



**KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES**

**AQUEUS EXTRACTION AND  
FRACTIONATION OF MACAUBA KERNEL OIL**

**LAVRAS-MG  
2019**

**KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES**

**AQUEUS EXTRACTION AND FRACTIONATION OF MACAUBA  
KERNEL OIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica e Ciências, para a obtenção do título de Doutora.

Orientador  
Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes

**LAVRAS-MG  
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da  
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Magalhães, Kassiana Teixeira.

Aqueus extraction and fractionation of Macauba kernel oil /  
Kassiana Teixeira Magalhães. - 2019.

74 p. : il.

Orientador(a): Cleiton Antônio Nunes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Macaúba. 2. Extração aquosa. 3. Fracionamento. I. Nunes,  
Cleiton Antônio. II. Título.

**KASSIANA TEIXEIRA MAGALHÃES**

**AQUEUS EXTRACTION AND FRACTIONATION OF MACAUBA  
KERNEL OIL**

**EXTRAÇÃO AQUOSA E FRACIONAMENTO DO ÓLEO DA AMÊNDOA  
DA MACAÚBA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica e Ciências, para a obtenção do título de Doutora.

Aprovada em 11 de julho de 2019.

Dr. Diego Alvarenga Botrel	UFLA
Dr. João de Deus Souza Carneiro	UFLA
Dr <sup>a</sup> . Lidiany Mendonça Zacaroni Lima	UFLA
Dr. Tales Guiliano Vieira	UNILAVRAS

Orientador  
Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes

**LAVRAS-MG  
2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao longo desta caminhada, enfrentei obstáculos que muitas vezes me fizeram repensar se estava no caminho certo. Sabemos que objetivos para serem alcançados requer muito esforço e dedicação. Desistir nunca foi uma opção, mas em cada dificuldade e frustração me erguia e continuava a caminhada. Encontrei pessoas que me motivaram, outras nem tanto. Escutei críticas, sugestões e até risos, mas tudo isso me fortaleceu. Agradeço de coração a todas essas pessoas que me impulsionaram a chegar ao fim e até mesmo essas que não tinham a mesma intenção. Agradeço muito a Deus por iluminar minha vida e me guiar. Agradeço aos meus pais, pelos conselhos, pelas orações e por sempre acreditarem em mim. Vocês são meus maiores incentivos! Agradeço ao meu marido Rodrigo, por toda paciência, carinho, compreensão e pelo amor no dia a dia. Você foi fundamental em todo esse processo. Obrigada minha irmã Karina, por sempre me impulsionar e me socorrer nas dificuldades da vida acadêmica. Obrigada meu cunhado Juan, pelo incentivo. Aos meus amigos de longa data Grasi, Will, Leydi, Stefany, que sempre me incentivaram e estiveram ao meu lado nos momentos mais conturbados. Obrigada por não me deixarem desistir. Aos amigos do CAPQ, sempre presentes na minha vida. Agradeço aos novos amigos do Departamento de Alimentos, pela contribuição, pelas conversas, risadas e pela amizade. Aos amigos do laboratório LAPEQCA, por toda colaboração e por deixarem os dias mais leves. Agradeço imensamente à Talita, por toda contribuição nos trabalhos do Doutorado e pela companhia em quebrar coco (Tenso). Obrigada pela amizade e pelo carinho que sempre teve comigo.

Um agradecimento especial ao meu orientador Cleiton, por todo ensinamento, pela oportunidade, confiança e compreensão ao longo do Doutorado.

Às técnicas Franciane e Lidiany, pelo auxílio e pela orientação na realização das análises no CAPQ.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de

Química (DQI), ao Departamento de Alimentos (DCA), ao Departamento de Ciências Florestais (UEPAM) e ao programa da Agroquímica, pela oportunidade e infraestrutura na realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento do projeto, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, meu agradecimento pelo o apoio e pela concessão da bolsa.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa de regiões tropicais, sendo encontrada em todo o território brasileiro, em maior concentração nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. A amêndoa da macaúba é rica em óleo, o qual apresenta alto teor de ácido láurico e oleico, alta estabilidade oxidativa e substâncias bioativas, com altos níveis de carotenoides. Seu óleo também apresenta diversas aplicações, desde o setor alimentício até o de biocombustíveis. Portanto, os objetivos neste trabalho foram otimizar um processo de extração aquosa do óleo da amêndoa de Macaúba, avaliando os parâmetros pH, tempo e temperatura em relação ao rendimento e características físicas e químicas. Também avaliou-se as características químicas, térmicas e texturais de frações obtidas do óleo da amêndoa da Macaúba. O método de extração aquosa mostrou-se eficaz para a extração do óleo de amêndoa da Macaúba. Encontrou-se que o rendimento e os índices de acidez e peróxidos do óleo foram influenciados pelo pH, tempo e temperatura do processo. Uma otimização baseada em superfície da resposta mostrou que o pH 11, temperatura ambiente (25 °C) e tempo de agitação de 60 min foram mais adequados para obter alto rendimento com baixa acidez e índice de peróxidos. No fracionamento, o perfil de ácidos graxos não se alterou relevantemente nas frações, mas a estabilidade oxidativa das estearinas foi maior que das oleínas. Foi possível obter uma oleína com 26% a menos de gordura sólida a 25 °C, 22 % menos firme e se mantendo líquida até uma temperatura 3 °C abaixo do óleo, bem como uma estearina 23 % mais firme. Portanto, os métodos de extração e modificação usados neste trabalho foram capazes de fornecer óleo de amêndoa de macaúba e derivados com potencial de uso como ingredientes lipídicos alimentícios.

