


Figura 19. Etapas do processo de desacidificação do óleo da polpa de tucumã.

4.3 Cinética de desacidificação do óleo ácido de polpa de tucumã

A cinética de desacidificação foi conduzida, utilizando os parâmetros previamente definidos mostrados na Tabela 11, para determinar o tempo de agitação na etapa de extração líquido-líquido; o tempo de equilíbrio termodinâmico para a separação de fases, em cada estágio; e a temperatura ideal para separação das fases leve e pesada. O fator de resposta para o processo foi o índice de acidez do óleo determinado por titulação com hidróxido de sódio 0,1 N segundo método IUPAC 2.201. Para cada parâmetro avaliado no processo, as análises foram realizadas em duplicatas.

Tabela 11. Parâmetros previamente selecionados para a desacidificação.

Parâmetros	
Solução etanólica	94 ºGL
Substrato:solvente	1:2
Temperatura do banho termostatizado	30 ± 1 ºC

Fonte: MARIANO et al., 2011.

4.3.1 Tempo de agitação líquido-líquido

Para a avaliação do tempo de agitação no processo de extração líquido-líquido misturou-se 20 g de óleo ácido, com acidez inicial de 17,7 ± 0,67 mg KOH/g, e 40 g de solução etanólica em erlenmeyers de 250 mL, os quais foram mantidos sob agitação a 30 °C em banho termostatizado por 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, em duplicata para cada tempo (Figura 20). Em seguida, as amostras foram transferidas para um funil de decantação por 1 h a 10 ± 1 °C. Posteriormente, as fases leve (extrato) e pesada (rafinado) foram separadas. O rafinado foi colocado em secador convectivo de bandejas a 40 °C por 6 h para a evaporação do etanol residual e posterior determinação de acidez.

Figura 20. Amostras de óleo com solvente no banho termostatizado.

4.3.2 Tempo de equilíbrio termodinâmico de fases

Após definir o tempo de agitação, foi avaliado o tempo necessário para que as fases leve e pesada atingissem o equilíbrio termodinâmico, ou seja, quando não há mais transferência de massa efetiva entre as fases. Para tanto, avaliou-se o tempo de equilíbrio após 30 e 60 minutos a 10 °C na etapa de separação do extrato e do rafinado (Figura 21).

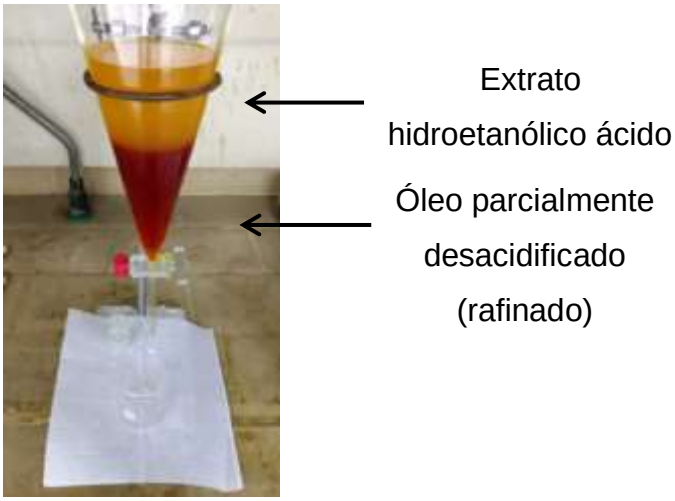


Figura 21. Separação de fases: óleo parcialmente desacidificado e extrato ácido.

4.3.3 Temperatura de separação das fases

Para avaliar a influência da temperatura na transferência dos AGLs para o extrato hidroetanólico, realizou-se a separação de fases nas temperaturas de 10, 15, 20 e 25 °C em estufa incubadora da marca Nova Instruments, modelo NI 1704 (Figura 22), nas condições previamente selecionadas.

Figura 22. Estufa incubadora Nova Instruments, modelo NI 1704.

4.3.4 Proporção mássica substrato:solvente

Para verificar a influência da proporção mássica substrato:solvente no processo de extração dos ácidos graxos livres do óleo de polpa de tucumã foram avaliadas as proporções de 1:1, 1:2 e 1:3 nas condições previamente selecionadas de tempo de extração, temperatura e tempo de equilíbrio de fases.

4.4 Recuperação do solvente

O processo de recuperação do etanol foi conduzido em rotaevaporador da marca Quimis ISO 9001, modelo Q344B1 (Figura 23), a 60°C sob pressão de 600 mmHg. O etanol residual do concentrado de ácidos graxos livres foi evaporado em secador convectivo a 40 ºC por 6 h.

Figura 23. Recuperação do etanol 94 °GL em rotaevaporador.

4.5 Balanço de massa e cálculo do coeficiente de distribuição

O processo de desacidificação foi conduzido em duplicata, em mais de um estágio, para obtenção do óleo com acidez inferior a 4,0 mg KOH/g.

De modo a avaliar a eficiência de separação, calculou-se o coeficiente de distribuição de ácidos graxos livres (f) nos estágios 1 e 2 a partir da concentração de ácidos graxos livres ([AGL]) nas frações de extrato hidroetanólico e rafinado, de acordo com a Equação 1.

$$f = \frac{[AGL]\ no\ extrato}{[AGL]\ no\ rafinado} \qquad [1]$$

O balanço de massa do processo foi calculado em relação ao ácido oleico. Para tanto, a massa de amostra obtida em cada estágio foi multiplicada pela respectiva acidez em porcentagem de ácido oleico.

O óleo desacidificado, bem como as demais frações do processo foram armazenados a 10 °C para posterior caracterização físico-química.

4.6 Microencapsulamento do óleo desacidificado em spray dryer

Visando obter um produto de maior estabilidade o óleo desacidificado de tucumã (rafinado 2) foi microencapsulado em spray *dryer*.

Os parâmetros utilizados no processo foram otimizados por James, Nogueira e Freitas (2018). Os agentes encapsulantes selecionados foram o amido modificado (Capsul® AKY-0800, National Starch) e a maltodextrina DE5 (Globe 1805, Corn Products Brasil).

A emulsão foi preparada com uma proporção mássica de 1:4 de óleo desacidificado e material de parede (Figura 24). O óleo foi adicionado ao material de parede já dissolvido em água e misturado em Ultra-Turrax (T25 basic IKA) a 13.500 rpm por 1 minuto à temperatura ambiente. A emulsão foi preparada com um teor de sólidos de 30% (5% de óleo, 5% de maltodextrina e 20% de Capsul®).

Figura 24. Emulsão com óleo de tucumã.

O microencapsulamento foi realizado no mini spray *dryer* Labplant SD-06 (Figura 25) no laboratório de processamento de oleaginosas da Escola de Química/UFRJ. A emulsão foi alimentada a uma vazão controlada de 485 mL/h

e aspergida em um bico de 0,7 mm de diâmetro, com vazão de ar de 20 kg/h, equivalente a velocidade de entrada do ar de 3,0 m/s. A temperatura ambiente foi mantida a 23 °C e a umidade relativa do ar a 37%. A temperatura de entrada do ar no spray *dryer* foi de 140 °C e a temperatura de saída registrada foi de 73 °C. O produto em pó foi coletado, armazenado em embalagem tipo PETmet (polietileno metalizado) vedada e mantido a –18 °C até a realização das análises de umidade e morfologia das micropartículas.

Figura 25. Spray dryer Labplant DS-06.

Na Figura 26, ilustra-se o diagrama global do processamento do óleo ácido de polpa de tucumã.

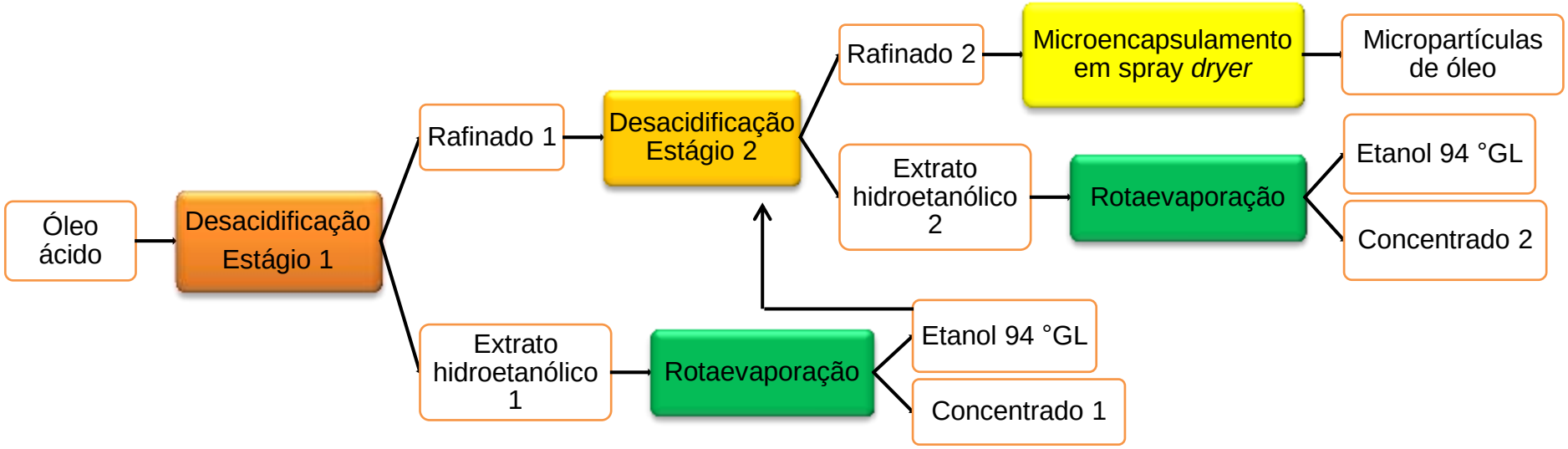


Figura 26. Diagrama global do processamento do óleo ácido de polpa de tucumã.

4.7 Análises químicas e físicas do óleo e das frações do processo

4.7.1 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) dos óleos graxos é a quantidade, em mg de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1g de amostra. Esta análise permite avaliar o estado de conservação de óleos e gorduras. O índice de acidez foi determinado conforme o método IUPAC 2.201, utilizando-se 2 g de óleo e solução de NaOH a 0,1N. O cálculo do índice de acidez em mg KOH/g de óleo foi efetuado segundo a Equação 2. A Equação 3 corresponde ao valor da acidez em porcentagem de ácido oleico, ácido graxo predominante no óleo da polpa de tucumã.

$$\mathrm{IA}\left(\mathrm{mg\ KOH}/\mathrm{g}\right) = \frac{(\mathrm{V}-\mathrm{B}) \times \mathrm{f} \times 5{,}61}{\mathrm{Ma}} \qquad [2]$$

$$\mathrm{IA}\ (\%\ \text{ácido oleico}) = \frac{(\mathrm{V}-\mathrm{B}) \times \mathrm{f} \times 0{,}1 \times 28{,}2}{\mathrm{Ma}} \qquad [3]$$

onde:

V= volume de NaOH 0,1N consumido na neutralização da amostra (mL)

B = volume de NaOH 0,1N consumido na neutralização do branco (mL)

f = fator de correção da solução de NaOH

Ma = massa de amostra (g)

4.7.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido (IP) representa as substâncias, em miliequivalentes de peróxido por kg de amostra, que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são peróxidos ou produtos similares resultantes da oxidação do óleo. As análises do óleo ácido e das frações foram conduzidas segundo a

norma do Instituto Adolfo Lutz (2008) que tem como referência a AOCS Cd 8-53 (1990), utilizando-se 2,0 g de óleo e solução de tiossulfato de sódio 0,01N. O cálculo do índice de peróxido foi efetuado de acordo com a Equação 4.

$$\mathrm{IP}\left({}^{\mathrm{meq}}/_{\mathrm{kg}}\right) = \frac{(\mathrm{V} - \mathrm{B}) \times \mathrm{N} \times \mathrm{f} \times 1.000}{\mathrm{Ma}} \qquad [4]$$

onde:

V= volume de tiossulfato de sódio 0,01N consumido na neutralização da amostra (mL)

B = volume de tiossulfato de sódio 0,01N consumido na neutralização do branco (mL)

N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio (0,01N)

f = fator de correção da solução de NaOH

Ma = massa de amostra (g)

4.7.3 Índice de refração

O índice de refração baseia-se na velocidade da luz no ar e no meio constituído pela amostra de interesse. Para óleos e gorduras o índice de refração aumenta com o aumento do comprimento da cadeia de ácidos graxos e com a insaturação. E diminui conforme o aumento da temperatura, sendo que em temperaturas próximas a 40 °C observa-se uma redução de 0,00038 para cada 1°C de aumento (ORDÓÑEZ, 2005).

O índice de refração é característico de cada óleo e afetado por outros fatores, como o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. O índice de refração do óleo ácido e do óleo desacidificado (rafinado 2) foi determinado de acordo com a metodologia da AOCS Cs 7-25 (1990). Os valores foram corrigidos para 40 °C de acordo com a Equação 5.

$$\mathrm{R} = \mathrm{R}' + \mathrm{K}(\mathrm{T}' - \mathrm{T}) \qquad [5]$$

onde:

R = índice de refração corrigido (40°C)

R'= leitura a temperatura T' (°C)

T = temperatura padrão (°C)

T' = temperatura na qual a leitura de R' foi feita (°C)

K = 0,0003885 para óleos

4.7.4 Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos são as unidades básicas da composição de óleos vegetais e a sua identificação possibilita o conhecimento da estrutura, detecção de fraudes, verificação dos resultados de processamento, aplicação nutricional do lipídio ou de alimentos contendo lipídios (ADOLFO LUTZ, 2008).

Os ésteres metílicos do óleo ácido da polpa de tucumã e das frações foram preparados pelo método de Hartman e Lago (1973). A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) por cromatografia em fase gasosa foi efetuada de acordo com procedimento adaptado do método Ce 1a-13 (AOCS, 2004).

Os EMAGs foram separados em uma coluna capilar DB-Wax (30 m x 250 µm x 0,25 µm). A temperatura do forno iniciou em 160 °C no período de 2 min, seguida de uma rampa de 6 °C/min até 190 °C e 4 °C/min até 240 °C, mantendo essa temperatura por 10 min. O gás de arraste foi o hidrogênio com fluxo de 0,3 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 230 e 260 °C, respectivamente. As amostras foram diluídas a 2% (v/v) em heptano grau cromatográfico e foi injetado 1 µl com split de 1:100. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás (Agilent 6890N – Figura 27) equipado com detector de ionização em chama (DIC) e injetor automático com divisor de fluxo. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação entre os tempos de retenção do padrão da mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (n-

C14-C22) (Supelco, Bellefont, USA) utilizando as mesmas condições cromatográficas descritas acima.

Figura 27. Cromatógrafo gasoso - Agilent 6890N.

4.7.5 Índice de iodo

O índice de iodo (II) indica o grau de insaturação de óleos e gorduras em % de iodo absorvido. Este índice pode detectar algumas adulterações em óleos e gorduras, uma vez que é um indicativo da composição de ácidos graxos.

O índice de iodo pode ser calculado pela análise de triglicerídeos, ácidos graxos livres e seus produtos hidrogenados. O cálculo foi realizado conforme Equação 6 a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo ácido e das frações, conforme Equação 6 (ADOLFO LUTZ, 2008).

II (% iodo absorvido) = (% ácido palmitoleico x 0,990) +
(% ácido oleico x 0,8986) + (% ácido linoleico x 1,8110)+
(% ácido linolênico x 2,735)+ (% ácido gadoleico x 0,8175)
+ (% ácido erúcico x 0,7497) [6]

4.7.6 Matéria insaponificável

A matéria insaponificável (MI) é constituída por compostos minoritários dissolvidos nos óleos e gorduras, como álcoois alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos e alguns desses compostos apresentam propriedades antioxidantes, como os carotenoides (DIAS, 2015).

As análises do óleo ácido e desacidificado (rafinado 2) foram realizadas segundo metodologia descrita por Hartman, Viana e Freitas (1994). Foi feita a saponificação de 2,5 g de óleo com solução de hidróxido de potássio a 50% m/v, seguida de uma extração com solvente orgânico, lavagem para remoção dos sais de ácidos graxos formados e secagem da fase leve. A porcentagem de matéria insaponificável no óleo foi calculada de acordo com a Equação 7.

$$\%\mathrm{MI} = \frac{\text{Massa resíduo seco}}{\text{Massa amostra}} \times 100 \qquad [7]$$

4.7.7 Carotenoides Totais

A quantificação dos carotenoides totais do óleo ácido de tucumã e das frações foi determinada por espectrofotometria utilizando éter de petróleo como solvente em espectrofotômetro da marca Bel SP1105 (Figura 28). O cálculo dos carotenoides totais foi realizado segundo a Equação 8 (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2004).

Figura 28. Espectrofotômetro Bel SP1105.

$$\text{Carotenoides totais } (\mu g.g^{-1}) = \frac{\mathrm{ABS} * \mathrm{V} * 10^4}{2592 * \mathrm{M}} \qquad [8]$$

onde:

ABS = absorbância a 450 nm

V = volume de amostra (mL)

M = massa de amostra (g)

4.7.8 Estabilidade térmica (TGA)

As análises térmicas do óleo ácido e das frações foram conduzidas em equipamento TGA modelo Pyris-1 da Perkin-Elmer (Figura 29). A técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do óleo e das frações por meio de curvas de perda de massa em função da temperatura na faixa de 30 a 705 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1} utilizando nitrogênio como gás de arraste (20 mL.min^{-1} para a amostra e 40 mL.min^{-1} para a balança). Foi utilizada uma massa de aproximadamente 5 mg.

Figura 29. Equipamento TGA modelo Pyris-1 da Perkin-Elmer.

4.7.9 Temperaturas de fusão e cristalização

Óleos e gorduras possuem uma composição variável, portanto apresentam uma faixa de temperatura de fusão e cristalização. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método calorimétrico que possibilita medidas de diferença de energia, ou seja, detecta variações de entalpia entre uma amostra e um material inerte de referência, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento e resfriamento controlados (BERNAL et al., 2002).

O equipamento DSC gera curvas que são modificadas por transições térmicas de primeira e segunda ordem nas amostras. As transições de

primeira ordem formam picos que correspondem às variações de entalpia endotérmica e exotérmica.

Os fenômenos endotérmicos são, por exemplo, fusão, perdas de massa da amostra (vaporização de água, decomposição ou produtos voláteis de reação), dessorção e reações de redução. Como eventos exotérmicos, tem-se a cristalização, reações de polimerização, oxidação, adsorção e outros. As transições de segunda ordem não geram picos nas curvas de DSC, ocorrendo apenas um deslocamento na linha de base em forma de “S”. São caracterizadas pela variação na capacidade calorífica sem alterações de entalpia, por exemplo, a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica (BERNAL et al., 2002).