**Palavras-chave:** Óleo vegetal. Ácidos graxos. Modificação lipídica.

## ABSTRAT

Macaúba (*Acrocomia aculeata*), is a native palm from tropical forests. It is found throughout the Brazilian territory in higher concentration in the states of Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso and Mato Grosso do Sul. The Macaúba kernel is rich in lauric and oleic acid, presenting high oxidative stability and bioactive substances. It also has high levels of carotenoids. Its oil also has several applications, from the food sector to biofuels. Therefore, the objectives of this study were to optimize an aqueous extraction process of Macaúba kernel oil, evaluating the parameters pH, time and temperature in relation to yield and physical and chemical characteristics. The chemical, thermal and textural characteristics of fractions obtained from Macaúba kernel oil were also evaluated. The aqueous extraction method proved to be effective for the Macaúba kernel oil extraction. It was found that the oil yield and acidity and peroxide indices were influenced by the pH, time and process temperature. A surface of the response optimization showed that pH 11, room temperature (25 °C) and 60 min stirring time were suitable for high yield with low acidity and peroxide index. In fractionation, the fatty acid profile did not change significantly in fractions, but the oxidative stability of stearins was higher than that of oleins. It was possible to obtain 26% less solid fat olein at 25 °C and 22% less firm. Olein remained liquid to a temperature of 3 °C below oil with a firmer 23% stearin. Therefore, the extraction and modification methods used in this study were able to provide Macaúba kernel oil and derivatives with potential use as food lipid ingredients.

**Key-words:** Vegetable oil. Fatty acids. Lipid modification.



## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Fruto da Macaúba.....	14
Figura 2. Estrutura química de triacilglicerol .....	21
Figura 3 - Reação de hidrogenação.....	23
Figura 4 - Reação de interesterificação.....	24

## LISTA DE SIGLAS

MKO	Óleo da amêndoa da Macaúba
AG	Ácido graxo
TGA	Triacilglicerol
CGS	Conteúdo de gordura sólida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
PF	Ponto de fusão
OAM	Óleo da amêndoa de Macaúba
EE	Estearina da Estearina
E	Estearina
OE	Oleína da Estearina
OO	Oleína da Oleína
O	Oleína
OE	Oleína da Estearina
RSM	Metodologia de superfície de resposta
FA	Acidez livre
PV	Valor de peróxido
D	Desejabilidade Global

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE.....</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Óleo de Macaúba.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Extração de óleos vegetais.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Prensagem Mecânica.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Extração por Solvente .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Extração Aquosa.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Aspectos químicos e modificações de óleos e gorduras .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Hidrogenação.....</b>	<b>23</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Interesterificação .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Fracionamento .....</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>28</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>29</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....</b>	<b>35</b>
	<b>ARTIGO 1 - MULTI-TARGET RESPONSE SURFACE OPTIMIZATION OF AQUEOUS EXTRACTION OF MACAÚBA KERNEL OIL.....</b>	<b>35</b>
	<b>ARTIGO 2 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TÉRMICA E TEXTURAL DE FRAÇÕES DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.2</b>

\*Segunda parte - artigos: sem identificação do periódico. Elaborado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003a).

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma grande diversidade em matérias-primas fonte de óleos vegetais, sendo apontado como grande produtor de oleaginosas para a extração desses óleos, com sua maior produção em óleo de soja, dendê, girassol, algodão, entre outros (LISINGEN; CERVI, 2009). Dentre essas oleaginosas, a Macaúba (*Acrocomia aculeata*) vem ganhando destaque entre as palmáceas por apresentar diversas características, como alta produtividade de óleo, rusticidade e adaptabilidade.

A Macaúba se desenvolve bem na região do Cerrado, tendo sua maior concentração no estado de Minas Gerais (LORENZI, 2006). O principal produto da Macaúba são os óleos extraídos da polpa e amêndoa. O óleo extraído da amêndoa é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta e média, sendo o ácido láurico o de maior teor (cerca de 40%), o que confere ao óleo um ponto de fusão relativamente elevado (cerca de 30 °C) e uma alta estabilidade oxidativa (cerca de 30 h), (BERTON, 2013; COIMBRA; JORGE, 2013).

O óleo da Macaúba é uma valiosa matéria-prima para inúmeras aplicações, desde o setor alimentício até o de biocombustíveis. Estudos têm mostrado o aproveitamento total do fruto da Macaúba em novas tecnologias. Os óleos extraídos do fruto têm sido aplicados na elaboração de produtos alimentícios como margarinas, cremes vegetais, coberturas de bolos, assim como a torta, gerada após o processamento da polpa e amêndoa, destinada a produtos de panificação e barras proteicas, devido ao alto valor nutricional com a presença de compostos bioativos (COLOMBO et al., 2018). Além disso, o óleo da Macaúba tem propriedades cosméticas, farmacêuticas e é muito visado na elaboração de biodiesel, devido às suas propriedades físicas e químicas que resultam em um produto de boa qualidade, devido à alta estabilidade e presença de ácido láurico (COLOMBO et al., 2018). Além de

todas essas aplicações, o endocarpo pode ser utilizado para produzir carvão ativado devido ao seu alto potencial de queima. (LORENZI et al, 2011)

Os métodos tradicionais na extração de óleos comestíveis empregam o uso de prensas ou extração por solvente. Outro método que pode ser empregado é a extração aquosa. Esse processo pode ser usado para extrair óleos vegetais com boa qualidade, além disso, é um processo visto como vantajoso por ser mais seguro, ecologicamente correto e econômico.

Os óleos vegetais podem ser consumidos na forma *in natura* ou podem passar por modificações que contribuam de forma a melhorar as características tecnológicas ou nutricionais que atendam às exigências na sua aplicação. Essas modificações podem alterar as características químicas ou físicas do óleo, alterando a aplicação e a utilidade desse óleo.

Entre as tecnologias que podem modificar óleos e gorduras, o fracionamento tem sido uma alternativa vantajosa pelo fato de o processo ser simples, de baixo custo, natural e não promover alteração molecular que resulte na geração de compostos de isomerias *trans*.

O fracionamento é um método físico que consiste em separar os triacilgliceróis a partir de cristalização por resfriamento, resultando em frações com características distintas de ponto de fusão, denominadas oleína com baixa temperatura de fusão, e outra denominada estearina com elevada temperatura de fusão. Com isso, as frações podem ser aplicadas em produtos diferentes de acordo com a funcionalidade e adequação das características físicas e químicas.

Portanto, os objetivos neste trabalho foram otimizar um processo de extração aquosa do óleo da amêndoa de Macaúba, avaliando os parâmetros pH, tempo e temperatura em relação ao rendimento e características físicas e químicas; e obter e determinar as características químicas, térmicas e texturais de frações obtidas do fracionamento a seco do óleo da amêndoa da Macaúba.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Óleo de Macaúba

A Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira amplamente distribuída nas regiões tropicais e subtropicais da América, nativa de diversas regiões brasileiras, especialmente do Cerrado, tendo sua maior concentração no estado de Minas Gerais. A Macaúba é conhecida popularmente por bocaiúva, dendê mineiro, macaíba, macaiúva, imbocaiá, mocajá, mocujá, mucajá, coco-de-catarro ou coco de espinho, entre outras designações, dependendo da região de sua ocorrência (LISINGEN; CERVI, 2009). No âmbito mundial, a Macaúba é encontrada em regiões com estação chuvosa bem definida e de baixas altitudes, em toda a América tropical, do México à Argentina, Bolívia, Paraguai e Antilhas, exceto Equador e Peru (RODRIGUES et al., 2007).

A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre setembro e janeiro (LORENZI, 2006). A Macaúba tem despertado grande interesse socioeconômico devido à sua alta produtividade em óleo. Quando comparada sua produção de óleo com outras oleaginosas, a Macaúba se destaca, podendo chegar a cerca de 4.500 litros de óleo por hectare/ano, enquanto a soja rende cerca de 420 litros, o girassol 890 litros e a mamona 1320 litros de óleo por hectare/ano (BRESSAN et al., 2009).

O óleo da Macaúba apresenta um grande potencial como alternativa em substituir o óleo de palma (amplamente utilizado na indústria de alimentos) por apresentar característica nutricional similar, e vantagem de não haver a necessidade por processo de refino como o óleo de palma. Além disso, apresenta adaptabilidade em diversos climas, diferente da palma, que se restringe a regiões tropicais e úmidas (MANCINI et al., 2015).

O fruto é comestível, de sabor adocicado, esférico ou ligeiramente achatado, com diâmetro de 3,0-5,0 cm, em forma de drupa globulosa, com mesocarpo fibroso mucilaginoso. Os principais produtos da Macaúba são os

óleos extraídos da polpa e da amêndoa (Figura 1). A polpa contém cerca de 75% do total de conteúdo lipídico e a amêndoa pode chegar a 65%, ambos em base seca (BERTON, 2013).

Figura 1 - Fruto da Macaúba.



Fonte: Mota et al. (2011).

Das amêndoas se obtém o óleo levemente amarelado. No mesocarpo, o óleo apresenta uma coloração amarelo-alaranjado, em razão das altas concentrações de carotenoides (vitamina A) (HIANE; PENTEADO, 2005).

O óleo extraído da amêndoa é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta e média, sendo o ácido láurico o de maior teor (cerca de 40%) (BERTON, 2013), o que confere ao óleo ponto de fusão relativamente elevado (cerca de 30 °C) e alta estabilidade oxidativa (cerca de 30 h) (COIMBRA; JORGE, 2013). Por essas características, a Macaúba constitui-se uma valiosa matéria-prima para inúmeras aplicações desde o setor alimentício até o de biocombustível.

Estudos têm demonstrado a versatilidade da utilidade da Macaúba. No trabalho de Dario et al. (2018), o emprego de óleo da amêndoa da

Macaúba, mostrou uma melhoria da atividade fotoprotetora no desenvolvimento de um nanocarreador de uma base de filtro solar. Assim, como no trabalho de Nunes et al. (2017), o óleo da amêndoa da Macaúba mostrou efeito hipoglicêmico em experimento com ratos diabéticos do tipo 2, em que houve uma redução de glicose no sangue, além de redução de peso.

Com isso, a Macaúba constitui-se em uma valiosa matéria-prima para inúmeras aplicações, podendo ser uma alternativa potencialmente superior em relação a outras fontes vegetais, devido às suas características e vasta aplicação desde o setor alimentício até o de biocombustível.

## **2.2 Extração de óleos vegetais**

A extração de óleos vegetais é um processo pelo qual se separa o material lipídico do material vegetal, podendo ser obtido de polpas de frutos, grãos ou amêndoas. Diferentes métodos podem ser empregados na extração de óleos, tais como extração por solvente, prensagem mecânica, extração enzimática e extração aquosa (MORETTO; FETT, 1998).

Diferentes métodos de extração podem resultar em óleos com diferentes características físicas ou químicas. Ghazani, Liatas e Marangon (2013), relataram que a recuperação do óleo de canola por extração com solvente e o óleo recuperado por extração mecânica, geram diferença substancial de composição.

Óleos extraídos por método de prensagem a frio apresentaram indicadores de qualidades mais favoráveis (ômega 3, índice de peróxido, anisidina, clorofila e fosfatídeos) quando comparados com método de extração por solvente, assim como relatado por Ghorbanzadeh e Rezaei (2017), que também observaram óleos com qualidades superiores (física e química), utilizando método de extração por prensagem a frio de óleo de romã, como também por método de extração aquosa, ambos com qualidade de óleos superiores que no método de extração por solvente.



### 2.2.1 Prensagem Mecânica

O método mais antigo para a extração de óleos é a extração mecânica, que consiste na aplicação de pressão por meio do uso de prensas, sendo um método simples, de fácil manuseio, e facilmente aplicado a diversos tipos de oleaginosas.

A vantagem de se usar o processo mecânico é que esse não agride o meio ambiente, pois não se utiliza produtos químicos e o coproduto da extração mecânica (torta), pode ser usado como adubo, farinha ou ração animal. Por outro lado a eficiência do processo mecânico na extração de óleo é, em geral, inferior à extração com solvente (SINGH; BARGALE, 2000).

Alguns tipos de prensa são empregados nesse processo. As prensas hidráulicas são constituídas por um pistão, que comprime o material contido em um cesto provido de orifícios para saída do líquido prensado em ciclos de tempo e pressões definidas (RITTNER, 1996).