A faixa de temperatura de fusão e cristalização do óleo ácido, desacidificado (rafinado2) e do concentrado de ácidos graxos livres foi determinada por DSC, conduzida em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q200 (Figura 30), com variação de temperatura de -40°C a 70°C, taxa de aquecimento de 5℃/min, taxa de resfriamento de 20℃/min e leitura no segundo aquecimento.

Figura 30. Equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q 200.

4.7.10 Estabilidade oxidativa

A análise de estabilidade oxidativa se baseia na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação, cuja composição majoritária é de AGLs e compostos de decomposição dos mesmos. Neste método uma curva de condutividade elétrica *versus* tempo é registrada no

decorrer da análise e o período de indução é determinado pela tangente traçada no ponto de inflexão da curva, expresso em horas, o qual representa o tempo decorrido até o surgimento de produtos da oxidação secundária do óleo. Estes produtos são transferidos pelo fluxo de ar para a solução de medida (água destilada) e, ao serem absorvidos, elevam bruscamente a condutividade da água.

As análises dos óleos ácido e desacidificado (rafinado 2) foram realizadas em equipamento Rancimat, marca Metrohm, modelo 743 (Figura 31). Utilizou-se temperatura de 80 ºC, com fluxo de ar de 10 $L.h^{-1}$, 3 g de amostra e volume de água destilada de 50 mL nos frascos contendo os eletrodos.

Figura 31. Equipamento Racimat Metrohm, modelo 743.

4.7.11 Umidade das micropartículas

A umidade das micropartículas é um parâmetro importante, pois influencia diretamente na estabilidade do produto final, ou seja, quanto maior a umidade mais susceptível à aglomeração e à oxidação do óleo na superfície das mesmas.

A umidade das micropartículas foi analisada segundo normas do laboratório Adolfo Lutz (2008) que tem como referência as normas padrões da AOAC (2005), utilizando 1g de amostra e submetendo-a a uma temperatura de 105 °C em estufa até massa constante. A umidade foi determinado pela diferença entre as massas da amostra antes e após a secagem, conforme a Equação 9.

$$U(\%) = \frac{(M_o - M_s)}{M_o} \times 100 \qquad [9]$$

onde:

U = Umidade das micropartículas

M_o = Massa inicial da amostra

M_s = Massa da amostra seca

4.7.12 Óleo superficial e eficiência de encapsulamento

A eficiência do encapsulamento é influenciada pelos materiais de parede e a proporção utilizada, de modo que, quanto maior o teor de óleo livre na superfície das micropartículas, menor a eficiência do processo, o que impactará na molhabilidade, fluidez e estabilidade oxidativa do produto final (BARROSO et al. 2014; GOMES et al., 2016).

A quantidade de óleo livre superficial foi determinada por gravimetria pela adição de 15 mL de éter etílico a 1,0 g de micropartículas agitando por 2 minutos em Vortex seguido de filtração em papel de filtro, segundo metodologia adaptada de Bae e Lee (2008). A eficiência de encapsulamento foi calculada pela razão entre a massa de óleo encapsulado (óleo total menos óleo na superfície) e a massa de óleo total, conforme Equação 10.

$$EE = \frac{OT - OS}{OT} \qquad [10]$$

onde:

OT = óleo total nas micropartículas

OS = óleo livre na superfície das micropartículas

4.7.13 Morfologia das micropartículas

A análise morfológica permite visualizar a estrutura, regularidade superficial, identificação de ruptura das e a faixa de distribuição de tamanhos das micropartículas. A estrutura e o tamanho das micropartículas são diretamente influenciados pelos parâmetros do processo de secagem,

principalmente pela temperatura de entrada do ar, de modo que, quanto maior a temperatura, menor a faixa de diâmetro das partículas (JAMES, NOGUEIRA E FREITAS, 2018).

A morfologia das micropartículas de óleo desacidificado de tucumã microencapsulado foi avaliada em microscopia eletrônica de varredura (MEV) TM3030 plus Hitachi, utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV com aumentos de 500x a 9.000x. Uma pequena quantidade de amostra foi pulverizada em fitas de carbono adesivas (Figura 32), montadas em tubo MEV e introduzidas no microscópio para obtenção das microfotografias.

Figura 32. Equipamento MEV (A); Amostra na fita de carbono (B).

4.8 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas pelo menos em duplicata. Efetuou-se a análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Fisher LSD ($p<0,05$) para comparação de médias usando o software STATISTICA (v. 13.3).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cristalização e decantação do óleo ácido de tucumã ocorreram em 15 dias. Após o intervalo de 15 dias, o teor de cristais (estearina) no óleo bruto foi de 46%. Silva (2007) observou o fracionamento natural do óleo de palma e obteve 50% de estearina. A estearina ácida do óleo de tucumã foi armazenada e apenas o óleo ácido foi utilizado no processo de desacidificação.

A cristalização é um processo comum no período de armazenamento, principalmente de óleos vegetais brutos, pois devido às variações de temperatura ambiente ao longo do dia ocorre a reorganização espacial das cadeias de triglicerídeos do óleo, principalmente, nas formas α, β e β', que conferem ao óleo o aspecto de gordura (SATO; UENO, 2011). A fração cristalizada é chamada de estearina. Assim como no óleo de tucumã, o mesmo fenômeno tem sido reportado para os óleos de palma e coco (CHALEEPA; SZEPES; ULRICH, 2010; RASHID et al., 2012).

5.1 Cinética de desacidificação do óleo ácido de polpa de tucumã

5.1.1 Tempo de extração líquido-líquido

O óleo de tucumã ácido apresentou uma acidez inicial de 17,7 ± 0,67 mg KOH/g. Após 10 minutos de extração, observou-se uma redução na acidez equivalente a 60% (redução para 7,0 ± 0,22 mg KOH/g). Apesar da acidez em 40 minutos (6,3 ± 0,22 mg KOH/g) ser estatisticamente menor que em 10 minutos, em termos de economia de processo, a diferença não é significativa (Figura 33) (STATISTICA v13.3). Dessa forma, padronizou-se o tempo de 10 minutos como o tempo de extração líquido-líquido.

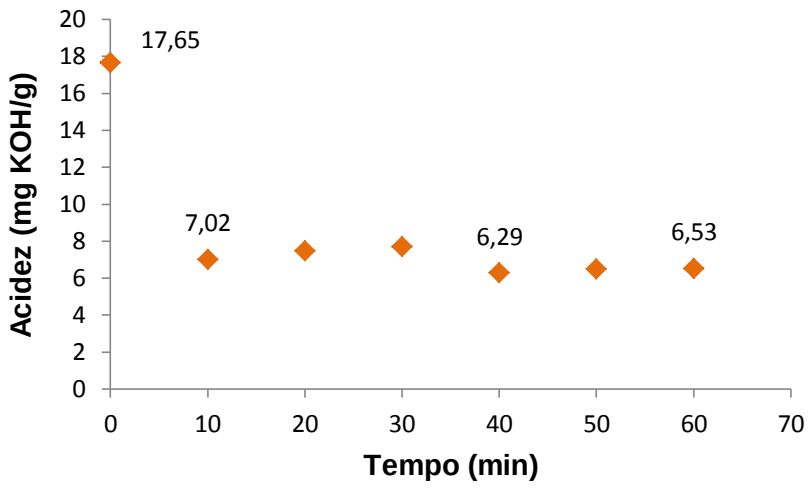


Figura 33. Acidez do óleo de tucumã em função do tempo de extração líquido-líquido no banho termostatizado.

Na desacidificação de óleo de palma realizada por Gonçalves et al. (2016), em um sistema de extração contínuo, o óleo foi mantido em contato com a solução etanólica, contendo 5,8% de água em massa, por 120 minutos a 45 °C e reduziu 57,8% da acidez. Mariano et al. (2011) analisaram a cinética de desacidificação do óleo de polpa de macaúba mantendo o óleo em contato com o solvente, etanol 94 °GL, por 120 minutos e obteve 23% de redução da acidez no primeiro estágio.

Em processos de neutralização com soda cáustica (NaOH) o tempo de agitação da mistura de óleo vegetal e solução é de 15 a 30 minutos, seguida de etapas de separação de no mínimo 1 hora; e no refino físico de pelo menos 1 hora (KIM et al., 1985; BHATTACHARYYA, MAJUMDAR e BHATTACHARYYA, 1987; EL-SALAM et al., 2011)

As condições aplicadas ao óleo da polpa de tucumã permitiram uma redução da acidez de cerca de 60% no primeiro estágio, após 10 minutos de contato. Este resultado mostra que a desacidificação do óleo ácido da polpa de tucumã pode ser realizada em um curto espaço de tempo quando comparada a outras oleaginosas desacidificadas com solventes. Além disso, este tempo de processo é similar ao de processos convencionais de desacidificação, o que demonstra o potencial da extração de AGLs de óleos vegetais com etanol 94 °GL para aplicação em maior escala.

5.1.2 Tempo de equilíbrio de fases nos estágio 1 e 2

Pose-se observar, pelo resultado mostrado na Tabela 12 que não houve diferença significativa no índice de acidez do óleo nos de 30 e 60 minutos, definindo-se, assim, o menor tempo de separação para o estágio 1, 30 minutos.

Tabela 12. Acidez do óleo de tucumã no estágio 1 de desacidificação após 30 e 60 minutos em equilíbrio.

Tempo (min)	0	30	60
Acidez (mg KOH/g)	17,7 ± 0,67	6,35 ± 0,13[a]	6,39 ± 0,08[a]

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Fisher LSD ($p<0,05$).

Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003) verificaram que após 60 minutos foi possível atingir o equilíbrio entre as fases de óleo e extrato na desacidificação do óleo de arroz com solução etanólica contendo 6% em massa de água, a mesma concentração utilizada neste trabalho. Porém, para o óleo de tucumã, apenas 30 minutos de contato foi suficiente no primeiro estágio do processo.

O segundo estágio da desacidificação do rafinado 1 foi realizado nas mesmas condições do primeiro, porém sem evaporar o etanol remanescente do estágio anterior, o que resultou em uma proporção mássica substrato:solvente de 1:2,2, enquanto a proporção do estágio 1 era de 1:2.

Constatou-se que ao desacidificar o óleo (rafinado 1) com acidez de 6,9 ± 0,58 mg KOH/g, após 30 minutos, o equilíbrio termodinâmico entre as fases não foi atingido e não ocorreu uma redução na acidez do óleo, de modo que foi realizado o estudo para acompanhamento da acidez ao longo do tempo de decantação entre 1 e 24 horas, cujos resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Acidez do óleo de tucumã no estágio 2 de desacidificação após 0,5, 1 e 24 horas em equilíbrio.

Tempo (horas)	0 *	0,5	1	24
Acidez (mg KOH/g)	6,89 ± 0,62[a]	6,79 ± 0,08[a]	3,54 ± 0,12[b]	3,60 ± 0,02[b]

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Fisher LSD ($p<0,05$). *Acidez do rafinado 1.

Pode-se observar que 30 minutos não foi suficiente para o equilíbrio de fases, pois como a quantidade de AGLs foi reduzida esses ficam mais solúveis em ambas as fases, tornando a transferência de massa para o solvente mais lenta. O equilíbrio entre as fases foi atingido após 1 hora, não havendo diferença significativa na acidez das amostras de 1 e 24 horas. Portanto, 1 hora foi o tempo selecionado para a decantação e separação de fases no segundo estágio do processo de desacidificação.

5.1.3 Temperatura de separação das fases leves e pesadas

Utilizando o óleo com acidez inicial de 17,7 ± 0,67 mg KOH/g, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 14, nota-se que não houve diferença significativa na acidez entre as temperaturas de 10, 15 e 20 °C. Porém, a acidez a 25 °C foi estatisticamente menor que a 10 e 20 °C. A acidez inferior na temperatura mais elevada pode estar relacionada à alteração da polaridade da solução e à redução da viscosidade da mistura, que favorecem a transferência de massa de AGLs para a fase leve.

Conclui-se que o processo pode ser efetuado à temperatura ambiente (em torno de 25 ± 1 °C), embora, na prática, a redução na acidez de 6,3 para 6,0 mg KOH/g não seja expressiva.

Tabela 14. Acidez do óleo de tucumã no primeiro estágio em diferentes temperaturas de separação.

Temperatura (°C)	10± 1	15 ± 1	20 ± 1	25 ± 1
Acidez (mg KOH/g)	6,3 ± 0,13[a]	6,1 ± 0,05[a,b]	6,3 ± 0,07[a]	6,0 ± 0,30[b]

Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Fisher LSD ($p<0,05$).

Mariano et al. (2011) analisaram a separação de fases com solução etanólica na desacidificação do óleo de polpa de macaúba a 20, 22 e 24 °C e Sreenivasan e Viswanath (1973), no óleo de algodão, a 25 e 40 °C e constataram que a temperatura não influenciou significativamente no processo (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005). Isso mostra que o gasto energético com a desacidificação do óleo da polpa de tucumã é menor quando comparado ao processo convencional, já que pode ser processado em temperatura ambiente.

5.1.4 Proporção mássica substrato:solvente

Para verificar a influência da proporção mássica substrato:solvente no processo de extração dos ácidos graxos livres do óleo de polpa de tucumã, foi efetuada a desacidificação do óleo com acidez inicial de 18,08 ± 0,03 mg KOH/g, nas condições previamente definidas (10 minutos em banho termostatizado a 30 °C, tempo de equilíbrio de fases de 30 e 60 minutos a 25 °C no primeiro e segundo estágios, respectivamente), na razão substrato:solvente de 1:1, 1:2 e 1:3. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Acidez (mg KOH/ g) do óleo de tucumã em diferentes razões mássicas substrato:solvente nos estágios 1 e 2.

Substrato:solvente (m/m)	1:1	1:2	1:3
Estágio 1	11,5 ± 0,06	9,5± 0,08	6,7± 0,15
Estágio 2	6,5 ± 0,07	3,5 ± 0,01	2,4 ± 0,09

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que a razão mássica 1:3 foi a que resultou na maior redução da acidez em ambos os estágios do processo. Porém, como na razão 1:2 foi alcançada uma acidez inferior a 4,0 mg KOH/ g, conforme estabelecido na legislação brasileira, essa foi a proporção de solvente escolhida, o que também proporciona uma economia para o processo, uma vez que o custo de evaporação do solvente envolve um elevado consumo de energia, além de favorecer alterações indesejadas na qualidade do óleo desacidificado.

Mariano et al. (2011) e Turkay e Civelekoglu (1991) também constataram que a razão substrato/solvente foi um parâmetro relevante na remoção de AGLs dos óleos ácidos de polpa de macaúba e oliva, respectivamente, de modo que quanto maior a quantidade de solvente utilizada, maior a remoção de AGLs do óleo.

Conclui-se que, entre os parâmetros analisados, a proporção mássica substrato:solvente e o tempo de equilíbrio de fases influenciaram significativamente a remoção de AGLs do óleo nas condições operacionais selecionadas para extração com etanol 94 °GL.

Sendo assim, os parâmetros definidos para o processo são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros da desacidificação do óleo de tucumã em cada estágio.

Parâmetro	**Estágio 1**	**Estágio 2**
Solução etanólica	94 ºGL	94 ºGL
Substrato:solvente	1:2	1:2,2
Temperatura do banho termostatizado	30 ± 1 ºC	30 ± 1 ºC
Agitação do banho termostatizado	150 rpm	150 rpm
Tempo no banho termostatizado	10 min	10 min
Tempo de equilíbrio de fases	30 min	60 min
Temperatura de separação	25 ± 1 °C	25 ± 1 °C

Os resultados obtidos mostram que foi possível determinar parâmetros para a desacidificação com etanol que permitem a realização do processo em menor tempo e em condições de temperatura ambiente. Isto torna a

desacidificação por extração líquido-líquido um método mais econômico e com potencial de aplicação em maior escala quando comparado ao método tradicional de desacidificação por neutralização com hidróxido de sódio, o qual não é indicado para amostras com acidez acima de 15%, pois gera perdas significativas de óleo neutro, bem como de compostos bioativos que protegem o óleo da oxidação (tocoferol e esteróis) (EL-SALAM, 2011).

5.2 Recuperação do etanol

Inicialmente, foi testada a recuperação do etanol por cristalização e decantação dos ácidos graxos livres presentes no extrato hidroetanólico. De forma que, o extrato foi mantido a -18 °C por 15 dias e posteriormente os cristais foram separados transferindo-se a fase líquida para outro recipiente (Figura 34).

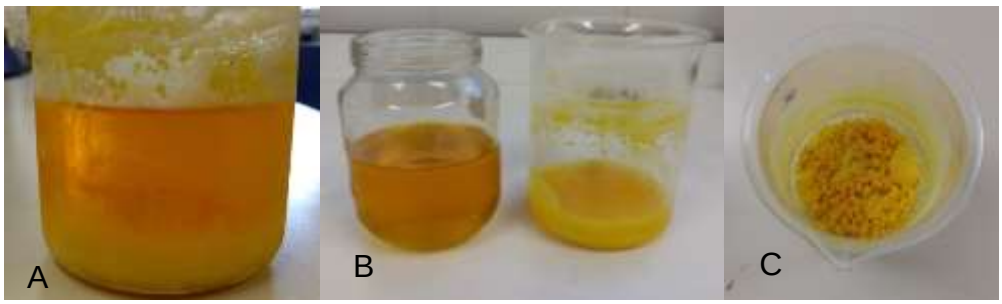


Figura 34. Extrato hidroetanólico cristalizado (A); cristais separados do etanol (B); cristais após evaporação do etanol residual (C).

Obteve-se um teor de cristais de ácidos graxos livres de 1,6% no estágio 1. No entanto, ao reutilizar o etanol no segundo estágio de desacidificação não foi verificada a transferência relevante de ácidos graxos livres do óleo de tucumã para o extrato, pois a acidez do rafinado 1 era de 7,37 ± 0,06 mg KOH/g e após a desacidificação a acidez do rafinado 2 reduziu para 6,70 ± 0,01 mg KOH/g.

Por esse motivo, o extrato foi recuperado por rotaevaporação, o que resultou na recuperação de 80% da solução etanólica nos estágios 1 e 2 do processo e um concentrado de ácidos graxos livres (Figura 35) de 9% no

estágio 1 e 5% no estágio 2 (Figura 36). Foi possível a reutilização do etanol na desacidificação do rafinado 1, no segundo estágio do processo, o que representa uma economia no processo.