Com o avanço da tecnologia, as prensas hidráulicas foram sendo substituídas por prensas mecânicas contínuas que se apresentam mais eficientes na extração do óleo, com funcionamento simples, de baixo custo de aquisição e manutenção, sendo recomendadas para pequenas cooperativas. As prensas do tipo Expeller apresentam uma recuperação elevada, podendo chegar cerca de 75% a 95% do óleo presente nas sementes (MARTÍNEZ et al., 2013).

Nessa prensa, também conhecida como prensa de parafuso sem fim, a matéria-prima entra em contato com um cilindro de paredes espessas, contendo um parafuso rotativo que comprime a massa contra as paredes do cilindro, promovendo a expulsão do óleo por pequenos orifícios. Esse processo apresenta algumas vantagens, como o baixo custo inicial de instalação, podendo ser utilizado em operações de extrações com diferentes capacidades instaladas. Além disso, dispensa o uso de solvente e o óleo

bruto obtido pode ser consumido *in natura*, sem a necessidade de dessolventização (ROMBAUT et al., 2014).

Porém, esse tipo de prensa, normalmente, provoca aquecimento do material devido ao atrito com o parafuso e as paredes do cilindro, o que pode contribuir para a perda de qualidade da proteína (devido à desnaturação) e a degradação de componentes bioativos (vitaminas, antioxidantes e outros) na torta (BRENNAN, 1990; RABRENOVIC et al., 2014).

### **2.2.2 Extração por Solvente**

O método convencional mais empregado na extração de óleos vegetais é a prensagem e extração por solvente, ou ainda a combinação dos dois métodos. A extração por solvente ocorre pelo arraste do material lipídico do óleo pelo solvente, seguindo o princípio do método de extração de Soxhlet (O'BRIEN, 2004).

Na maioria das grandes indústrias, a extração de óleo é preferencialmente realizada por solvente orgânico. A preferência pelo uso desse processo de extração está diretamente relacionada com a eficiência do solvente em extrair o óleo aumentando o rendimento (CUSTÓDIO, 2003).

Dentre os vários solventes que podem ser utilizados para a extração dos óleos, o mais empregado pelas indústrias é o hexano, devido à sua facilidade para dissolver o óleo sem atuar sobre outros componentes presentes nos grãos, agindo com eficiência no processo de extração (FILLY et al., 2014). Embora o n-hexano alcance um alto rendimento de óleo (>95%), a exposição por inalação a grandes quantidades de solvente hexano provoca efeitos no sistema nervoso central, incluindo tonturas, náuseas leves e dor de cabeça, além da sua natureza inflamável e explosiva, que podem comprometer a segurança dos seres humanos (LI et al., 2016). Portanto, métodos alternativos para extração de óleos comestíveis são necessários.

### 2.2.3 Extração Aquosa

A extração de óleo em meio aquoso é um processo alternativo à utilização de métodos clássicos que utilizam prensas e solventes orgânicos. A extração aquosa propõe contornar algumas desvantagens em relação aos métodos clássicos, tais como a desnaturação de proteínas, degradação de componentes bioativos da torta, bem como o uso de solvente tóxico e danoso ao meio ambiente (LI et al., 2016).

O método de extração aquosa pode ser realizado com emprego de enzima que auxilia no rompimento da parede celular vegetal que envolve o óleo, expondo assim o material lipídico. Entretanto, a extração aquosa sem uso de enzima, requer pré-processamentos que auxiliam no aumento dos rendimentos (SANTOS; FERRARI, 2005). Os pré-processamentos da matéria-prima podem incluir diluição, trituração e aquecimento.

A extração aquosa apresenta algumas limitações, sobretudo a baixa eficiência de extração, comparada, principalmente, à extração com hexano. Como óleo e água são imiscíveis, a eficiência da extração com água pura é ineficaz, uma vez que, a água não extrai eficientemente o óleo, que está agregado a estrutura celular da planta. Neste processo o óleo extraído forma emulsões estabilizadas por proteínas e carboidratos presentes na célula, gerando a necessidade de se utilizar um processo extra para quebrar a emulsão (CHEN; DIOSADY, 2003). Portanto, a determinação de condições ótimas para o processo aquoso é de suma importância para elevar a eficiência e o rendimento do processo (KHOEI; CHEKIN, 2016).

Diversos fatores são responsáveis pela eficiência desse processo, como a relação água/matéria-prima, o tamanho das partículas, pH, tempo, temperatura, grau de agitação e o número de estágios da extração que se adequa para cada matéria-prima (ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998).

Uma menor proporção água/matéria-prima é desejável para obter emulsões menos estáveis e gerar menor quantidade de efluentes; no entanto,

para obter maior rendimento de extração, geralmente é necessário utilizar grandes quantidades de água. Lusas, Lawhon e Rhee (1982) encontraram 1:12 como a relação ótima de água/oleaginosa para extração aquosa de óleo de soja, enquanto Hagenmaier (1974) usou 1:10 para ter um maior rendimento na extração aquosa de óleo de semente de girassol.

O tamanho da partícula afeta o rendimento do óleo, sendo necessária a trituração do material antes da extração, uma vez que menores tamanhos de partículas favorecem a difusão de componentes solúveis em água e a desintegração da estrutura original, facilitando a liberação do óleo (ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998). Para alcançar elevado rendimento é necessário encontrar um pH ótimo para a extração. Há uma relação muito próxima entre o mecanismo de extração do óleo e das proteínas, sendo que há uma correspondência entre condições elevadas de rendimento de óleo com aquelas que produzem as maiores porções proteicas.

Foi verificado que condições de baixos rendimentos coincidiram com aquelas que conferem uma baixa solubilidade das proteínas, o que acontece em seu ponto isoelétrico. Assim, o pH ótimo de extração de óleo deverá ser aquele que se afaste do ponto isoelétrico das proteínas da matéria-prima (KHOEI; CHEKIN, 2016; ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998).

O tempo necessário para a extração aquosa do óleo varia de acordo com a fonte oleaginosa e com a combinação de fatores como pH, temperatura, porção de água entre outros (ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998). Hanmoungjai, Pyle e Niranjan (2000) observaram que a maior capacidade de extração do óleo do farelo de arroz ocorreu quando aumentou-se o tempo combinado com o pH. A melhor condição para essa estabilidade foi obtida com o tempo de 30 minutos.

No trabalho de Khoei e Chekin (2016), o maior rendimento foi determinado no tempo de 15 minutos, correlacionado com as melhores condições de tempo da agitação, condição de pH e temperatura no óleo de farelo de arroz.

Alguns estudos apontam que um período de 40 minutos foi suficiente para extrair óleo e proteína da soja (LUSAS; LAWHON; RHEE, 1982), enquanto outros estudos apontam que um período de 15 minutos, seguido de agitação, foram suficientes no processo de extração do óleo de canola (EMBONG; JELEN, 1977).

A temperatura é uma variável que contribui substancialmente quando elevada e favorece o aumento da mobilidade do óleo pelo meio, já que sua viscosidade será menor e haverá um aumento da energia cinética das moléculas, facilitando a transferência de massa do processo (AMARANTE et al., 2014; LIYANA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005).

A agitação no processo de extração tem relevância quanto ao rendimento do óleo, no qual, a velocidade de agitação pode contribuir para a ruptura das células citoplasmáticas que facilita a exposição do óleo ao meio. Uma vez que as células estão rompidas, o efeito da velocidade apresenta pouco resultado sobre o rendimento. Dessa forma, a velocidade de agitação deve ser adequada de maneira que seja suficiente para expor todo o óleo da matéria-prima para o meio, sem afetar o tamanho das gotas de óleo formadas, de maneira a influenciar negativamente no processo de separação (ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998).

Contudo, a extração aquosa pode produzir óleos com características diferentes daquelas extraídas por outros métodos. Khoei e Chekin (2016) observaram que o óleo extraído pelo processo aquoso apresentou menor teor de ácido graxo livre e quantidades baixas de pigmentos que contribuem para o processo de refino do óleo. Já no trabalho de Ghorbanzadeh e Rezaei (2017), o óleo obtido pelo método de extração aquosa apresentou alta capacidade antioxidante, assim como Li et al. (2016), que encontraram maior nível de tocoferol no óleo de amendoim obtido por extração aquosa.

### 2.3 Aspectos químicos e modificações de óleos e gorduras

Os óleos e as gorduras são formados principalmente por triacilgliceróis (TAGs) que são constituídos de três ácidos graxos unidos por ligações éster a uma molécula de glicerol (Figura 2). As propriedades físicas e químicas dessas substâncias dependem dos tipos e proporções dos ácidos graxos que os constituem, assim como do modo em que se distribuem na molécula de glicerol (JORGE, 2009).

Figura 2. Estrutura química de triacilglicerol



Fonte: Nunes (2013)

A estrutura dos triacilgliceróis são responsáveis pelas diferentes características físicas dos óleos e gorduras. Na cadeia dos ácidos graxos, o aumento do número de átomos de carbono eleva o ponto de fusão em função de maiores interações de van der Waals entre as moléculas. Por outro lado, a presença de insaturações diminuiu o ponto de fusão para um mesmo número de átomos de carbono. Esse efeito é acentuado na forma cis, visto que sua curva rígida dificulta a aproximação das moléculas, reduzindo as interações de van der Waals (NUNES, 2013).

A viscosidade dos óleos e gorduras, assim como o ponto de fusão, também pode ser afetada pela estrutura dos triacilgliceróis. Viscosidades mais elevadas são observadas com o aumento do comprimento das cadeias de ácidos graxos, por outro lado, com o aumento de insaturações ocorre a diminuição da viscosidade. Esse comportamento, assim como as alterações

nos pontos de fusão, é explicado pelas interações de van der Waals, as quais aumentam com o tamanho das cadeias, e diminuem com o aumento das insaturações, influenciando assim, a mobilidade das moléculas (NUNES, 2013).

O posicionamento dos triacilgliceróis pode afetar a estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras. Os óleos vegetais naturalmente apresentam distribuições não randômicas dos grupamentos acil nas posições sn-1, sn-2 e sn-3 dos triacilgliceróis (HARP; HAMMOND, 1998). No estudo de Wijesundera et al. (2008) foi demonstrado que ácidos graxos insaturados são mais estáveis à oxidação quando localizados na posição sn2 do TAGs do que aqueles ácidos graxos insaturados na posição sn1 e sn3.

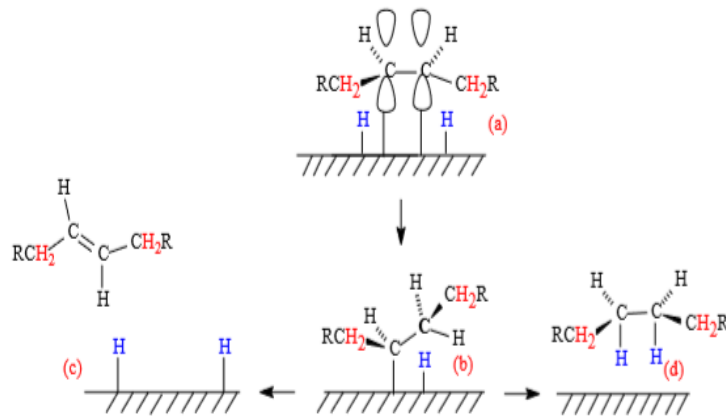
Os diferentes posicionamentos dos ácidos graxos dos triacilgliceróis podem exibir diferentes comportamentos metabólicos. Decker (1996) mostrou que dietas à base de gorduras contendo ácidos graxos saturados nas posições sn1 e sn3 dos triacilgliceróis (tais como manteiga de cacau, óleo de coco e óleo de palma) podem apresentar baixa capacidade de absorção, diferentes das gorduras nas quais os ácidos graxos saturados estão na posição sn2 (tais como a gordura do leite, a banha e o toucinho). Diferenças no posicionamento de ácidos graxos devem ser uma importante consideração no planejamento e na interpretação de estudos em nutrição e na elaboração de produtos alimentícios.