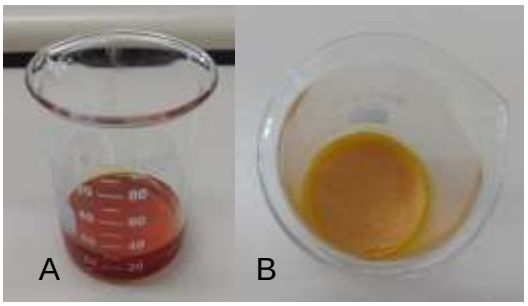


Figura 35. Concentrado de ácidos graxos livres com etanol residual (A); concentrado de ácidos graxos livres sem etanol (B).

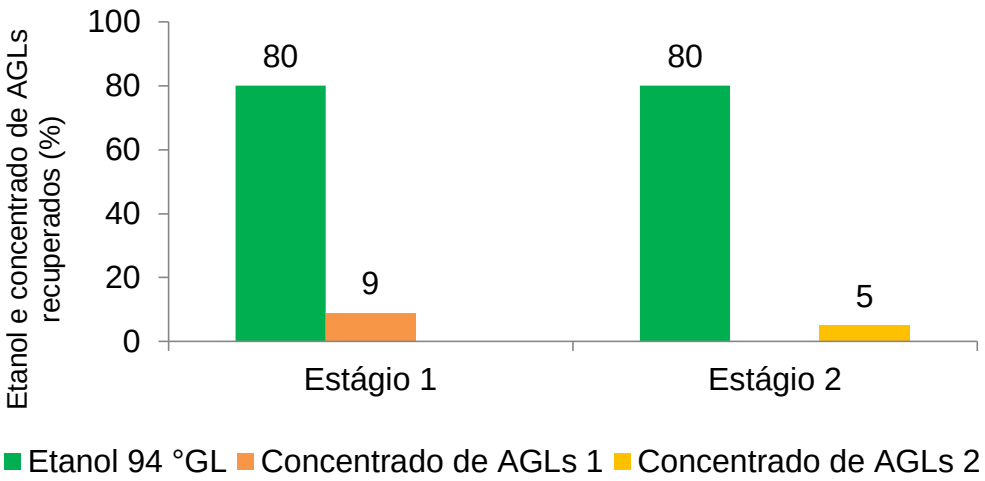


Figura 36. Porcentagens de etanol e de concentrado de AGLs recuperados do óleo de tucumã a partir do extrato.

5.3 Balanço de massa e cálculo do coeficiente de distribuição

O balanço de massa foi realizado em relação ao teor de ácidos graxos livres expresso em ácido oleico, por este ser o ácido graxo predominante no óleo da polpa de tucumã. O resultado do balanço de massa encontra-se no diagrama da Figura 37, que apresenta a massa de ácido oleico em cada fração do processo.

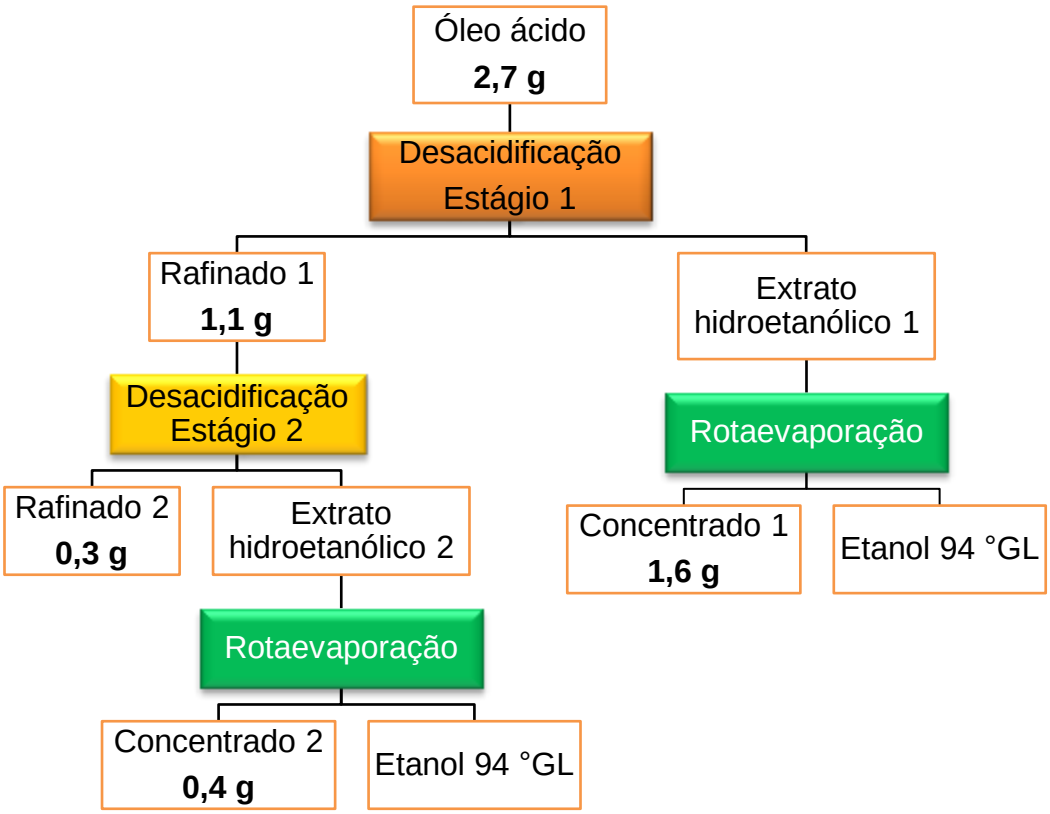


Figura 37. Diagrama simplificado do balanço de massa de AGLs em ácido oleico durante a desacidificação do óleo da polpa de tucumã.

De acordo com os valores da massa de ácido oleico em cada fração do processo, tem-se que 59% dos ácidos graxos livres foram transferidos para o extrato no primeiro estágio e recuperados no concentrado 1 após a evaporação da solução etanólica. O teor de ácidos graxos livres no óleo desacidificado (rafinado 2) foi de 11%, após dois estágios, o que corresponde à remoção de 89% dos ácidos graxos livres, como pode ser observado no gráfico da Figura 38.

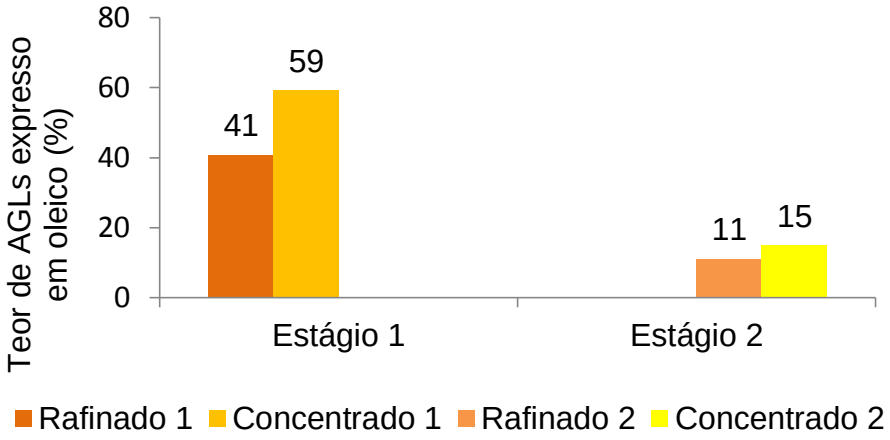


Figura 38. Teor de ácidos graxos livres expresso em ácido oleico em cada estágio do processo de desacidificação do óleo de polpa de tucumã.

A perda de óleo foi de 12% e 4% no primeiro e segundo estágios, respectivamente. Dados da literatura (KIM et al., 1985) indicam que a desacidificação de óleos com índice de acidez acima de 15%, usando diferentes solventes (etanol, metanol e isopropanol), pode gerar perdas de até 85%. Portanto, o processo proposto pode vir a ser competitivo para produção em larga escala.

A desacidificação por neutralização química com hidróxido de sódio para óleos vegetais com acidez muito elevadas, como o óleo de tucumã, não é economicamente recomendada devido à perda de óleo neutro, que ocorre devido à saponificação e emulsibilidade do óleo no sabão. Nas refinarias brasileiras, para óleos com 4% de acidez, a perda é de cerca de 14% de óleo neutro (ANTONIASSI, ESTEVES E MEIRELLES, 1998). Leibovitz e Ruckenstein (1983) descreveram perdas de 15% a 25% e 11% a 20% de óleo neutro no refino alcalino e físico, respectivamente, de óleo de milho contendo de 8 a 14% de AGLs.

Os coeficientes de distribuição de ácidos graxos livres, na base isenta de solvente, no primeiro e segundo estágios foram iguais a 1,4 e 1,3, respectivamente, o que indica uma elevada taxa de transferência de ácidos graxos livres para a fase leve em ambos os estágios. Os valores encontrados neste trabalho são mais promissores que os reportados na literatura. Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003), por exemplo, obtiveram o coeficiente

de distribuição do ácido oleico próximo a 1 na análise de equilíbrio de fases de um sistema constituído por óleo de arroz, ácido oleico e etanol com 6,38 ± 0,02 % em massa de água a 25 °C.

5.4 Análises químicas e físicas do óleo e das frações do processo de desacidificação

5.4.1 Índice de acidez e índice de peróxido

Os índices de acidez e de peróxido são parâmetros de qualidade e do estado de conservação do óleo. A decomposição dos triglicerídeos a ácidos graxos livres leva ao aumento da acidez do óleo e do índice de peróxido. As reações de decomposição podem ser causadas por fatores como o grau de insaturação dos ácidos graxos; exposição prolongada à água ou vapor; à luz e a temperaturas elevadas; vestígio de metais (Cu, Ni e Fe) que podem ser catalisadores de reações oxidativas; concentração elevada de oxigênio no meio e ação de enzimas endógenas dos frutos (McCLEENTS e DECKER,1996)

No caso do óleo de tucumã, antes da extração do óleo os frutos foram apenas lavados e sanitizados, de modo que a elevada acidez do óleo está relacionada à falta de boas práticas durante o processamento e à ação das lipases endógenas dos frutos, as quais não foram previamente inativadas.

De acordo com a RDC 270 da ANVISA, óleos e gorduras prensados a frio e não refinados devem apresentar acidez e índice de peróxido inferiores a 4,0 mg KOH/g e 15 meq/kg, respectivamente, para serem considerados aptos ao consumo.

Após dois estágios de desacidificação, a acidez do óleo de tucumã foi reduzida de 18,08 ± 0,03 mg KOH/g para 3,81 ± 0,06 mg KOH/g, como pode ser observado na Tabela 17. E a acidez dos concentrados foi da ordem de 100 mg KOH/g, indicando a alta concentração de AGLs extraída pela solução etanólica.

A acidez do óleo desacidificado é semelhante ao valor encontrado por Pardauil et al. (2016) para o óleo de tucumã obtido com hexano e inferior ao reportado por Ferreira et al. (2008), extraído por prensagem a frio, 3,8 e 5,47 ± 0,01 mg KOH/g, respectivamente. Esses valores demostram que além do

estágio de maturação dos frutos, em que há atuação de lipases endógenas, o processamento para a extração do óleo e as condições de armazenamento também influenciam na acidez do produto.

Os AGLs reduzem o tempo de vida útil do óleo e de produtos que o contém, pois aceleram as reações de auto-oxidação e produzem hidroperóxidos, cujos produtos finais são, principalmente, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres. Estes e outros compostos voláteis de degradação produzem sabor e odor desagradáveis ao óleo, tornando-o impróprio ao consumo (McCLEENTS e DECKER, 1996).

Tabela 17. Índices de acidez e peróxido do óleo de tucumã ácido e das frações do processo.

Índice	**Óleo ácido**	**Rafinado 1**	**Concentrado 1**	**Rafinado2**	**Concentrado 2**
Acidez (mgKOH/g)	18,1 ± 0,03	8,40 ± 0,16	111,0 ± 0,16	3,8 ± 0,06	97,1 ± 1,06
Peróxido (meq/kg)	11,5 ± 0,10	-	-	6,0 ± 0,46	-

Os peróxidos são produtos primários da oxidação de lipídios, assim a degradação e estabilidade oxidativas podem ser analisadas em relação ao índice de peróxido (O'BRIEN, 2004). O índice de peróxido foi reduzido de 11,53 ± 0,10 meq/kg para 6,02 ± 0,46 meq/kg (Tabela 17). Isso ocorreu devido à transferência não só dos ácidos graxos livres, mas também de peróxidos do óleo para o etanol.

Ferreira et al. (2008) obtiveram um índice de peróxido de 2,99 ± 0,02 meq/kg e Pardauil et al. (2016), um valor superior de 10,52 meq/kg para óleos de tucumã com acidez de 5,47 ± 0,01 e 3,8 mg KOH/g, respectivamente, demostrando que o índice de peróxido e acidez não apresentam uma correlação significativa, pois dependendo do estágio de oxidação do óleo os hidroperóxidos não são detectados pelo método analítico (MCCLEENTS e DECKER, 1996).

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho a desacidificação com solução etanólica foi capaz de reduzir ambos os índices a teores abaixo do exigido pela legislação para óleos vegetais prensados.

5.4.2 Índice de refração

O índice de refração é um parâmetro característico de cada óleo e está relacionado à sua composição em ácidos graxos. O óleo ácido de tucumã apresentou índice de refração a 20 °C de 1,4605 ± 0,0061 e está de acordo com o resultado de 1,4651 encontrado por Ferreira et al. (2008) para o óleo de polpa extraído por prensagem.

O índice de refração do óleo desacidificado foi de 1,4423 ± 0,0359, inferior ao do óleo ácido. A redução no índice de refração era esperada e ocorreu em função da remoção dos AGLs, que causam alteração na velocidade de propagação da luz no óleo desacidificado.

5.4.3 Composição em ácidos graxos e índice de iodo

O ácido graxo predominante no óleo de polpa de tucumã é o ácido oleico, em torno de 60%, assim como descrito na literatura (FERREIRA et al., 2008; DOBARGANES et al., 2013).

O processo de desacidificação por extração líquido-líquido com etanol não alterou o perfil de ácidos graxos do óleo desacidificado (rafinado 2), como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Composição em ácidos graxos do óleo ácido e das frações[1].

Ácidos Graxos	% Área				
	Óleo ácido	Rafinado 1	Concentrado 1	Rafinado 2	Concentrado 2
Palmítico C16:0	22,2	21,7	22,7	21,7	22,0
Esteárico C18:0	4,8	5,0	4,5	5,0	4,7
Oleico C18:1 (n-9)	63,9	65,3	62,4	65,3	63,5
cis-Vacênico C18:1 (n-7)	0,8	0,9	1,0	0,9	1,0
Linoleico C18:2 (n-6)	3,4	2,6	4,1	2,6	3,8
Mangiférico C18:2 (n-9)*	1,6	1,6	1,7	1,6	1,7
Linolênico C18:3 (n-3)	3,3	2,9	3,6	2,9	3,4
Saturados	**27,0**	**26,7**	**27,2**	**26,7**	**26,7**
Insaturados	**73,0**	**73,3**	**72,8**	**73,3**	**73,3**

[1]Valores médios das análises feitas em duplicata. *Isômero do C18:2 (ácido 9,15-octadecadienoico).

Pode-se observar que a composição dos concentrados de AGLs 1 e 2 também não diferem da composição do óleo ácido. Logo, a solução etanólica não extraiu seletivamente os ácidos graxos livres do óleo, não modificando a sua composição natural.

O índice de iodo é diretamente proporcional ao grau de instauração do óleo. De acordo com a literatura o índice de iodo do óleo de polpa de tucumã varia de 73% a 82 % de iodo absorvido (MANBRIM E ARELLANO, 1997; BORA et al., 2001). O índice de iodo, em % de iodo absorvido, do óleo ácido e do óleo desacidificado foi de 76,24 ± 0,03 e 74,96 ± 0,24, respectivamente. Esse parâmetro foi calculado por meio da composição em ácidos graxos. Sendo assim, também não houve alteração relevante deste índice para os óleos ácido e desacidificado.

O óleo de palma apresenta índice de iodo de 50-55 % iodo absorvido, segundo o *Codex Alimentarium Comission* (2009). Os valores de índice de iodo obtidos neste trabalho são superiores aos do óleo de palma em função da

composição majoritária em ácidos graxos insaturados do óleo de polpa de tucumã (73%) comparado ao de palma (50%) (O'BRIEN, 2004).

5.4.4 Matéria insaponificável

A matéria insaponificável de óleos vegetais é constituída por compostos minoritários, como os tocoferóis, fitoesteróis, compostos fenólicos e carotenoides, os quais têm ação antioxidante e protegem o óleo da oxidação (RUÍZ-MÉNDEZ; SANTOS; ALVES, 2013). O teor de matéria insaponificável do óleo ácido de tucumã foi de 0,47 ± 0,09 % e do óleo desacidificado de 0,36 ± 0,03 %. Houve uma redução de 24% da matéria insaponificável no óleo desacidificado, provavelmente devido à transferência destes compostos, principalmente os carotenoides, para o extrato hidroetanólico durante a desacidificação.

No entanto, em métodos de desacidificação química e física as perdas podem ser maiores. El-Salam et al. (2011) reportaram perdas de 70% dos compostos fenólicos na neutralização do óleo de oliva e aproximadamente 15% dos esteróis, os quais compõem de 30% a 60% da matéria insaponificável do óleo. Na desacidificação alcalina do óleo de arroz, Gingras (2000) observou perdas significativas de γ-orizanol (1-3%), antioxidante facilmente saponificável. E na desacidificação física do óleo de palma Szydłowska-czerniak et al. (2011) observaram perdas de 26-55% dos compostos fenólicos totais.

O teor de matéria insaponificável do óleo de tucumã foi semelhante ao do óleo de palma (0,15 – 0,99 %) (O'BRIEN, 2004). Manbrim e Arellano (1997) e Bony et al. (2012) encontraram, respectivamente, 2,2 % e 0,75% de matéria insaponificável no óleo de polpa de tucumã extraído com hexano e Ruíz-méndez, Santos e Alves (2013) 1,8 ± 0,02 %, no óleo extraído com éter dietílico. No presente trabalho, o óleo de tucumã foi obtido por prensagem, logo os valores superiores encontrados pelos autores citados podem ser justificados pela utilização de solventes apolares na extração do óleo, que carreiam os compostos insaponificáveis de caráter apolar da polpa do fruto para o óleo.

5.4.5 Carotenoides totais

No gráfico da Figura 39, pode-se observar que a quantidade de carotenoides totais do óleo ácido (778,20 ± 6,36 µg/g) foi superior ao teor do óleo desacidificado (509,36 ± 16,01 µg/g), com redução de 35%. Os carotenoides foram transferidos para o extrato hidroetanólico que apresentou coloração laranja nos dois estágios do processo. Considerando processos convencionais, não é uma perda elevada, visto que em processos de refino físico do óleo de palma a perda de carotenoides totais chega a 99% (SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011).

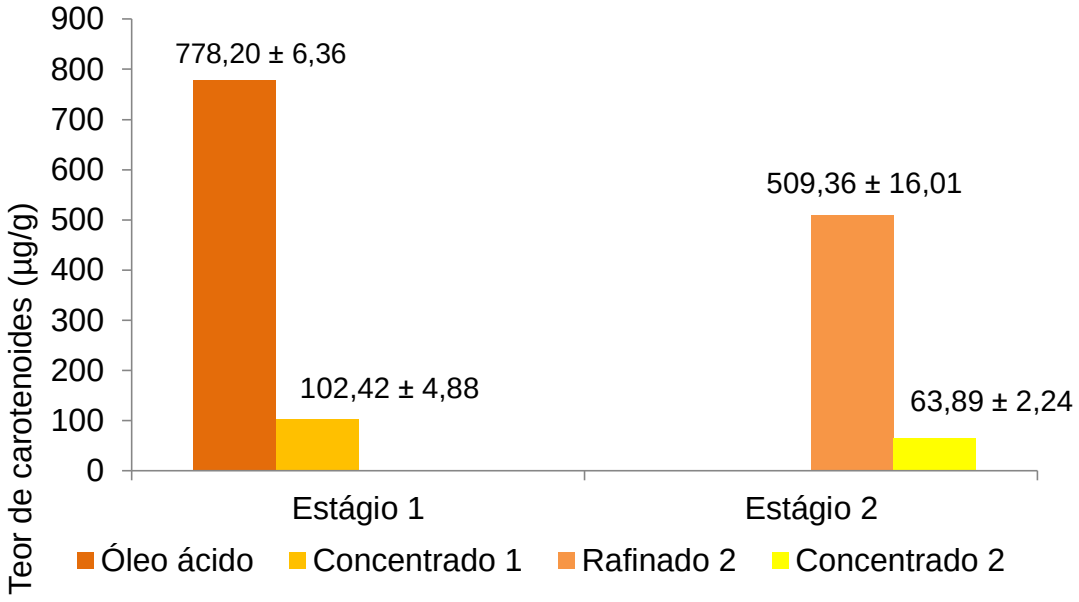


Figura 39. Teor de carotenoides totais do óleo de tucumã e das frações do processo de desacidificação.

É importante destacar, no entanto, que os carotenoides não foram perdidos, uma vez que foram concentrados juntamente com os AGLs após a evaporação do etanol do extrato. Os concentrados de AGLs do primeiro e segundo estágios apresentaram teor de carotenoides totais, respectivamente, de 102,42 ± 4,88 µg/g e 63,89 ± 2,24 µg/g. Como se pode observar na Figura 40-A, o extrato do primeiro estágio, de maior teor de carotenoides, apresentou coloração alaranjada mais intensa que o extrato do segundo estágio.

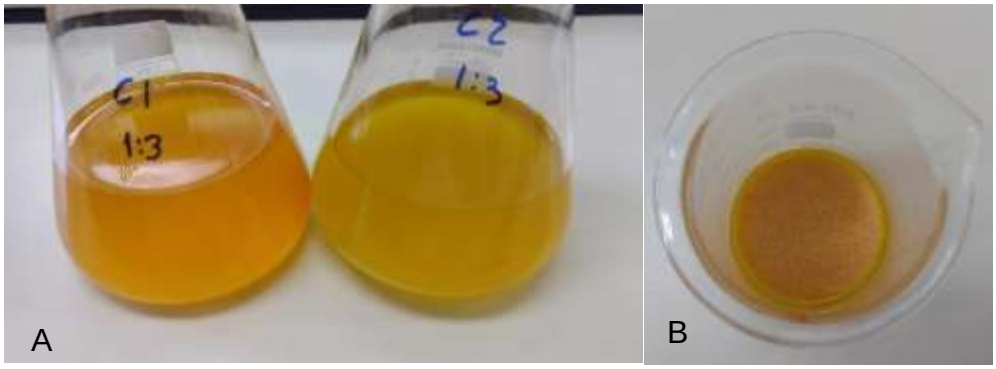


Figura 40. Extrato hidroetanólico do primeiro (C1) e segundo estágio (C2) da desacidificação (A); concentrado de AGLs com carotenoides (B).

Gonçalves, Pessôa Filho e Meirelles (2007), ao desacidificar o óleo de palma com etanol contendo 5,76% em massa de água, obtiveram um coeficiente de distribuição de carotenoides em torno de 0,02, um valor inferior ao coeficiente de distribuição de AGLs, de aproximadamente 1. Isto demonstra a maior seletividade do etanol, com cerca de 6% de água, para os AGLs em relação aos carotenoides, o que garante a eficiência da desacidificação sem a redução drástica do teor de carotenoides no óleo.

Bony et al. (2012) quantificaram o teor de carotenoides totais de 1.637,10 ± 71,86 µg/g no óleo da polpa de tucumã extraído em Soxhlet com hexano, e Ferreira et al. (2008), o valor de 218,42 ± 9,32 µg/g no óleo extraído em prensa hidráulica. O teor de carotenoides encontrado no presente trabalho é intermediário aos valores citados. Segundo Ramadan e Morsel (2003), o teor de carotenoides varia com o estado de maturação dos frutos, o processo de extração e as condições de estocagem do óleo, o que pode explicar a diferença de valores nos referidos estudos.

O óleo da polpa de tucumã estudado apresentou uma quantidade de carotenoides totais semelhante a dos óleos de palma e buriti, de 500-700 µg/g e 540,81 ± 36,09 µg/g, respectivamente (O'BRIEN, 2004; RUÍZ-MÉNDEZ, SANTOS E ALVES, 2013).

De acordo com Santos, Alves e Roca (2015), o β-caroteno é o carotenoide predominante no óleo da polpa de tucumã, em média 46 % do teor de carotenoides totais. O β-caroteno é pró-vitamina A (retinol), assim, ao considerar a razão de conversão de 6 µg de β-caroteno em 1 µg de retinol,

significa que 20 g de óleo de polpa de tucumã desacidificado fornecem 780 µg de retinol. Segundo a RDC 269 da ANVISA (BRASIL, 2005), a ingestão diária recomendada de vitamina A para adultos no Brasil é de 600 µg de retinol, o que o torna uma boa fonte de vitamina A.

Dessa forma, pode-se considerar que o óleo de tucumã apresenta características nutricionais desejáveis para consumo como azeite, pois além de ser composto predominantemente por ácido oleico, apresenta alto teor de compostos bioativos com potencial pró-vitamínico.

5.4.6 Estabilidade térmica (TGA)

A estabilidade térmica é um método analítico que relaciona a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. O aumento contínuo da temperatura causa a degradação do óleo vegetal e leva à perda de massa. Os triglicerídeos são oxidados e geram produtos voláteis detectados pelo equipamento, que registra continuamente a perda de massa. Essa é uma técnica que auxilia na avaliação de pureza de amostras, e no caso de óleos vegetais, detecta a presença de água, solventes, ácidos graxos livres e compostos de degradação (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Na Figura 41, tem-se a curva de estabilidade térmica da amostra de óleo ácido de tucumã. Pode-se observar uma pequena perda de 5,8% em massa a partir de 200 °C, que corresponde provavelmente à degradação de AGLs. E uma perda de massa de 93,1% verificada entre 300 °C e 490 °C, relacionada aos triglicerídeos.

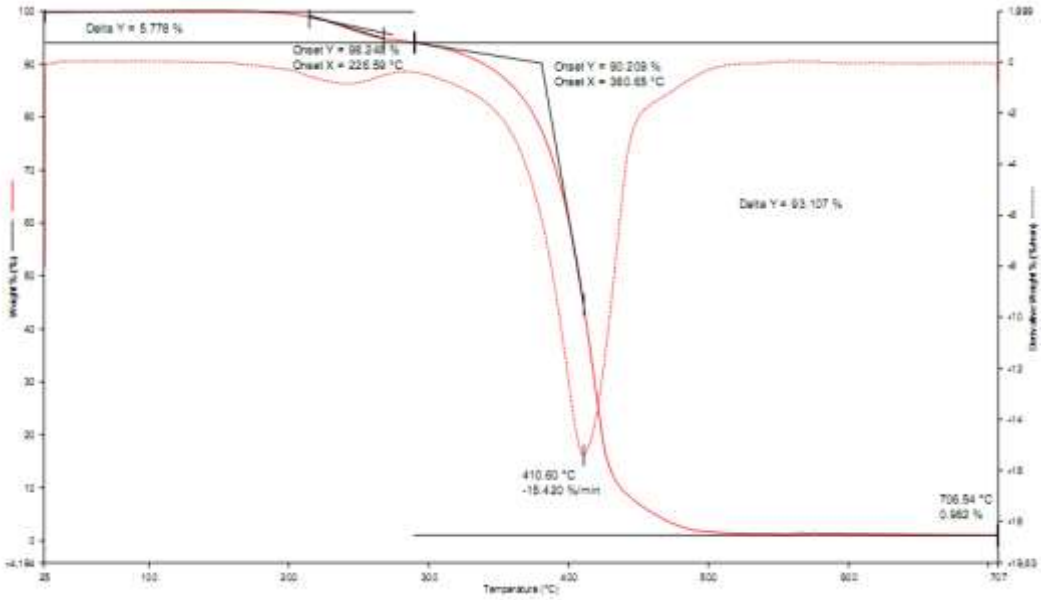


Figura 41. Curva de estabilidade térmica do óleo ácido de tucumã.

Ao observar a curva do óleo de tucumã desacidificado (Figura 42), nota-se que não há perda de massa por volta de 200 °C, referente aos AGLs. A perda de massa de 99%, entre 300 °C e 490 °C, foi predominantemente de triglicerídeos, o que confirma a redução no teor de AGLs no óleo desacidificado com etanol 94 °C.

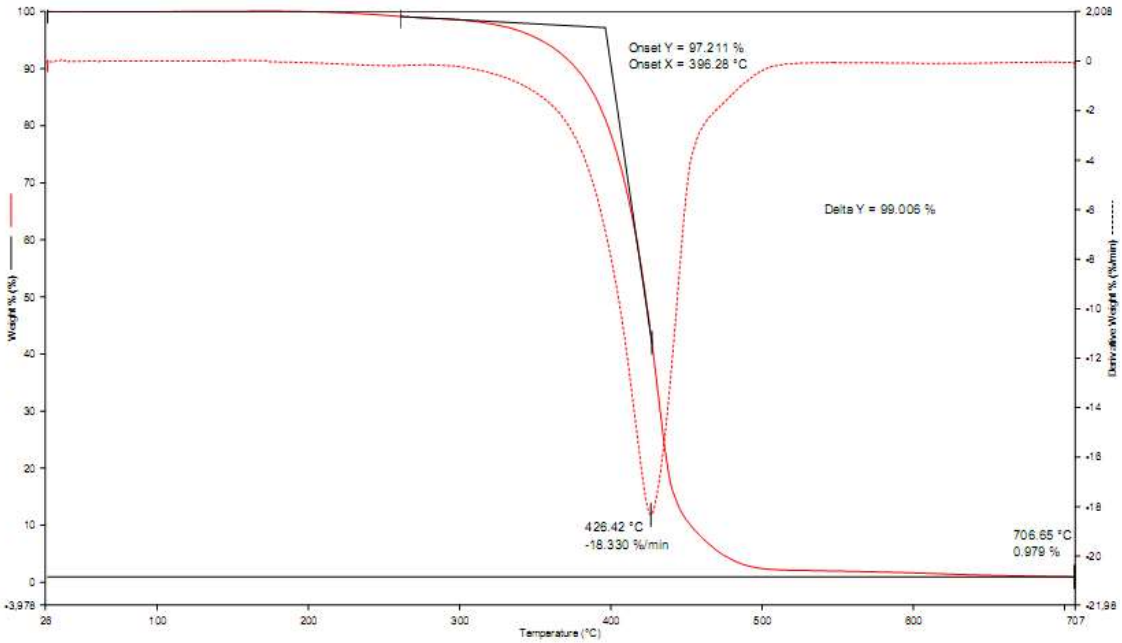


Figura 42. Curva de estabilidade térmica do óleo de tucumã desacidificado (rafinado 2).

Pardauil et al. (2016) realizaram a análise de estabilidade térmica do óleo de polpa de tucumã extraído com hexano , o qual apresentou acidez de 3,80 mg KOH/g, igual à encontrada neste trabalho (3,8 ± 0,06 mg KOH/g), e também observaram uma única perda de massa a partir de 322 °C, atribuída à decomposição dos triglicerídeos da amostra.

Nas Figuras 43 e 44, têm-se as curvas das amostras de concentrados de AGLs do primeiro e segundo estágios da desacidificação. Em ambas podem ser observadas perdas de massa expressiva, em torno de 30%, entre 150 e 280 °C, relativas aos altos teores de AGLs, monoglicerídeos e diglicerídeos e cerca de 60%, entre 300 °C e 490 °C, correspondente aos triglicerídeos.

Estes resultados mostram a importância da remoção do AGL para melhorar a estabilidade dos óleos vegetais.

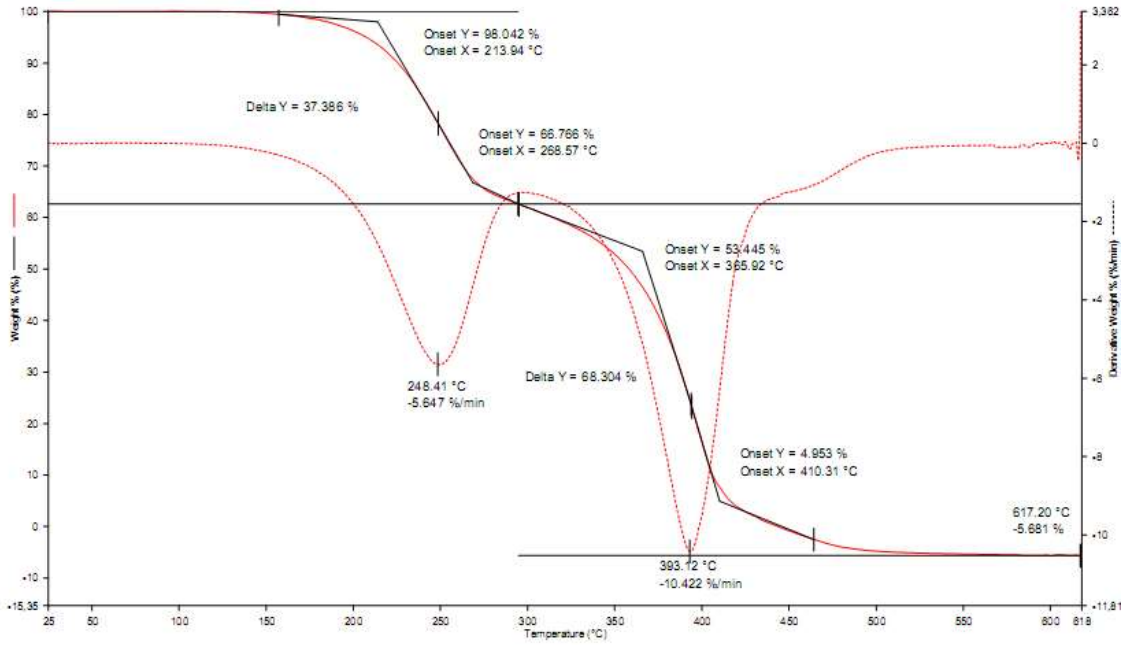


Figura 43. Curva de estabilidade térmica do concentrado de AGLs 1.

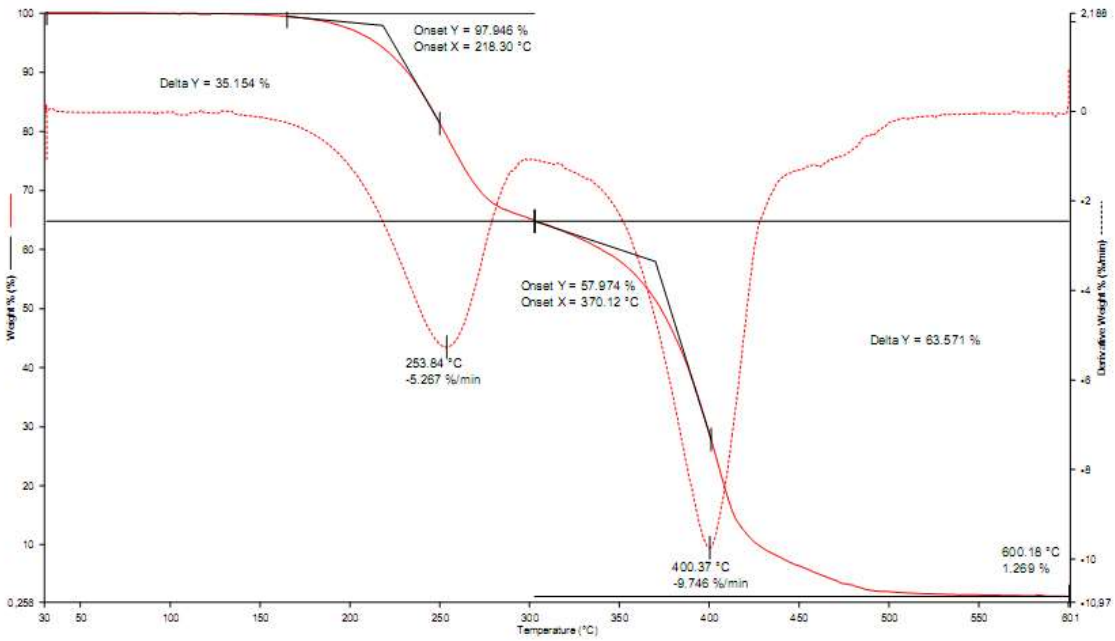


Figura 44. Curva de estabilidade térmica do concentrado de AGLs 2.

5.4.7 Temperaturas de fusão e cristalização

Óleos e gorduras são misturas de compostos e, portanto, não apresentam um ponto de fusão e cristalização definidos, mas sim uma faixa em que passam do estado sólido para o líquido e vice-versa. Os intervalos de fusão e cristalização de amostras complexas como óleos vegetais são determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (O'BRIEN, 2004).

Na análise de DSC, eventos endotérmicos apresentam variação positiva de entalpia ($\Delta H>0$) e eventos exotérmicos têm variação de entalpia negativa ($\Delta H<0$). E o calor de fusão é determinado pela área dos picos (IONASHIRO, 2005). As Figuras 45, 46 e 47 mostram as curvas de temperaturas de fusão e cristalização em DSC das amostras de óleo de tucumã ácido, desacidificado e do concentrado 1, respectivamente. Não foi realizada a análise do concentrado 2, pois apresentou a mesma composição em AGLs do concentrado 1.