Alguns óleos e gorduras podem apresentar certas limitações de utilização na sua forma original, principalmente como consequência de suas características térmicas e de estabilidade. No entanto, algumas tecnologias podem ser usadas para alterar tais características a adequar o óleo ou a gordura para determinada aplicação. Esses processos podem atuar quimicamente ou fisicamente, sendo os principais a hidrogenação, a interesterificação e o fracionamento (AINI; MISKANDAR, 2007).

### 2.3.1 Hidrogenação

A hidrogenação é um processo que consiste na modificação de óleos por meio da adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados (Figura 3). Essa reação representa grande importância para a área industrial, pois permite a conversão de óleo líquido em gorduras para a produção de produtos semissólidos, além de contribuir para reduzir sua sensibilidade à rancidez oxidativa (JORGE, 2009).

Figura 3 - Reação de hidrogenação.



Fonte: Pinho e Suarez (2013).

No processo de hidrogenação, o óleo líquido e o catalisador (geralmente Ni) são misturados e reagem com o hidrogênio gasoso em temperatura superior a 180 °C e pressão 0,5 a 4 atm. O grande inconveniente de utilizar a hidrogenação é a conversão de ácidos graxos *cis* para *trans*, os quais reconhecidamente trazem efeitos negativos para a saúde (JORGE, 2009).

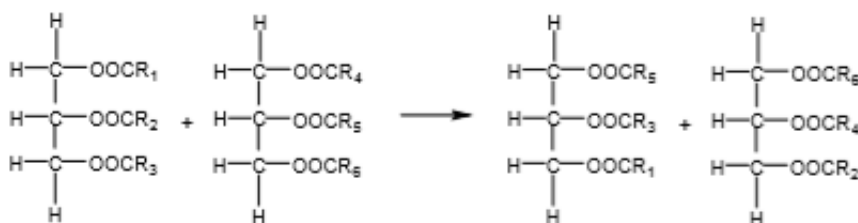
O consumo elevado de ácidos graxos *trans* contribui para a elevação dos níveis de LDL-colesterol, o que está intimamente ligado ao aumento do risco de doenças cardiovasculares (AUED-PIMENTEL et al., 2003).



### 2.3.2 Interesterificação

A interesterificação, ao contrário da hidrogenação, a princípio não favorece a isomerização dos ácidos graxos de *cis* para *trans*, embora pequenas concentrações de ácidos graxos *trans* possam ser encontradas em gorduras interesterificadas (SILVA, 2009). A interesterificação é uma reação de reorganização dos ácidos graxos na cadeia principal do triacilglicerol (Figura 4).

Figura 4 - Reação de interesterificação.



Fonte: Jorge (2009).

A modificação ocorre por meio da quebra de um triacilglicerol específico (hidrólise), com a remoção de ácidos graxos e substituição aleatória por outros ácidos graxos, até atingir o equilíbrio (randomização). O rearranjo pode ocorrer em uma mesma molécula de triacilglicerol (intramolecular) ou entre diferentes moléculas de triacilgliceróis (intermolecular), o que causa alterações nas propriedades físicas e químicas, como no ponto de fusão, viscosidade e cristalização de óleos e gorduras (D'AGOSTINI; GIOIELLI, 2002).

A presença de catalisadores inorgânicos, como metóxido de sódio ou alcóxido de sódio, é responsável pela formação de ânions fortes que atacam a carbonila do éster, além de colaborar para acelerar a reação e consequentemente permite diminuir a temperatura e o tempo para que a reação ocorra (RIBEIRO et al., 2010).

Na indústria, a interesterificação é usada para modificar as propriedades físicas de óleos e gorduras que pode resultar tanto em um aumento, como em uma diminuição do ponto de fusão e do conteúdo de gordura sólida, dependendo da composição original dos acilgliceróis (D'AGOSTINI; GIOIELLI, 2002). Embora o método de interesterificação apresente vantagens sobre a hidrogenação, ainda é um método que requer a utilização de catalisadores e altas temperaturas.

### 2.3.3 Fracionamento

O fracionamento é um processo físico de modificação de óleo ou gordura que consiste em separar os triacilgliceróis a partir de cristalização por temperatura controlada, resultando em frações com características distintas de ponto de fusão e estabilidade, apresentando como vantagem a não formação de compostos com isomeria *trans* e ausência de catalisadores (JORGE, 2009).

A técnica de fracionamento é comumente utilizada para modificação de óleos e gorduras que permitem a separação de triacilgliceróis em frações com diferentes temperaturas de fusão e propriedades físicas que são adequadas para uma variedade de produtos alimentícios. O fracionamento se baseia em uma cristalização do óleo por resfriamento, seguido de separação física da oleína (fração líquida) de menor ponto de fusão, de maneira geral, com maior concentração de ácidos graxos insaturados do óleo de referência, conferindo assim, uma maior estabilidade. Por outro lado, a fração sólida denominada de estearina, geralmente concentrada em ácidos graxos saturados, apresenta maior ponto de fusão (KELLENS et al., 2007; SONWAI et al., 2017). Devido a essas características, a oleína de palma apresenta aplicações distintas e é extensamente usada como óleo. Já a estearina de palma é uma gordura sólida não hidrogenada, sendo um componente para a produção de margarinas, que são livres de ácidos graxos *trans*, além do emprego desse óleo em panificação, biscoitos, sorvetes e

coberturas (BONOMI; LUCCAS; KIECKBUSCH, 2012; RAMLI; SIEW; CHEAH, 2008).

O fracionamento é dado por etapas de homogeneização, cristalização e separação. Inicialmente, a gordura/óleo é aquecida, elevando sua temperatura acima do ponto de fusão, para que ocorra uma homogeneização de todos os compostos presentes na gordura ou óleo, em seguida, ocorre um resfriamento lento para que os triacilgliceróis formem cristais estabilizados, que posteriormente são filtrados ou centrifugados para a separação das frações formadas (ZALIHA et al., 2004).

A etapa de cristalização é determinante no fracionamento, que é dividido em: nucleação e crescimento de cristais. A nucleação é o processo da formação dos primeiros cristais estáveis na mistura de triacilgliceróis fundidos. O processo pode ser homogêneo se os cristais são formados por todo óleo, ou heterogêneo quando os cristais se formam na superfície do óleo ou na parede do recipiente (BOOTELLO et al., 2011).