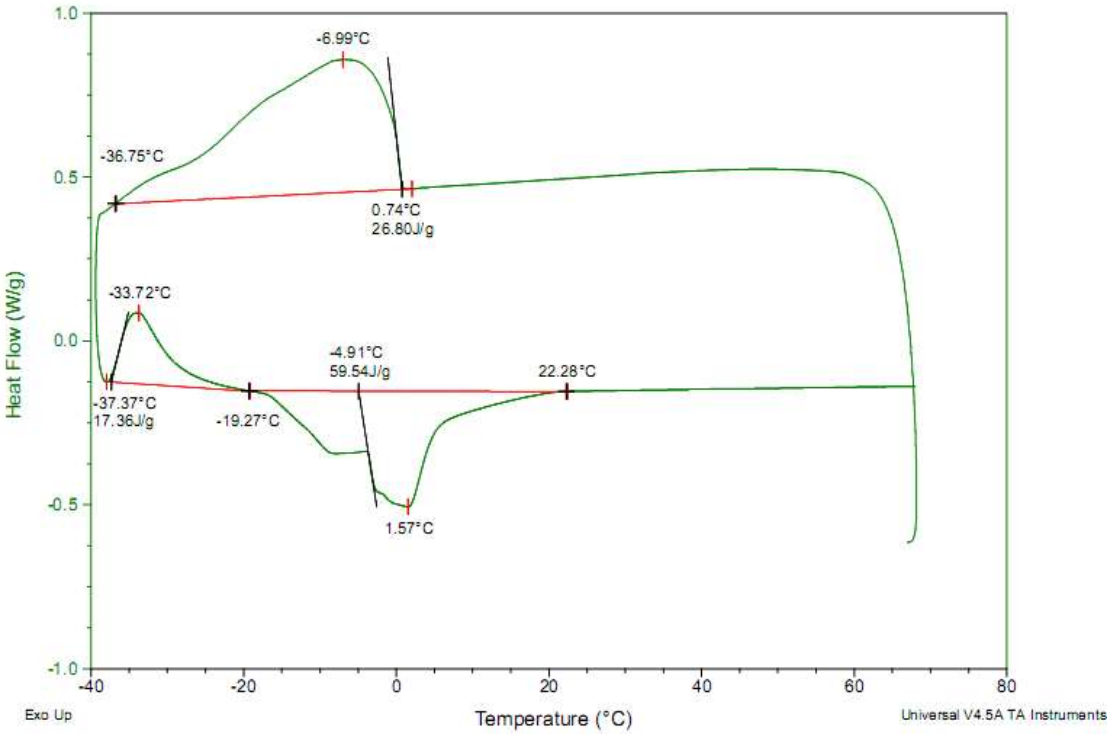


Figura 45. Temperaturas de fusão e cristalização do óleo ácido de tucumã.

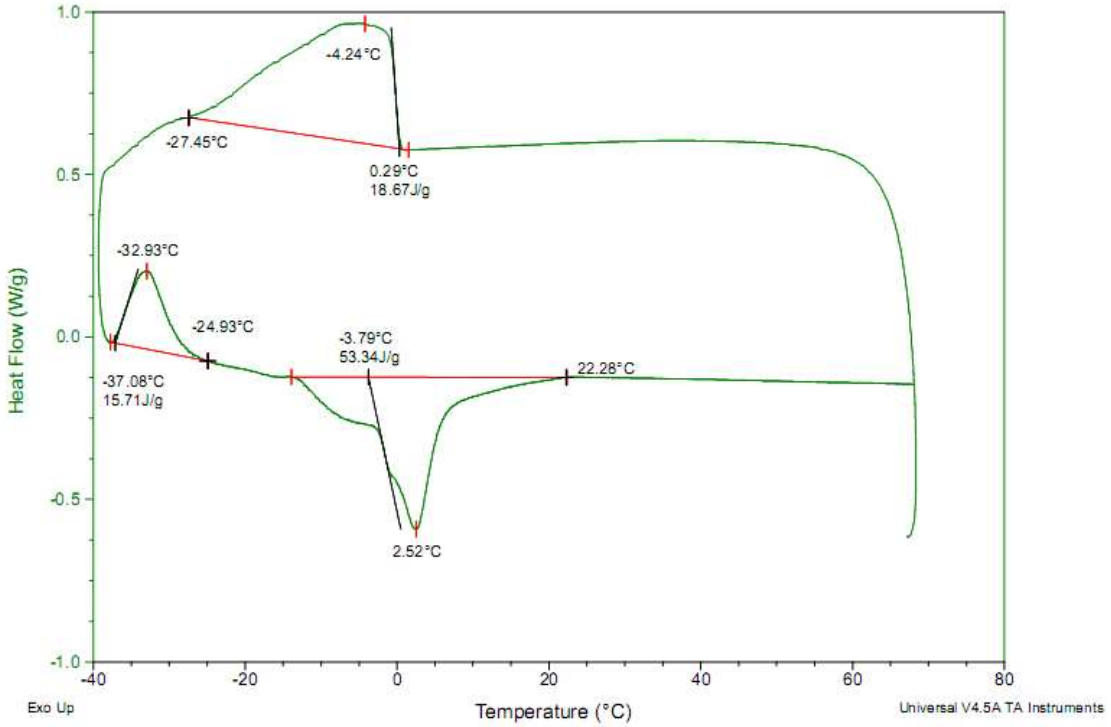


Figura 46. Temperaturas de fusão e cristalização do óleo de tucumã desacidificado (rafinado 2).

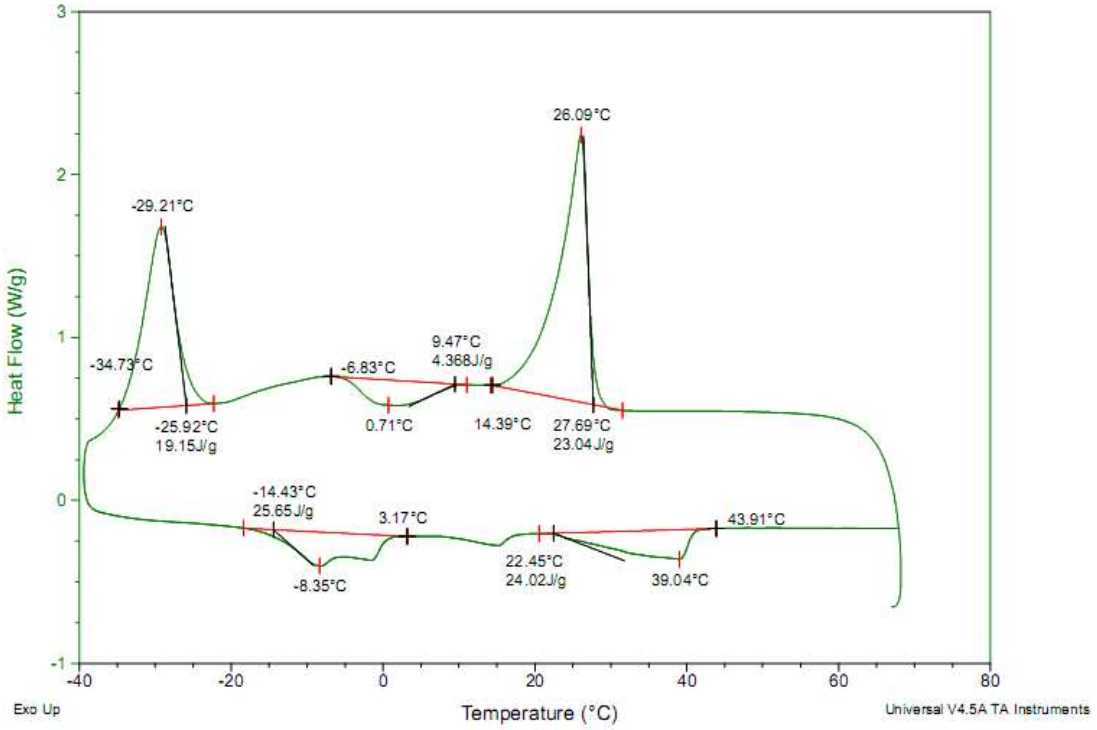


Figura 47. Temperaturas de fusão e cristalização do concentrado 1 de AGLs da desacidificação do óleo de tucumã.

Os valores das faixas de temperaturas de fusão, inicial (Ti) e final (Tf), e entalpias do óleo ácido, desacidificado e do concentrado de AGLs 1 são apresentados nas Tabelas 19 e 20. Desta forma, para a comparação entre as amostras, utilizou-se como parâmetro a temperatura do pico de fusão e cristalização (Tp). O efeito endotérmico dos processos de fusão é caracterizado por porções da curva abaixo da linha de base. E o efeito exotérmico representado por um pico acima da linha de base.

Nas curvas referentes ao aquecimento, os óleos ácido e desacidificado apresentaram um efeito exotérmico referente à cristalização seguida da fusão da fase sólida formada. A amostra de concentrado de AGLs 1 apresentou dois picos de fusão abaixo da linha de base, o primeiro pico a -8,35 °C relacionado à fusão dos AGLS insaturados, que apresentam menor ponto de fusão, e o segundo pico em 39 °C, referente aos AGLs saturados de ponto de fusão elevado. No óleo da polpa de tucumã os ácidos graxos majoritários são o oleico e o palmítico, cujos pontos de fusão são 17 °C e 62,9 °C, respectivamente (GUNSTONE, 2002).

Na análise do óleo da polpa de tucumã em DSC efetuada por Pardauil et al. (2016), foi obtida uma curva de fusão endotérmica com temperatura máxima de transição de 15,3 °C. No presente trabalho, as temperaturas de transição do óleo ácido e desacidificado foram menores (1,57 e 2,52 °C, respectivamente). A diferença nos resultados pode ser explicada pela presença de formas polimórficas dos triglicerídeos no processo de cristalização das amostras. As cadeias de triglicerídeos de óleos vegetais apresentam polimorfismo, principalmente, nas formas α, β e β', as quais possuem diferentes pontos de fusão (Sato e Ueno, 2011).

Tabela 19. Temperaturas e entalpias das curvas de fusão determinados por calorimetria (DSC) dos óleos de tucumã.

	1 º Pico – Temperatura (°C)				2 º Pico – Temperatura (°C)			
	T_0	T_P	T_f	ΔH (Jg^{-1})	T_0	T_P	T_f	ΔH (Jg^{-1})
Óleo ácido	-37,37	-33,72	-19,27	-17,36	-4,91	1,57	22,8	59,54
Óleo desacidificado	-37,08	-32,93	-24,93	-15,71	-3,79	2,52	22,28	53,34
Concentrado 1	-14,43	-8,35	3,17	25,65	22,45	39,04	43,91	24,02

Tabela 20. Temperaturas e entalpias das curvas de cristalização determinados por calorimetria (DSC) dos óleos de tucumã.

	1 º Pico Temperatura (°C)				2 º Pico Temperatura (°C)				3º Pico Temperatura (°C)			
	T_0	T_P	T_f	ΔH (Jg^{-1})	T_0	T_P	T_f	ΔH (Jg^{-1})	T_0	T_P	T_f	ΔH (Jg^{-1})
Óleo ácido	0,74	-6,99	-36,75	-26,80								
Óleo desacidificado	0,29	-4,24	-27,45	-18,67								
Concentrado 1	27,69	26,09	14,39	-23,04	9,47	0,71	-6,83	4,37	-25,92	-29,21	-34,73	-19,15

Nas curvas de resfriamento os óleos apresentaram apenas o fenômeno exotérmico de cristalização. O concentrado de AGLs apresentou dois picos exotérmicos e entre eles um endotérmico. Na temperatura máxima de transição, a 26 °C, ocorreu a cristalização dos AGLs saturados, palmítico e esteárico, que somam aproximadamente 27% da composição de AGLs do concentrado. Em 0,71 °C os cristais mais instáveis fundiram e a -29,21°C os AGLS insaturados cristalizaram, principalmente o ácido oleico, que corresponde a 73% da composição de AGLs do concentrado e do óleo de tucumã.

5.4.8 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa analisada em Equipamento Rancimat está relacionada à resistência do óleo a oxidação. Na Figura 48-B, pode-se observar que após a análise houve total degradação dos carotenoides do óleo de tucumã.

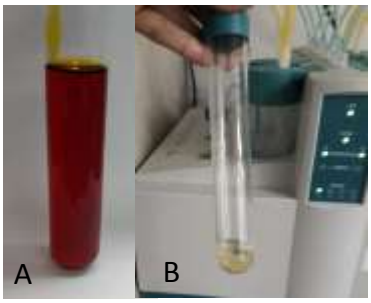


Figura 48. Óleo de tucumã desacidificado (A); óleo de tucumã oxidado após análise em Rancimat (B).

O tempo de indução é o período necessário para atingir o ponto de inflexão na curva de condutividade versus tempo, como nas Figuras 49 e 50 das amostras de óleo ácido e desacidificado de tucumã.

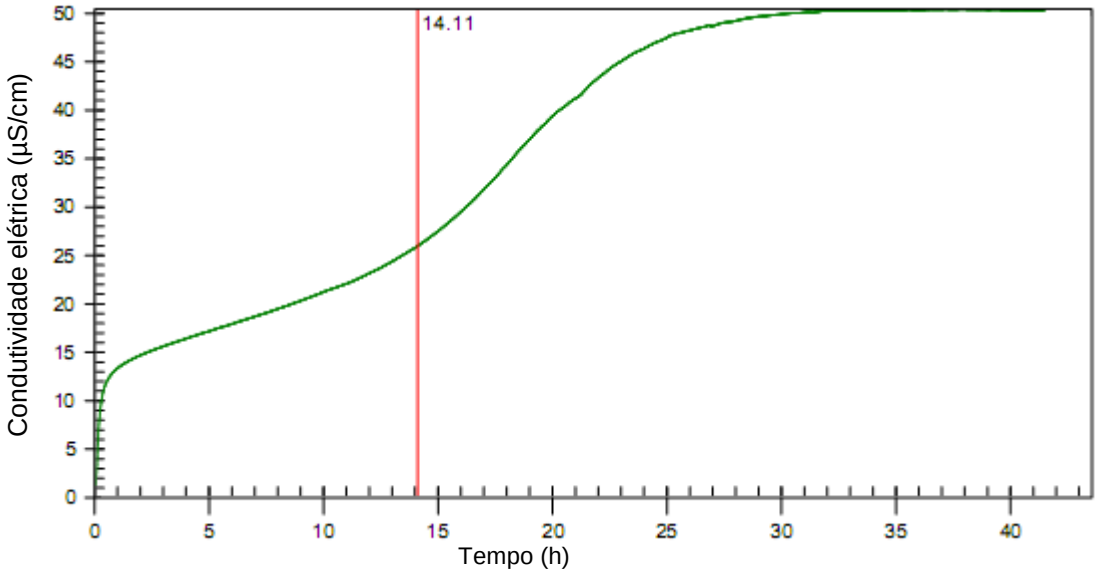


Figura 49. Período de indução em Rancimat para o óleo de tucumã ácido.

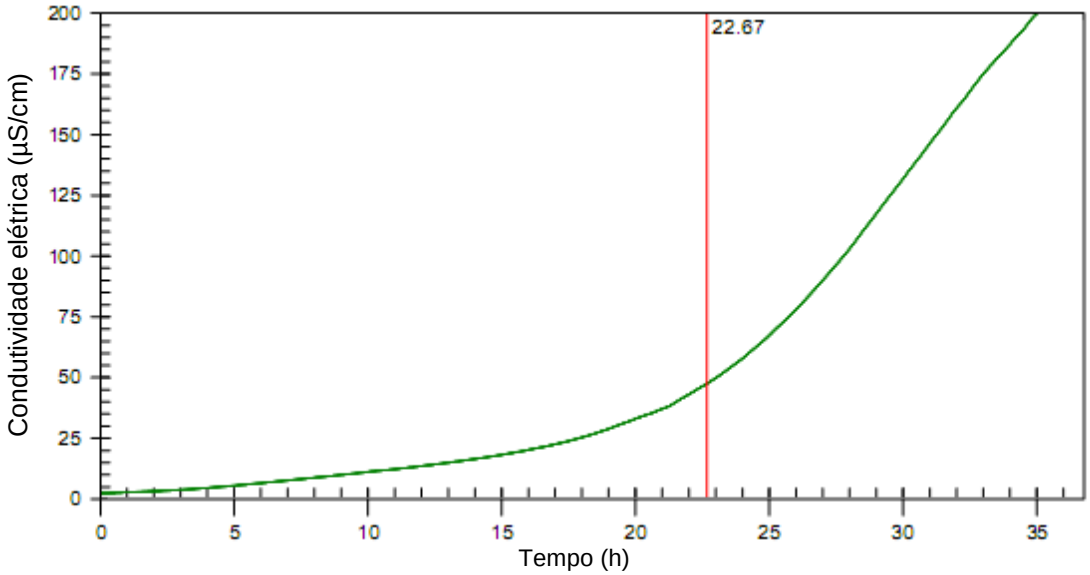


Figura 50. Período de indução em Rancimat para óleo de tucumã desacidificado.

Na análise a 80 °C, o óleo de tucumã desacidificado apresentou tempo de indução significativamente maior que o óleo ácido, cerca de 23 h e 14 h (Tabela 21), respectivamente. O aumento no tempo de oxidação do óleo desacidificado era esperado e pode ser explicado pela remoção de AGLs pelo processo de desacidificação. Os AGLs aceleram as reações de auto-oxidação do óleo que geram compostos de degradação secundários voláteis, os quais são transferidos para a água aumentando sua condutividade durante a análise.

O tempo de indução do óleo de tucumã desacidificado foi superior ao do óleo comercial de soja (13 h) e ao blend de óleo de romã e soja (11,4 h), obtido por Silva-James, Nogueira e Freitas (2018) nas mesmas condições experimentais. O óleo de tucumã apresentou tempo de indução superior ao dos óleos citados por ser majoritariamente composto por ácido oleico (C18:1), mais resistente à oxidação que os ácidos graxos poli-insaturados, C18:2 e C:18:3, predominantes nos óleos de soja e romã, que são 10 e 20 vezes mais susceptíveis à oxidação (BEARE-ROGERS,1995).

O tempo de indução do óleo de tucumã também foi semelhante ao de óleos de semente de uva de diferentes variedades analisadas por Lutterodt et al. (2011), que apesar de serem compostos por aproximadamente 70% de ácido linoleico (C18:2) apresentam substâncias com elevada atividade antioxidante capazes de proteger o óleo da oxidação, como o α-tocoferol (vitamina E).