Uma vez que são formados os cristais, esses podem crescer incorporando moléculas de triacilgliceróis da fase líquida na fase cristalina. O crescimento dos cristais irá cessar quando a concentração dos triacilgliceróis mais saturados atingir a sua solubilidade constante na fase líquida. As atrações existentes entre os cristais que produzem aglomerações e formação de agregados contribuem para facilitar a separação das fases. Esses grandes cristais tendem a agrupar-se e podem prender parte da fase líquida, resultando em uma separação menos eficiente, o que leva à formação de uma fração de estearina com consistência macia e a um baixo rendimento da fração oleína, prejudicando a eficiência da técnica (BOOTELLO et al., 2011; KELLENS et al., 2007).

O desafio em utilizar o fracionamento é a separação completa das frações devido à formação de cristais, que tendem a agrupar-se e podem prender parte da fase líquida resultando em uma separação menos eficiente. Diversos fatores podem afetar a eficiência do processo em formar cristais durante o fracionamento, como resfriamento e velocidade de agitação na

formação dos cristais, visto que, a combinação desses dois fatores leva a formação de cristais pequenos, quando a agitação for intensa, seguido de resfriamento rápido dificultando a separação (RODRIGUES-RACT et al., 2010).

O fracionamento se divide em três tecnologias: com tensoativo, com solvente e a seco. O fracionamento com tensoativo foi desenvolvido para melhorar a separação da fase cristalizada, diminuindo a viscosidade do óleo pela adição de agente tensoativo. O agente tensoativo geralmente utilizado é o lauril sulfato de sódio, que em combinação com um eletrólito (sulfato de magnésio), é adicionado ao óleo para a cristalização. A separação das fases é realizada por centrifugação. Posteriormente as frações oleína e estearina são lavadas e secas para remover vestígios de tensoativo (KELLENS et al., 2007).

Em relação ao fracionamento com solvente, assim como o fracionamento com tensoativo, a adição do solvente tem a função de diminuir a viscosidade do óleo e aumentar a solubilidade dos triacilgliceróis na micela óleo-solvente. Os solventes normalmente utilizados são acetona ou hexano que são adicionados ao óleo após o aquecimento de ambos. A etapa seguinte é o resfriamento à temperatura de cristalização do óleo, que pode ser realizada com agitação ou não. A separação das fases é realizada com filtração e posteriormente o solvente é evaporado (BAKOTA et al., 2013; BOOTELLO et al., 2015; KELLENS et al., 2007). A desvantagem do fracionamento com detergente, assim como no fracionamento com solvente é o alto custo e a geração de resíduos nos processos.

O fracionamento a seco é um método de modificação simples, de baixo custo, classificado como “natural” ou “verde” (sem presença de reagente químico). Nesse processo, inicialmente o óleo ou a gordura é aquecido para total fusão dos triacilgliceróis; em seguida, ocorre o resfriamento controlado para a cristalização com o uso ou não de agitação, seguida da separação da oleína (fase líquida) e estearina (fase sólida). Métodos como filtração e centrifugação podem ser utilizados na separação.

No resfriamento os óleos podem apresentar altas viscosidades, o que dificulta o grau de cristalização, assim como a transferência de calor, possibilitando a formação de grandes cristais que aglomeram, podendo incorporar uma fração na outra, dificultando a separação. No entanto, quando o resfriamento é lento e controlado esse problema diminui, proporcionando uma separação eficiente das frações oleína e estearina (CHALEEPA; ULRICH, 2011; KELLENS et al., 2007).

### **3 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A Macaúba apresenta-se como uma alternativa promissora de fonte oleaginosa devido à presença de óleo em quase todo o fruto. O óleo da amêndoa da Macaúba possui características físicas e químicas atraentes para desenvolvimento de novos produtos com base alimentícia.

Por essa razão, torna-se importante um estudo para avaliar a otimização de um processo alternativo de extração do óleo da amêndoa da Macaúba em meio aquoso de maneira simples e eficaz, além da modificação lipídica pelo processo de fracionamento que expressa diversas vantagens por ser físico e não alterar a composição molecular dos lipídios e propriedades nutricionais.

## REFERÊNCIAS

AINI, I. N.; MISKANDAR, M. S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 4, p. 422-432, July 2007.

AMARANTE, R. C. A. et al. Oil extraction from castor using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824-6829, Apr. 2014.

AUED-PIMENTEL, S. et al. Ácidos graxos saturados versus ácidos graxos trans em biscoitos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 62, n. 2, p. 131-137, jan. 2003.

BAKOTA, E. L. et al. Solvent fractionation of rice bran oil to produce a spreadable rice bran product. **European Journal of Lipid Science Technology**, Weinheim, v. 115, n. 8, p. 847-857, Aug. 2013.

BERTON, L. H. C. **Avaliação de populações naturais, estimativas de parâmetros genéticos e seleção de genótipos elite de Macaúba (Acrocomia aculeata)**. 2013. 150 p. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônômico, Campinas, 2013.

BONOMI, E. C.; LUCCAS, V.; KIECKBUSCH, T. G. Characterization of the stearin obtained by thermal fractionation of anhydrous milk fat. **Procedia Engineering**, Maryland Heights, v. 42, p. 918-923, Aug. 2012.

BOOTELLO, M. A. et al. Dry fractionation and crystallization kinetics of high-oleic high-stearic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 88, n. 10, p. 1511-1519, Oct. 2011.

BOOTELLO, M. A. et al. Effect of solvents on the fractionation of high oleic-high stearic sunflower oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 172, p. 710-717, Apr. 2015.

BRENNAN, J. G. **Food engineering operations**. England: Elsevier Applied Science, 1990. 706 p.

BRESSAN, J. et al. Impacto hormonal e inflamatório de diferentes

composições dietéticas: ênfase em padrões alimentares e fatores dietéticos específicos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 572-581, July 2009.

CHALEEPA, K.; ULRICH, J. Emulsion fractionation of coconut oil: a new fractionation technology. **Chemical Engineering & Technology**, Weinheim, v. 34, n. 4, p. 557–562, Mar. 2011.