Tabela 21. Tempo de indução do óleo de tucumã e de outros óleos vegetais a 80 °C.

Óleo	Tempo de indução (h)
Tucumã ácido	13,8 ± 0,5
Tucumã desacidificado	22,5 ± 0,2
Soja prensado[a]	13,2 ± 0,4
Romã + soja[a]	11,4
Semente de uva[b]	19,7 – 23,4

[a]Silva-James, Nogueira e Freitas (2018); [b]Lutterodt et al. (2011)

5.5 Microencapsulamento do óleo desacidificado em spray *dryer*

Os parâmetros do processo de microencapsulamento do óleo de tucumã selecionados com base na literatura resultaram em micropartículas de coloração amarela, semelhante à da emulsão de alimentação, conforme mostrado na Figura 51, demonstrando que os carotenoides não oxidaram e nem perderam sua pigmentação uma vez que a temperatura de saída do ar, e consequentemente do núcleo das micropartículas, foi inferior à temperatura de entrada do ar na câmara de secagem (73 e 140°C, respectivamente).

Figura 51. Micropartículas do óleo de tucumã encapsulado.

5.5.1 Umidade das micropartículas

A umidade do produto final é influenciada pela temperatura de entrada e saída do ar, diâmetro do bico atomizador e vazão de entrada do ar. As micropartículas de umidade elevada tendem a ficar aglomeradas e têm sua estabilidade comprometida, uma vez que a umidade promove reações de oxidação hidrolítica no óleo, reduzindo o tempo de prateleira das micropartículas. Por outro lado, produtos finais muito desidratados podem apresentar micropartículas quebradiças que levam à exposição do óleo e consequente degradação (GHARSALLAOUI, 2007).

As micropartículas apresentaram umidade de 4,4 ± 0,7%. Sabe-se que quanto maior a temperatura de entrada, menor a umidade final do produto. No microencapsulamento do blend de óleos de soja e romã, Silva-James, Nogueira e Freitas (2018) obtiveram micropartículas com umidade de 4,72% na temperatura de entrada de 140 °C, de modo que o processo resultou em um aumento de 42% na estabilidade oxidativa do material comparado ao blend de óleo não encapsulado.

5.5.2 Eficiência de encapsulamento

O alto teor de óleo na superfície influencia a qualidade das micropartículas reduzindo a estabilidade oxidativa do produto. Nesse caso, o material também apresenta maior molhabilidade e menor fluidez, características importantes para definir a aplicação das micropartículas (OLIVEIRA et al., 2010; CARNEIRO et al., 2013; REINECCIUS e YAN, 2016).

No microencapsulamento do óleo de tucumã com maltodextrina e Capsul® a eficiência de encapsulamento foi de 99%, resultado superior ao obtido por James (2008) para o blend de óleos de soja e romã nas temperaturas de secagem de 130 °C e 140 °C, de 95% e 79%, respectivamente; e próximo ao obtido por Ferreira (2015), de 98%, no microencapsulamento de óleo de palma com 80% de goma arábica e 20% de soro de leite na temperatura de secagem de 180 °C. De acordo com a literatura, o tipo e a proporção de materiais de parede utilizados e a alta estabilidade da emulsão promovem a maior retenção de óleo no interior das micropartículas (LIU et al., 2001; SOOTTITANTAWAT et al., 2005; JAFARI et al., 2008).

Portanto, nas condições de operação, os materiais de parede usados e a estabilidade da emulsão resultaram na elevada eficiência de microencapsulamento do óleo de tucumã e reduzida quantidade de óleo superficial, que possivelmente não impactará negativamente na estabilidade oxidativa das micropartículas.

5.5.3 Morfologia das micropartículas

A faixa de distribuição de tamanho das micropartículas de óleo de tucumã foi de 1,8 a 16,9 µm e o diâmetro médio de 8,1 µm, próximo ao diâmetro de 8,7 µm das micropartículas do blend de óleo de soja e romã obtido por Silva-James, Nogueira e Freitas (2018), nas mesmas condições de secagem, porém com menor faixa de distribuição de tamanho (2,5-10 µm). Na Figura 52 são mostradas as micrografias das micropartículas em aumentos de 500x a 9.000x, nas quais é possível observar partículas com formatos arredondados, com diversas cavidades, mas sem rupturas, características importantes para a preservação do óleo. As cavidades foram formadas durante a secagem, uma vez que a emulsão foi pulverizada na câmara a uma temperatura elevada, o que promoveu a evaporação da água quase instantaneamente devido à alta superfície de contato das partículas com o ar quente.

As micropartículas não apresentaram alta agregação, como se pode observar na primeira e segunda micrografias com aumento de 500x e 1.000x,

respectivamente, sendo a distribuição uniforme. Esta característica está relacionada com a reduzida umidade final do produto que contribui para a preservação do óleo e seus compostos bioativos. Assim como foi relatado por Carneiro et al. (2013) e Silva, Nogueira e Freitas (2015), em que micropartículas menos aglomeradas e de menor umidade apresentaram maior estabilidade oxidativa.

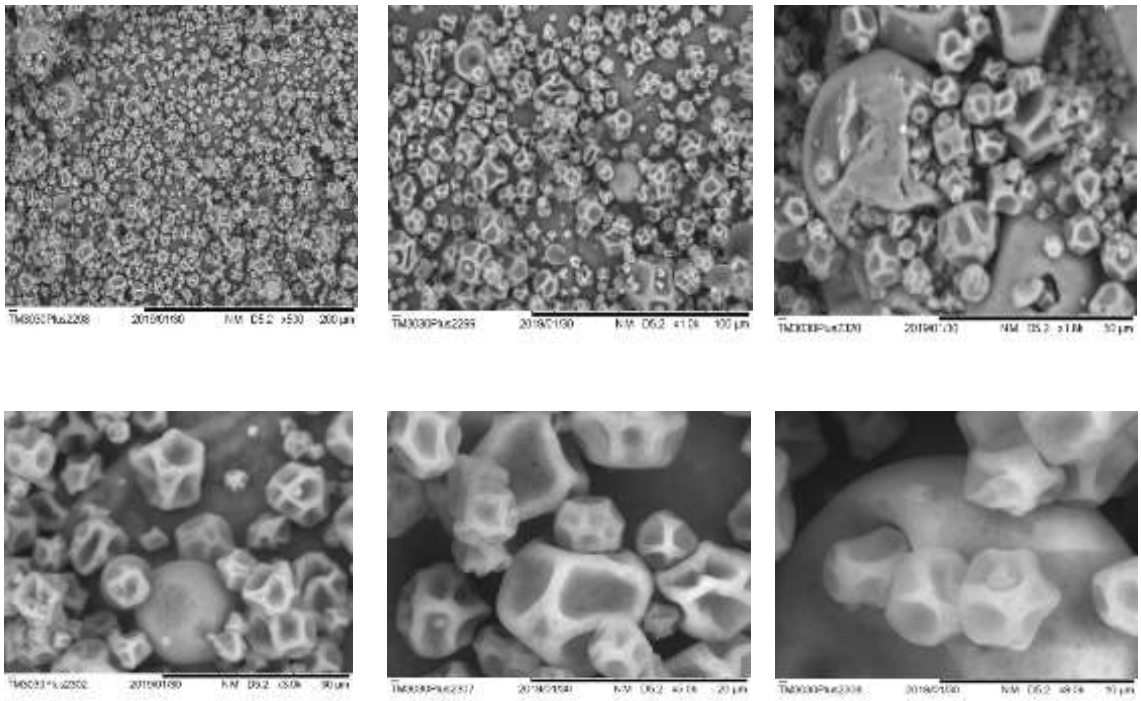


Figura 52. Micrografias das micropartículas do óleo de polpa de tucumã em diferentes aumentos.

5.6 Sugestões de aplicações do óleo de tucumã e das frações do processo

Os óleos vegetais são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos e cosméticos. Desta forma, suas propriedades físico-químicas e nutricionais influenciam diretamente na escolha da aplicação.

Na Tabela 22 são mostrados os dados da caracterização dos óleos de tucumã ácido e desacidificado. Como discutido anteriormente, em relação às análises de qualidade do óleo houve uma melhora significativa, pois os índices

de acidez e peróxido foram reduzidos, a estabilidade oxidativa do óleo desacidificado aumentou, e ao comparar com dados da literatura, o seu perfil de ácidos graxos não foi modificado (Tabela 23). Além disso, o óleo possui propriedades nutricionais e compostos bioativos importantes para proteção contra a oxidação.

Tabela 22. Análises físico-químicas no óleo de polpa de tucumã.

	Óleo ácido	**Óleo desacidificado**	**Ferreira et al. (2008)[a]**	**Santos et al. (2013)[b]**	**Pardauil et al. (2016)[c]**
Índice de acidez (mg KOH/g)	17,65 ± 0,67	3,81 ± 0,06	5,47	3,8	3,8
Índice de peróxido (meq/kg)	11,53 ± 0,10	6,02 ± 0,46	2,99	6,8	10,52
Índice de Refração	1,4605 ± 0,0061	1,4423 ± 0,0359	1,4651	-	-
Índice de iodo (% iodo absorvido)	76,24	74,96	-	-	-
Ponto de fusão (°C)	1,57	2,52	-	-	15,3
Tempo de indução (h)	13,8 ± 0,5 h	22,5 ± 0,2 h	-	-	-
Matéria insaponificável(%)	0,47 ± 0,09	0,36 ± 0,03	-	1,8	-
Carotenoides total (µg/g)	778,20 ± 6,36	509,36 ± 16,01	-	-	-

[a]Extração do óleo por prensagem a temperatura ambiente.
[b]Extração do óleo em Soxhlet com dietil éter.
[c]Extração do óleo em Soxhlet com hexano.

Tabela 23. Composição de ácidos graxos (%) do óleo de polpa de tucumã.

Ácidos graxos	Óleo ácido	Óleo desacidificado	Ferreira et al. (2008)[1]	Santos et al. (2013)[2]	Pardauil et al. (2016)[3]
C16:0	22,2	21,7	22,9 ± 1,34	23,4 ± 0,2	25
C18:0	4,8	5,0	2,95 ± 0,05	2,6 ± 0,1	3
C18:1 (n-9)	63,9	65,3	67,62 ± 1,22	64,7 ± 1,0	63
C18:1 (n-7)[a]	0,8	0,9	-	-	-
C18:2 (n-6)	3,4	2,6	1,15 ± 0,01	4,1 ± 0,2	2
C18:2 (n-9)[b]	1,6	1,6	-	-	-
C18:3 (n-3)	3,3	2,9	-	2,0 ± 0,2	4
Saturados	**27,0**	**26,7**	**29,28**	**26,0**	**28**
Insaturados	**73,0**	**73,3**	**68,77**	**70,8**	**69**

[a]Isômero do C18:1 (ácido *cis*-vaccenico).
[b]Isômero do C18:2 (ácido 9,15-octadecadienoico).

5.6.1 Aplicação em alimentos

As características de qualidade do óleo de tucumã desacidificado como a alta estabilidade oxidativa, baixo ponto de fusão e suas propriedades nutricionais favorecem sua utilização, por exemplo, na forma de azeite. O óleo de polpa de tucumã é composto predominantemente por ácido oleico (Tabela 23), ácido graxo de cadeia longa com 18 carbonos, uma instauração e de ampla distribuição na natureza, presente em diversos óleos e gorduras.

O ácido oleico também é conhecido como ômega 9. Estudos indicam que uma dieta rica em ácidos graxos monoinsaturados, como o oleico, reduz níveis de colesterol total, de triglicerídeos e LDL-colesterol (TURATTI et al., 2002). Além disso, tem ação na redução dos níveis de fibrinogênio do plasma, o qual está relacionado ao desenvolvimento de lesões das artérias e prognóstico de doenças coronarianas (REBOLLO et al., 1998).

O óleo de tucumã também é uma boa fonte de carotenoides, os quais são transformados em vitamina A (retinol) no organismo humano. Ao

considerar a razão de conversão de 6 µg de β-caroteno para 1 µg de retinol (RE) e um teor médio de β-caroteno de 46% dos carotenoides totais, a ingestão de cerca de 15 g do óleo de tucumã seria capaz de suprir 100% da necessidade diária de vitamina A de um adulto, sendo a recomendação diária de 600 µg RE de acordo com a RDC 269 da ANVISA (BRASIL, 2005). Desse modo, uma possível aplicação para o óleo seria o seu encapsulamento em gel para ingestão direta, assim como se faz com os óleos de peixe e prímula.

Adicionalmente, o óleo desacidificado poderá ser submetido a processos, como o fracionamento a frio, para a obtenção de gorduras técnicas (shortenings), isentas de ácidos graxos *trans*, permitindo sua aplicação no preparo de emulsões e cremes vegetais, em produtos de panificação e confeitaria. Gorduras técnicas apresentam ponto de fusão próximo à temperatura do corpo humano o que favorece a palatabilidade, facilita a incorporação de ar, garante o desenvolvimento de textura e volume desejáveis no produto final (PRZYBYLSKI e McDONALD, 1995).

Os concentrados de AGLs, mono e diglicerídeos e carotenoides, obtidos neste trabalho, apresentaram diferenças no ponto de fusão dos AGLs saturados e insaturados, o que facilitará a separação dos mesmos por cristalização fracionada, tornando possível a aplicação na formulação de aditivos alimentares. Um exemplo são os emulsificantes, que geralmente são produzidos a partir de óleos e gorduras parcialmente hidrogenados. Os emulsificantes de grau alimentício mais utilizados são ésteres com caráter anfifílico, em que a parte hidrofílica é composta por um grupo hidroxil ou carboxil e a parte hidrofóbica da molécula por ácidos graxos, como o palmítico, o esteárico, o oleico, o linoleico ou uma mistura desses ácidos, os quais interferem diretamente no ponto de fusão e plasticidade do emulsificante produzido.

Os emulsificantes apresentam diversas funcionalidades na indústria de alimentos, tais como a aeração da massa e manutenção da umidade em pães e bolos; controle da viscosidade em dispersões de partículas sólidas em uma fase contínua de óleo/gordura e água em produtos como chocolates, manteigas e margarinas; a estabilização de emulsões e espumas; além de interferir na velocidade de formação e estrutura de cristais de gordura na fabricação de

sorvetes, o que está relacionado com a maciez e boas características de derretimento do produto (SANTOS, MING e GOLÇALVES, 2014).

5.6.2 Aplicação em cosméticos

Nos últimos anos houve um aumento da demanda por produtos elaborados a partir de ativos naturais. De modo que avanços em pesquisa têm favorecido o desenvolvimento de cosméticos naturais derivados da biodiversidade brasileira. Os óleos amazônicos são um exemplo de matéria-prima natural que vem sendo amplamente empregada como base emoliente na formulação desses produtos (MIGUEL, 2011).

Os óleos vegetais atuam formando uma barreira na pele que previne e reduz a perda de água, mantendo a hidratação. Os ácidos graxos livres, como o oleico, apresentam propriedades emolientes que permitem sua aplicação em bases de sabões e sabonetes, em cremes e emulsões cosméticas para recompor a oleosidade em peles ressecadas, uma vez que têm a capacidade de penetrar em camadas mais internas da pele aumentando a permeabilidade e penetração do produto (REDA, 2004).

Por outro lado, os compostos bioativos, como carotenoides, fenólicos e tocoferóis com ação antioxidante, podem interferir em processos fisiológicos, na recuperação de processos inflamatórios e cicatrização cutânea. Logo, a elaboração de blends de óleo de tucumã e óleos com menor teor de compostos bioativos também são uma possibilidade na área de cosméticos (LIN, ZHONG e SANTIAGO, 2018).

O microencapsulamento do óleo de tucumã evita sua oxidação e a perda de cor dos carotenoides; possibilita a dispersão das micropartículas de óleo em água; e a liberação controlada do óleo, facilitando sua aplicação na formulação de emulsões para cosméticos (AZEREDO, 2005; PEREIRA et al., 2018).

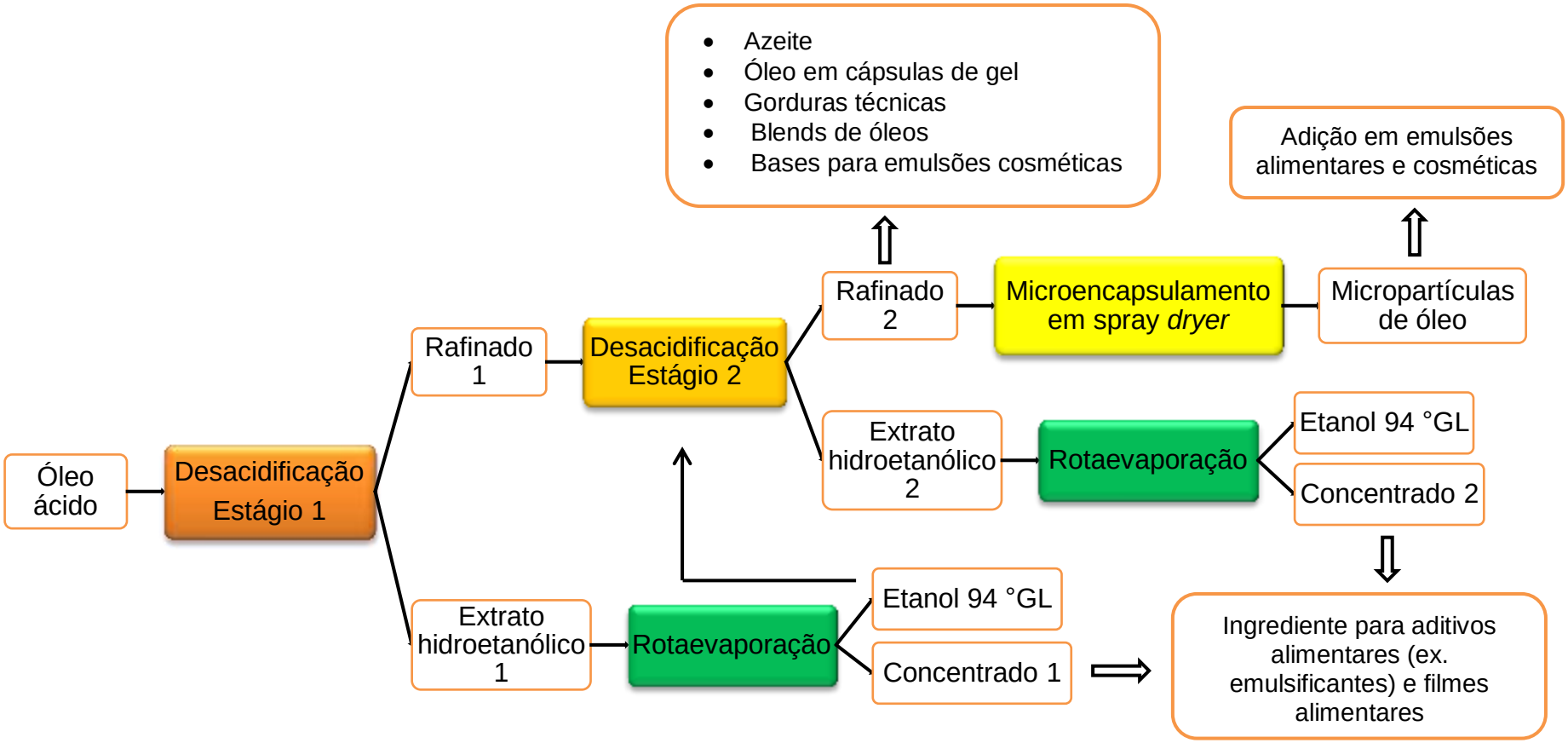


Figura 53. Diagrama global com as possíveis aplicações das frações obtidas a partir do óleo da polpa de tucumã.

6. CONCLUSÕES

- Na desacidificação do óleo da polpa de tucumã com etanol 94 ºGL, os parâmetros de processo como tempo de agitação de 10 minutos; tempo de equilíbrio de fases de 1 hora e 30 minutos nos estágios 1 e 2, respectivamente, à temperatura ambiente, resultaram na redução da acidez em cerca de 90% e em índices de acidez e peróxido de acordo com o requerido pela legislação brasileira para óleos vegetais direcionados ao consumo humano;
- Ao utilizar os parâmetros definidos no estudo cinético de desacidificação do óleo de tucumã com solução etanólica, a perda de óleo foi de 4% e as perdas de matéria insaponificável e carotenoides no óleo desacidificado foram de 24% e 35%, respectivamente;
- A extração líquido-líquido dos AGLS aumentou a estabilidade oxidativa do óleo de tucumã em cerca de 65% sem alterar a composição em ácidos graxos e o índice de iodo;
- Foi possível recuperar e reutilizar 80% da solução etanólica no processo e obter um concentrado de ácidos graxos livres rico em carotenoides com potencial para aplicação industrial.
- Os parâmetros usados no microencapsulamento do óleo de tucumã desacidificado em spray dryer resultaram em uma eficiência de encapsulamento de 99%, que juntamente com a baixa umidade das micropartículas e sua análise morfológica, indicaram que as micropartículas possuem qualidade adequada para a preservação do óleo e de seu aroma.

7. SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Recuperação dos AGLs por cristalização (centrifugação a frio);
- Identificação do glicerol no concentrado de AGLs do extrato hidroetanólico;
- Separação dos carotenoides e AGLs do concentrado obtido do extrato hidroetanólico;
- Otimização dos parâmetros de microencapsulamento para o óleo de tucumã e caracterização físico-química das micropartículas;
- Formulação de produtos a partir do óleo de tucumã desacidificado e das micropartículas obtidas em spray *dryer*.

8. REFERÊCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDO, M. T. V. N., VALERI, S. V. e MARTINS, A. L. M. Sistemas agroflorestais e agricultura familiar: uma pareceria interessante. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária.** São Paulo, p.50-59, 2008.

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=palestras&area=MS05OTktMg==&estudo=1935 Mercado_de_Oleos_Vegetais:_conjuntura_e_perspectivas> Acesso em: 05 jan. 2019.

ABRAMOVAY, Ricardo. A Amazônia precisa de uma economia do conhecimento da natureza. Disponível em: <https://www.oamanhaehoje.com.br/assets/pdf/Relatorio_a_Amaz%C3%B4nia_precisa_de_uma_economia.pdf> Acesso em: 07 jan. 2019.

ABRAPALMA (Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma) – Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/> Acesso em: 07 jan. 2019.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists` Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS,1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA: A.O.C.S., 2004 (A.O.C.S. Official Method Ce 1a-13: Fatty acid composition by gas chromatography).

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S.1995. [A.O.C.S. Recommended Practice Cd 1c-85].

AMERICAN OIL CHEMISTS'SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S.,1990. [A.O.C.S. Official method Cc 7-25].

ANTONIASSI, Rosemar; ESTEVE, Walter; MEIRELLES, Antonio José de Almeida. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. **Journal Of American Oil Chemists'**

Society. p. 1411-1415. jun. 1998.

ARAGÃO, Anaiza Bittencourt de. **Caracterização Bioquímica e Centesimal das Espécies *Astrocaryum vulgare* Mart. (tucumã), *Endopleura uchi* (Huber) e *Cuatrec.* (uxi) Nativas da Região Amazônica.** 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2013.

ARSHADY, R.. Microcapsules for food. **Journal Of Microencapsulation**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.413-435, jan. 1993. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.3109/02652049309015320.

ASTORG, Pierre. Food carotenoids and cancer prevention: An overview of current research. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 8, n. 12, p.406-413, dez. 1997. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244(97)01092-3.

AZEREDO, Henrique Monteiro Cordeiro. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos**. Alimentos e Nutrição**, Vol. 16, n. 1, 2005, pp. 89–97.

AZEVEDO, M. Tucumã está em falta e tem aumento superior a 100% em Manaus. Em Tempo, Manaus, 08 jun. 2016. Disponível em: <https://bit.ly/2FmYMfl>. Acesso em: 16 jul. 2018.

BALDISSERA, Matheus D. et al.. “Treatment with Tucumã Oil (*Astrocaryum Vulgare*) for Diabetic Mice Prevents Changes in Seric Enzymes of the Purinergic System: Improvement of Immune System.” **Biomedicine and Pharmacotherapy**, 94, p. 374–79, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2017.07.113.

BARROSO, Ana Karina Mauro et al. Oxidative stability and sensory evaluation of microencapsulated flaxseed oil. **Journal Of Microencapsulation**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.193-201, 20 ago. 2013. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.3109/02652048.2013.824514.

BAE, E. K.; LEE, S. J.. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal Of Microencapsulation**, [s.l.], v. 25, n. 8, p.549-560, 20 out. 2008. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/02652040802075682.

BEARE-ROGERS, J. Food Fats and Fatty Acids in Human Nutrition. In: PRZYBYLSKI, R.;MCDONALD, B. E. (Eds.). **Development and Processing of Vegetable Oils for Human Nutrition**. Winnipeg, Canada: AOCS Press, 1995.

BELA VIDA NATURAL. Óleo de polpa de tucumã e manteiga de tucumã. Disponível em: <https://bit.ly/2CeOav6; https://bit.ly/2Fp8iyt> Acesso em: 16 jul. 2018.

BELITZ, H-D. GROSCH, W. **Quimica de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Ed. Acribia S. A., 1997.

BEREAU, Didier et al. FA and unsaponifiable composition of five Amazonian palm kernel oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 80, n. 1, p.49-53, jan. 2003. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/s11746-003-0649-5.

BERNAL, Cláudia et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 5, p.849-855, set. 2002. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000500023.

BERTOQUE, Anna Karolyne Christóvão. **Obtenção da Estearina do Óleo da Polpa de Tucumã (*Astrocaryum vulgare*) com Potencial para Aplicação em Formulações Alimentícias.** 2016. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense / Campus Bom Jesus do Itabapoana, Bom Jesus do Itabapoana - RJ, 2016.

BHATTACHARYYA, A. C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Refining of high FFA rice bran oil by isoprapanol, extraction and alkali neutralization. **Oleagineux** v. 42 p. 431-433. 1987.

BHOSLE, B.m.; SUBRAMANIAN, R.. New approaches in deacidification of edible oils – a review. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 69, n. 4, p.481-494, ago. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.09.003.

BJELDANES, L. F.; SHIBAMOTO, T. **Introdução à Toxicologia de Alimentos**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, p.320, 2014.

BLOCK, Jane Mara; ARELLANO, Daniel Barrera. **Temas Selectos en Aceites e Grasas:** Volumen 1 - Procesamiento. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2009.

BONY, Emilie et al. Awara (*Astrocaryum vulgare* M.) pulp oil: Chemical characterization, and anti-inflammatory properties in a mice model of endotoxic shock and a rat model of pulmonary inflammation. **Fitoterapia**, [s.l.], v. 83, n. 1, p.33-43, jan. 2012b. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fitote.2011.09.007.

BONY, Emilie et al. Chemical Composition and Anti-inflammatory Properties of the Unsaponifiable Fraction from Awara (Astrocaryum vulgare M.) Pulp Oil in Activated J774 Macrophages and in a Mice Model of Endotoxic Shock. **Plant Foods For Human Nutrition**, [s.l.], v. 67, n. 4, p.384-392, 15 nov. 2012. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11130-012-0323-z.

BONY, E. et al. Chemical composition and anti-inflammatory activities of an unsaponifiable fraction of pulp oil from awara (*Astrocaryum vulgare M.*). **Acta Horticulturae**, [s.l.], n. 1040, p.43-48, jun. 2014. International Society for Horticultural Science (ISHS). http://dx.doi.org/10.17660/actahortic.2014.1040.4.

BORA, P. S. et al. Characterisation of the oil and protein fractions of tucuma (*Astrocaryum vulgare* Mart.) fruit pulp and seed kernel caracterización de las fracciones protéicas y lipídicas de pulpa y semillas de tucuma (*Astrocaryum vulgare* Mart.) caracterización das fracciónes protéicas e lipídicas da pulpa e semillas de tucuma (*Astrocaryumvulgare*Mart.). **Ciencia y Tecnologia Alimentaria**, [s.l.], v. 3, n. 2, p.111-116, jul. 2001. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/11358120109487654.

BRASIL, **Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3>. Acesso em: 30 nov. 2018.

BRASIL, **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em:<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html>. Acesso em: 27 jan. 2018.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**: Techniques and Applications. London: Chapman and Hall, p. 211, 1988.

CARNEIRO, Helena C.F. et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of

flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 115, n. 4, p.443-451, abr. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.033.

CHALEEPA, Kesarin; SZEPES, Anikó; ULRICH, Joachim. Effect of additives on isothermal crystallization kinetics and physical characteristics of coconut oil. **Chemistry And Physics of Lipids**, [s.l.], v. 163, n. 4-5, p.390-396, maio 2010. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.03.005.

CHAN, Ming-chang et al. Characterization, extraction and purification of lutein produced by an indigenous microalga Scenedesmus obliquus CNW-N. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 78, p.24-31, set. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2012.11.017.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook 2nd ed., USA: **Technomic Lancaster**. p. 406–413, 1998.

CHIU, M. C.; COUTINHO, C. M.; and GONÇALVES, L. A. G.. "Carotenoids Concentration of Palm Oil Using Membrane Technology." **Desalination**, 245(1–3), p. 783–86, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.03.002.

CLEENEWERCK, B.; DIJKSTRA, A. J.. The Total Degumming Process – Theory and Industrial Application in Refining and Hydrogenation. **Fett Wissenschaft Technologie/ Fat Science Technology**, [s.l.], v. 94, n. 8, p.317-322, 1992. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/lipi.19920940809.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex Standards for Vegetable Oils**, CODEX STAN 210-1999. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2009.

COIMBRA, M. C.; and JORGE, N... "Proximate Composition of Guariroba (Syagrus Oleracea), Jerivá (Syagrus Romanzoffiana) and Macaúba (Acrocomia Aculeata) Palm Fruits." **Food Research International**, 44(7), p. 2139–42, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.032.

COLLARES, Daniela Garcia. A multiplicação do tucumã. **Embrapa Agroenergia** – Notícias. 18 jul. 2013. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1495858/a-multiplicacao-do-tucuma> Acesso em: 15 set. 2018.

COSTA, S. S. et al.. Drying by spray drying in the food industry: micro-encapsulation, process parameters and main carriers used. **African Journal of Food Science**, v. 9, n. 9, p. 462-470, 2015. http://dx.doi.org/10.5897/AJFS2015.1279.

CRUZ, Rosa Helena Ribeiro, FARIAS, André Luís de Assunção. Impactos socioambientais de produção de palma de dendê na Amazônia paraense: uso de agrotóxicos. **Revista Geo Amazônia**. Belém, v.5, n. 10, p. 86-109, 2017. Disponível em:<http://www.geoamazonia.net/index.php/revista/article/download/153/pdf_98>. Acesso em: 15 jan. 2019.

DAYRIT, Fabian M.. The Properties of Lauric Acid and Their Significance in Coconut Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 92, n. 1, p.1-15, 15 nov. 2014. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/s11746-014-2562-7.

DIAS, L. S. **Efeito da Matéria Insaponificável do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) na Estabilidade Oxidativa de Óleo de Soja sob Estocagem Acelerada em Estufa**, 2015. 109f. Tese (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

DOBARGANES, M. C. et al. Major components in oils obtained from Amazonian palm fruits. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 64, n. 3, p.328-334, 28 maio 2013. Departmento de Publicaciones del CSIC. http://dx.doi.org/10.3989/gya.023513.

EL-SALAM, Ahmed Samy M Abd et al. Deacidification of High-acid Olive Oil. **Journal of Food Processing & Technology**, [s.l.], v. 5, p.1-7, 2011. OMICS Publishing Group. http://dx.doi.org/10.4172/2157-7110.s5-001.

ENIG, M. G. **Lauric Oils as Antimicrobial Agents: Theory of Effect, ScientificRationale, and Dietary Application as Adjunct Nutritional Support for HIV-InfectedIndividuals.**in Watson R ed. Food and Nutrients in AIDS. CRC Press. Florida, p. 81-97. 1998.

FERRAZ, Isolde Dorothea Kossmann; DIDONET, Adriano Amir. Tucumãzeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s.l.], v. 36, n. 2, p.285-523, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/0100-2945-36-21/13.

FERREIRA, Camila Duarte. **Azeite de Dendê Microencapsulado: uma Alternativa**

para Preservação de Compostos Bioativos. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

FERREIRA, Ederlan de Souza et al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* MART.). **Alim. Nutr**.. Araraquara, p. 427-433. out. 2008.

FERREIRA, Marcela Cravo et al. Liquid–liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K=303.15 and 318.15. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 404, p.32-41, out. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.027.

GAZIANO, J. M.; HENNEKENS, C. H. The role of beta-carotene in the prevention of cardiovascular disease. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 691, p. 148-155, 1993.

GHARSALLAOUI, Adem et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.1107-1121, nov. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.004.

GIBBS, Bernard F.; KERMASHA, Selim; AL, Inteaz. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences And Nutrition**, [s.l.], v. 50, n. 3, p.213-224, jan. 1999. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/096374899101256.

GINGRAS, L.. Refining of rice bran oil. **Inform**, v. 11, n. 11, p. 1196-1203, 2000.

GOMES, Ismael Barros et al. Bioactivity of microencapsulated soursop seeds extract on Plutella xylostella. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 46, n. 5, p.771-775, maio 2016. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20141701.

GONÇALVES, Cintia B. et al. Deacidification of palm oil by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 160, p.106-111, fev. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.016.

GONÇALVES, Cintia B.; PESSÔA FILHO, Pedro A.; MEIRELLES, AntonioJ.a.. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent

extraction. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.21-26, jul. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.003.

GONÇALVES, Cintia B.; MEIRELLES, Antonio J.a.. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 221, n. 1-2, p.139-150, jul. 2004. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2004.05.002.

GUNSTONE, Frank D. Production and trade of vegetable oils. In: GUNSTONE, F.D. (Ed.) **Vegetable Oils in Food Technology: Compositions, Properties and Uses.** Boca Raton: Blackwell Publishing, 352 p., 2002.

GOODWIN, T. W.. **The Compative Biochemistry of Carotenoids**. Chapmn & Hall LTD., 1ª edition, London, 1952.

HARTMAN, L., LAGO, R.C.A. **Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids.** Laboratory Practice, v.22, p.475-477, 1973.

HARTMAN, Leopold; VIANA, Hudson Soares; FREITAS, Suely. Modified method for the determination of unsaponifiable matter in oils and fats. **The Analyst**, [s.l.], v. 119, n. 8, p.1793-1795, 1994. Royal Society of Chemistry (RSC).http://dx.doi.org/10.1039/an9941901793.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/amazonialegal.shtm?c=2>Acesso em: 08 jan. 2019.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Disponível em: <http://www.inpe.br/noticias/> Acesso em 08 jan. 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos**. 4ª ed. São Paulo, 2008, p. 617.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC) **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives**. ed. 7, suppl., Ed. Blackwell Scientific. Publications, 1992. (Método 2.201).

IONASHIRO, M. G., **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**, São Paulo, Ed. Giz, 2005.

ISAACS, C. E.; KIM, K. S.; THORMAR, H. Inactivation of Enveloped Viruses in HumanBodily Fluids by Purified Lipids. **Annal NY Acad Sci**. 724: 457. 1994.

JAFARI, Seid Mahdi et al. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, [s.l.], v. 26, n. 7, p.816-835, jul. 2008. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/07373930802135972.

JAMES, Nina Katia da Silva. **Estabilização de Óleos Vegetais Poli-insaturados (*Punica granatum* e *Glicine max*) por Microencapsulamento em Spray Dryer**. 2018. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Programa de Pós-graduação da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

JORGE, Neuza. Oxidação lipídica. In: JORGE, Neuza. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009. Cap. 3. p. 59-81.

KALE, V.; KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M.. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 76, n. 6, p.723-727, jun. 1999. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/s11746-999-0166-4.

KIM, Sun Ki et al. Effect of caustic refining, solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 62, n. 10, p.1492-1495, out. 1985. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02541901.

KOHLMEIER, L; HASTINGS, S B. Epidemiologic evidence of a role of carotenoids in cardiovascular disease prevention. **The American Journal of Clinical Nutrition**, [s.l.], v. 62, n. 6, p.1370-1376, 1 dez. 1995. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/ajcn/62.6.1370s.

KRINSKY, Norman I.. Carotenoids as antioxidants. **Nutrition**, [s.l.], v. 17, n. 10, p.815-817, out. 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0899-9007(01)00651-7.

KULL, D.; PFANDER, H. Appendix: List of new carotenoids. In: BRITTON, G.; LIAAENJENSEN, S.; PFANDER, H. (Eds.). **Carotenoids Volume 1A: Isolation and**

Analysis. Basel: Birkhauser Verlag, 1995. p. 295-317.

LIMA, R. R.; TRASSATO, L. C. e COELHO, V.. O Tucumã (Astrocaryum Vulgare Mart.) Principais Características e Potencialidade Agroindustrial. **Embrapa-CPATU**. Boletim de pesquisa: 27, 1986.

LIN, Tzu-kai; ZHONG, Lily; SANTIAGO, Juan. Anti-Inflammatory and Skin Barrier Repair Effects of Topical Application of Some Plant Oils. **International Journal of Molecular Sciences**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.70-91, 27 dez. 2017. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/ijms19010070.

LUCAS, E. F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. **Série Instituto de Macromoléculas**. Editora E - papers, 2001. ISBN 85 – 87922 – 25 - 4.

LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C.. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 60, n. 22, p.395-399, fev. 1983. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02543526.

LIU, Xiang-dong et al. MICROENCAPSULATION OF EMULSIFIED HYDROPHOBIC FLAVORS BY SPRAY DRYING. **Drying Technology**, [s.l.], v. 19, n. 7, p.1361-1374, 31 jul. 2001. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1081/drt-100105293.

LUTTERODT, Herman et al. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 128, n. 2, p.391-399, set. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.040.

MACKAY, Dylan S.; JONES, Peter J. H.. Phytosterols in human nutrition: Type, formulation, delivery, and physiological function. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s.l.], v. 113, n. 12, p.1427-1432, dez. 2011. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201100100.

MAMBRIN, M. C.; ARELLANO, D. Barrera. Caracterización de aeites de frutos de palmeras de la región amazónica del Brasil. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 48, n. 3, p.154-158, 30 jun. 1997. Departmento de Publicaciones del CSIC. http://dx.doi.org/10.3989/gya.1997.v48.i3.783.

MANSON, J e et al. Antioxidants and cardiovascular disease: a review.. **Journal of the American College of Nutrition**, [s.l.], v. 12, n. 4, p.426-432, ago. 1993. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/07315724.1993.10718332.

MARIANO, Renata Gomes Brito et al. Partition of Free Fatty Acids in Deacidification of Macaúba Pulp Oil by Liquid-Liquid Extraction Using Ethanol/Water as Solvent. **Defect and Diffusion Forum**, [s.l.], v. 312-315, p.554-559, abr. 2011. Trans Tech Publications.http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.312-315.554.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. **Lipids**. In: Fennema's food chemistry. S. Damodaran, K. Parkin e O. Fenemma (Ed.) .Boca Raton: CRC Press, 1996. ISBN 13:978-0-8493-9272-6.

MIGUEL, Laís Mourão. Tendências do uso de produtos naturais nas indústrias de cosméticos da França. **Revista Geográfica de América Central**, EGAL, Costa rica, p. 1-15, 2011.

MIRANDA, I. P. A. et al. **Frutos de Palmeiras da Amazônia.** Manaus: MCT. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. p. 120. 2001.

MORAIS, Luiz Roberto Barbosa. **Química de Oleaginosas: Valorização da Biodiversidade Amazônica** - Chemistry of vegetable oils : valorization of the amazon biodiversity. / Luiz Roberto Barbosa Morais, Ekkehard Gutjahr; [traduzido por Ekkhard Gutjahr]. — Belém, PA : Ed. do Autor, 2012. — (Oleaginosas).

NAP - National Academy Press. **Dietary Reference Intakes for vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc**. Washington, D.C.: National Academy Press, p.650, 2001.

NASCIMENTO, R. F. BRÍGIDA, A. I. S. SILVA, C. C. C. M.; ROCHA-LEÃO, M. GONÇALVES, L. R. B. COELHO, M. A. Z., FREITAS, S. P. Kinetic study of enzymatic biodiesel production from macauba acid oil using *Candida antarctica* B lipase immobilized in coconut fiber. In: International Chemical and Biological Engineering Conference, 10, 2008, Braga, Portugal. **Anais Chempor**. Braga, 2008.

NASCIMENTO, W. M. O. e OLIVEIRA, M. S. P. Produção de mudas de Tucumanzeiro-

do-pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) por Perfilhos. **Comunicado Técnico 230 da Embrapa**. Belém-PA, ISSN 1983-0505, dezembro, 2011.

NASCIMENTO, W. M. O. e OLIVEIRA, M. S. P. Técnica para produção de mudas de tucumanzeiro-do-pará. **Comunicado Técnico 282 da Embrapa**. Belém-PA, ISSN 1983-0505, julho, 2011.

NETO, O. G. Z.; PINO, J. C. D. P. **Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Área de Educação Química, 2000. Disponível em: <http://www.nossofuturoroubado.com.br/arquivos/junho_09/quimica_dos_saboes.PD>. Acesso em: 12 dez. 2018.

NEXO - BIODIESELBR. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/o-aumento-da-producao-de-oleo-de-palma-no-brasil-e-seu-impacto-no-campo-160518> Acesso em: 07 jan. 2019.

NITBANI, FebriOdel et al. Isolation and Antibacterial Activity Test of Lauric Acid from Crude Coconut Oil (*Cocos nucifera* L.). **Procedia Chemistry**, [s.l.], v. 18, p.132-140, 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.01.021.

NUNES, G. L. et al.. Microencapsulação de culturas probióticas: princípios do método de spray drying. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 132-141, 2015. http://dx.doi.org/10.5902/2179460X19742.

O'BRIEN, Richard D.. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 2. ed. Boca Raton London New York Washington, D.c: Crc Press Llc, 2004.

OLIVEIRA, W.P., SOUZA, C.R.F., KUROZAWA, L.E., PARK, K.J. **Spray Drying of Food and Herbal Products**. In: Spray Drying Technology - Volume 1, Woo, M.W., Mujumdar, A.S., Daud,W.R.W. (Ed.). [S.I.], [s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.arunmujumdar.com/file/Publications/books/Spray%20Drying%20Technology.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2019.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición,** v. 49, p. 7S-11S, 1999.

OOI, C. K. et al. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm

oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 73, n. 2, p.233-237, fev. 1996. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02523901.

ORDÓNEZ, J.A **Tecnologia dos Alimentos e Processos**, vol. I, Porto Alegre: Artmed, p.121, Porto Alegre-RS, 2005.

PALOZZA, Paola; KRINSKY, Norman I..Antioxidant effects of carotenoids in Vivo and in Vitro: An overview. **Methods in Enzymology**, [s.l.], p.403-420, 1992. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/0076-6879(92)13142-k.

PARDAUIL, Juliana J. R. et al. Characterization, thermal properties and phase transitions of amazonian vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** [s.l.], v. 127, n. 2, p.1221-1229, 7 jul. 2016. Springer Nature America, Inc. http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5605-5.

PASSOS, M.L., BIRCHAL, V.S. **Manipulating Physical Properties of Powder.** In: Spray drying technology - Volume 1, Woo, M.W., Mujumdar, A.S. and Daud, W.R.W., (Ed.). ISBN - 978-981-08-6270-1. Singapore: [S.N.], 2010. Disponível em: <https://www.arunmujumdar.com/file/Publications/newbooks/spray%20drying%20book%20details.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2018.

PEREIRA, Keyla Carvalho et al. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s.l.], v. 21, p.1-9, 14 jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.08317.

PESCE, Celestino. **Oleaginosas da Amazônia**. 2 ed., rev. e atual. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi; Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009. p. 131: il. ISBN 978-85-61377-06-9 (MPEG) e 978-85-60548-39-2 (MDA).

PIZZATTO, L. et al. **Visões da Natureza**. São Bernardo do Campo – SP: Mercedes-Benz. p. 143. 1989.

PORTAL SÃO FRANCISCO. Tucumã. Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/alimentos/tucuma> Acesso em: 20 de agosto de 2018.

PRZYBYLSKI, R; MCDONALD, B. E; **Development and Processing of Vegetable**

Oils for Human Nutrition, Library of Congress Cataloging-in-Publication, 1995.

QUEIROZ, Daiane de et al. Deficiencia de vitamina A e fatores associados em criancas de areas urbanas. **Revista de Saúde Pública**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.248-256, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0034-8910.2013047002906.

RAMADAN, Mohamed Fawzy; MÖRSEL, Jörg-thomas. Oil cactus pear (Opuntia ficus-indica L.). **Food Chemistry**, [s.l.], v. 82, n. 3, p.339-345, ago. 2003. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00550-2.

RAO, Kalluri Subba. Mechanisms of Disease: DNA repair defects and neurological disease. **Nature Clinical Practice Neurology**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.162-172, mar. 2007. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1038/ncpneuro0448.

RASHID, Norizzah Abd. et al. Crystallisation kinetics of palm stearin, palm kernel olein and their blends. Lwt - **Food Science and Technology**, [s.l.], v. 46, n. 2, p.571-573, maio 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.11.001.

REBELLO, Flávia de Floriani Pozza. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Revista Agrogeoambiental**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.134-144, 1 dez. 2009. IFSULDEMINAS (Instituto Federal do Sul de Minas). http://dx.doi.org/10.18406/2316-1817v1n32009223.

REDA, Seme Youssef. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico.** 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Avaliação Tecnológica de Matérias-primas, Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REBOLLO, A.j.garcía et al. Effects of consumption of meat product rich in monounsaturated fatty acids (the ham from the Iberian pig) on plasma lipids. **Nutrition Research**, [s.l.], v. 18, n. 4, p.743-750, abr. 1998. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0271-5317(98)00060-8.

REINECCIUS, G. A.; YAN, C.. Factors controlling the deterioration of spray dried flavourings and unsaturated lipids. **Flavour and Fragrance Journal**, [s.l.], v. 31, n. 1, p.5-21, 23 set. 2015. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/ffj.3270.

RIBEIRO, Bernardo Dias; BARRETO, Daniel Weingart; COELHO, Maria Alice Zarur. Technological Aspects of β-Carotene Production. **Food and Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 4, n. 5, p.693-701, 2 mar. 2011. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0545-3.

RIZVI, Saliha et al.. "The Role of Vitamin E in Human Health and Some Diseases." **Sultan Qaboos University Medical Journal**, 14(2), p. 157–65, 2014.

RODRIGUES, Christianne E. C.; ANTONIASSI, Rosemar; MEIRELLES, Antonio J. A.. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.367-373, mar. 2003. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/je0255978.

RODRIGUES, Christianne E.c.; PEIXOTO, Elaine C.d.; MEIRELLES, Antonio J.A.. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil+commercial linoleic acid+ethanol+water, at 323.2K. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 261, n. 1-2, p.122-128, dez. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.021.

RODRIGUES, Antonio M. da Cruz; DARNET, Sylvain; SILVA, Luiza H. Meller da. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 21, n. 10, p.2000-2004, 2010. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532010001000028.

RODRIGUES, Christiane Elisabete da Costa. **Utilização de Solvente Biorenovável nos Processos de Extração e Desacidificação de Óleos Vegetais**. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga - São Paulo, 2011.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of rice bran oil by liquid–liquid extraction using a renewable solvent. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 132, p.84-92, ago. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.009.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; AMAYA-FARFAN, J.. Estado actual de los métodos analíticos para determinar peovitamina A. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición,**

vol. 42, p. 180-199, 1992.

RODRIGUEZ-AMAYA DB, KIMURA M, **Harvest Plus Handbook for Carotenoid Analysis**. Washington, DC: International Food Policy Research Institute; Cali: International Center for Tropical Agriculture (Technical Monograph 2), 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J.. **Fontes Brasileiras de Carotenoides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenoides em Alimentos.** Brasília: MMA/SBF, 100p., 2008.

ROGERIO, J. B.; DUARTE, I. D.; ANTONIASSI, R.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V. Rendimento em óleo e composição de ácidos graxos de frutos de tucumã coletados no Estado do Mato Grosso. **4º Congresso da Rede Brasileira de 90 Tecnologia de Biodiesel. 7° Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel,** Belo Horizonte - MG, outubro, 2010.

RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C.. Comparative performance of steam and nitrogen as stripping gas in physical refining of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 73, n. 12, p.1641-1645, dez. 1996. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02517965.

RUÍZ-MÉNDEZ, M. V.; SANTOS, M. F. G.; ALVES, R. E.. Minor components in oils obtained from Amazonian palm fruits. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 64, n. 5, p.531-536, 22 out. 2013. Departmento de Publicaciones del CSIC. http://dx.doi.org/10.3989/gya.048913.

SAINI, Ramesh Kumar; NILE, Shivraj Hariram; PARK, Se Won. Carotenoids from fruits and vegetables: Chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. **Food Research International**, [s.l.], v. 76, p.735-750, out. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.07.047.

SALES-CAMPOS, Helioswilton et al. An Overview of the Modulatory Effects of Oleic Acid in Health and Disease. **Mini-reviews In Medicinal Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.201-210, 1 jan. 2013. Bentham Science Publishers Ltd.. http://dx.doi.org/10.2174/1389557511313020003.

SALM, Rodolfo; JARDIM, Mário Augusto Gonçalves; ALBERNAZ, Ana Luisa Kerti Mangabeira. Abundância e diversidade de palmeiras no Distrito Florestal Sustentável da rodovia BR-163, Pará, Brasil. **Biota Neotropica**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.99-105, set.

2011. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s1676-06032011000300008.

SANTOS, Camilia Aoyagui dos; MING, Chiu Chih; GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo. Emulsificantes: atuação como modificadores do processo de cristalização de gorduras. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 44, n. 3, p.567-574, mar. 2014. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782014000300029.

SANTOS, M. F.G.; ALVES, R. E.; and ROCA, M.. Carotenoid composition in oils obtained from palm fruits from the Brazilian Amazon. **Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 66, n. 3, p.86-92, 29 jun. 2015. Departmento de Publicaciones del CSIC. http://dx.doi.org/10.3989/gya.1062142.

SANTOS, M. F. G. et al. Major Components in Oils Obtained from Amazonian Palm Fruits.**Grasas y Aceites**, [s.l.], v. 64, n. 3, p.328-334, 28 maio 2013b. Departmento de Publicaciones del CSIC. http://dx.doi.org/10.3989/gya.023513.

SATO, Kiyotaka; UENO, Satoru. Crystallization, transformation and microstructures of polymorphic fats in colloidal dispersion states. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.384-390, out. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2011.06.004.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYYA, D. K.. A comparative study between biorefining combined with other processes and physical refining of high-acid mohua oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 69, n. 11, p.1146-1149, nov. 1992. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02541052.

SHANLEY, P. e G. MEDINA. 2005. Frutíferas E Plantas Úteis Na Vida Amazônica Frutíferas E Plantas Úteis Na Vida Amazônica. **Belém: CIFOR, Imazon**, p. 209-222, 2005.

SILVA, Alessandra Eluan da. **Fracionamento e Desacidificação do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis* Jacq.).** 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

SILVA-JAMES, Nina K; NOGUEIRA, Regina I; FREITAS, Suely P. Blending of pressed vegetable oils from pomegranate seeds and soybean to increase functional lipids consume. **Journal of Analytical & Pharmaceutical Research**, [s.l.], v. 7, n. 3, p.268-

269, 16 maio 2018. MedCrave Group, LLC. http://dx.doi.org/10.15406/japlr.2018.07.00237.

SILVA, Nina K.; NOGUEIRA, Regina I.; FREITAS, Suely P. Wall material selection for microencapsulating *Glicine max* and *Punica granatum* oils by spray drying. **5th European Drying Conference**, Budapeste, Hungary, October 21-23, 2015.

SIMÕES, D. L. V. **Composição Nutricional e Elaboração do Biscoito e da Barra de Cereal do Fruto de Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.)** 2010. 58f. Dissertação (Mestrado). Curso de Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica. 2010.

SINGH, Tainara Costa. **Avaliação dos Parâmetros Físico-químicos e Estabilidade de Compostos Bioativos em Óleos de Polpa e Amêndoa de Frutos Amazônicos.** 2015. 158 f. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto-SP, 2015.

SLUIJS, I. et al.. "Dietary Intake of Carotenoids and Risk of Type 2 Diabetes." **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, 25(4), p. 376–81, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.numecd.2014.12.008.

SOOTTITANTAWAT, A. et al. Microencapsulation by Spray Drying: Influence of Emulsion Size on the Retention of Volatile Compounds. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 68, n. 7, p.2256-2262, set. 2003. Wiley. http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05756.x.

SREENIVASAN, K., & VISWANATH, D. S.. Refining of cottonseed oil using solvents. **Indian Journal of Technology**, v.11, p.83–90, 1973.

STAHL, W.; ALE-AGHA, N.; POLIDORI, M.c.. Non-Antioxidant Properties of Carotenoids. **Biological Chemistry**, [s.l.], v. 383, n. 3-4, p.553-558, 12 jan. 2002. Walter de Gruyter GmbH. http://dx.doi.org/10.1515/bc.2002.056.

SULLIVAN, Frank E.. Refining of oils and fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 45, n. 10, p.564-570, out. 1968. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02541225.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, Aleksandra et al. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 129, n. 3, p.1187-1192, dez. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.101.

TANDY, D. C.; MCPHERSON, W. J.. Physical refining of edible oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 61, n. 7, p.1253-1258, jul. 1984. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02636265.

TODD, R. D. Microencapsulation and flavour industry. **Flavour Industry,** London, v. 1, n. 11, p. 768-771, 1970.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: Aspectos Funcionais e Novas Tendências.** Campinas: ITAL, 78p., 2002.

TÜRKAY, Selma; CIVELEKOğLU, Halidun. Deacidification of sulfur olive oil. II. Multi-stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 68, n. 11, p.818-821, nov. 1991. Wiley. http://dx.doi.org/10.1007/bf02660594.

USDA Fats and Oils: Oilseed Crushings, Production, Consumption and Stocks, 2018. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2019.

UENOJO, Mariana; MARÓSTICA JUNIOR, Mário Roberto; PASTORE, Gláucia Maria. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.616-622, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000300022.

UYAMA, Lucia Kiyoko Ozaki et al. Processamento e avaliação da vida-de-prateleira do tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) desidratado e pulverizado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.408-412, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612008000200021.

VAN POPPEL, G; A GOLDBOHM, R. Epidemiologic evidence for beta-carotene and cancer prevention. **The American Journal of Clinical Nutrition**, [s.l.], v. 62, n. 6, p.1393-1402, 1 dez. 1995. Oxford University Press (OUP).

http://dx.doi.org/10.1093/ajcn/62.6.1393s.

VASCONCELOS, Bárbara Elisabeth Costa. **Avaliação das Características Físicas, Químicas e Nutricionais dos Óleos do Tucumã (*Astrocaryum aculeatum e Astrocaryum vulgare*) Obtidos com CO_2 Pressurizado**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

YOUNG, Andrew J.; LOWE, Gordon M.. Antioxidant and Prooxidant Properties of Carotenoids. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, [s.l.], v. 385, n. 1, p.20-27, jan. 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1006/abbi.2000.2149.

ZHANG, Chuanxiang et al. Utilization of Microcapsule Technology in Foods. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [s.l.], v. 15, n. 12, p.9330-9340, 1 dez. 2015. American Scientific Publishers. http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.9226.

ZIEGLER, R G. Vegetables, fruits, and carotenoids and the risk of cancer. **The American Journal Of Clinical Nutrition**, [s.l.], v. 53, n. 1, p.251-259, 1 jan. 1991. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/ajcn/53.1.251s.