CHEN, B.-K.; DIOSADY, L. L. Enzymatic aqueous processing of coconuts. **International Journal of Applied Science and Engineering**, Oxford, v. 1, n. 1, p. 55-61, Dec. 2003.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Phenolic compounds, carotenoids, tocopherols and fatty acids present in oils extracted from palm fruits. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 31, n. 2, p. 309-320, jul./dez. 2013.

COLOMBO, C. A. et al. Macaúba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **Oilseeds & Fats, Crops and Lipids**, [Sl.], v. 25, n. 1, p. 1-9, Jan./Feb. 2018.

CUSTÓDIO, A. F. **Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação**. 2003. 247 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L. A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 345-354, set. 2002.

DECKER, E. A. The role of stereospecific saturated fatty acid positions on lipid nutrition. **Nutrition Reviews**, Washington, v. 54, n. 4, p. 108-110, Apr. 1996.

DARIO, M. F. et al. Synergistic photoprotective activity of nanocarrier containing oil of *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex. Martius–Arecaceae. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 112, p. 305–312, Feb. 2018.

EMBONG, M. B.; JELEN, P. Technical feasibility of aqueous extraction of rapeseed oil – a laboratory study. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, Ottawa, v. 10, n. 4, p. 239-243, Oct. 1977.

FILLY, A. et al. Extraction of aroma compounds in blackcurrant buds by alternative solvents: theoretical and experimental solubility study. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 17, n. 12, p. 1268-1275, Dec. 2014.

GHAZANI, S. M.; LIATAS, A. M.; MARANGON, A. G. Micronutrient content of cold-pressed, hot-pressed, solvent extracted and RBD canola oil: implications for nutrition and quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 116, n. 4, p. 380-387, Dec. 2013.

GHORBANZADEH, R.; REZAEI, K. Optimization of an aqueous extraction process for pomegranate seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 94, n. 12, p. 1491-1501, Sept. 2017.

HAGENMAIER, R. D. Aqueous processing of full-fat sunflower seeds: yields of oil and protein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 51, n. 10, p. 470-471, Oct. 1974.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Extraction of rice bran oil using aqueous media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnolgy**, Oxford, v. 75, n. 5, p. 348-352, May 2000.

HARP, T. K.; HAMMOND, E. G. Stereospecific analysis of soybean triacylglycerols. **Lipids**, Chicago, v. 33, n. 2, p. 209-216, Feb. 1998.

HIANE, P. A.; PENTEADO, M. V. C. Caratenoides e valor de vitamina A do fruto e da farinha de Bocaiúva (*Acrocomia mokayayba* Barb. Rodr.) no estado de Mato Grosso do Sul. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 158-168, jul./dez. 2005.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009. 165 p.



KELLENS, M. et al. Palm oil fractionation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 4, p. 336–349, Apr. 2007.

KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, p. 503-507, Mar. 2016.

LI, P. et al. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing. **Journal of Food Engineering**, London, v. 173, p. 15-24, Mar. 2016.

LISINGEN, L. V.; CERVI, A. C. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex Mart., nova ocorrência para a flora do Estado do Paraná. **Acta Biológica Paranaense**, Curitiba, v. 38, n. 3/4, p. 187-192, 2009.

LIYANA-PATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 93, n. 1, p. 43-56, Nov. 2005.

LORENZI, G. M. A. C. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. – **Areaceae**: bases para o extrativismo sustentável. 2006. 156 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

LUSAS, E. W.; LAWHON, J. T.; RHEE, K. C. Producing edible oil and protein from oilseeds by aqueous processing. **Oil Mill Gazetteer**, Houston, v. 86, n. 10, p. 28-34, 1982.

MANCINI, A. et al. Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: effects on health. **Molecules**, Basel, v. 20, n. 9, p. 17339-17361, Sept. 2015.

MARTINEZ, M. L. et al. Screw press extraction of almond (*Prunus dulcis* (Miller) DA Webb): oil recovery and oxidative stability. **Journal of Food Engineering**, London, v. 119, n. 1, p. 40-45, Nov. 2013.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MOTA, C. S. et al. Exploração sustentável da Macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 32, n. 265, p. 41-51, nov./dez. 2011.

NUNES, A. A. et al. Effect of acrocomia aculeata kernel oil on adiposity in type 2 diabetic rats. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 73, n. 1, p. 61–67, Mar. 2017.

NUNES, C. A. **Tecnologia de óleos e gorduras para engenharia de alimentos**. Lavras: Ed. UFLA, 2013.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2. ed. New York: CRC Press, 2004. 612 p.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A Hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 1, p. 47-62, fev. 2013.

RABRENOVIC, B. B. et al. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds. **Food Science and Technology**, London, v. 55, n. 2, p. 521-527, Mar. 2014.

RAMLI, M. R.; SIEW, W. I.; CHEAH, K. Y. Properties of high-oleic palm oils derived by fractional crystallization. **Journal of Food Science**, Champaing, v. 73, n. 3, p. C140-C145, Apr. 2008.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Interesterification: alternative for obtaining zero trans fat bases for food applications. In: HAGHI, A. K. (Org.). **Advances in food science and technology**. New York: Nova Science Publishers, 2010. p. 113-182.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 1996. 559 p.

RODRIGUES, J. N. et al. Physical and chemical properties of milkfat and phytosterol esters blends. **Food Research International**, Barking, v. 40, n. 6, p. 748-755, July 2007.

RODRIGUES-RACT, J. N. et al. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de

girassol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 258-267, mar. 2010.

ROMBAUT, N. et al. Grape seed oil extraction: Interest of supercritical fluid extraction and gas-assisted mechanical extraction for enhancing polyphenol co extraction in oil. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 17, n. 3, p. 284-292, Mar. 2014.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D. L.; NIRANJAN, K. Simultaneous aqueous extraction of oil and protein from soybean: mechanisms for process design. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 76, n. 4, p. 224-230, Dec. 1998.

SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 132-138, jan./mar. 2005.

SILVA, I. C. C. **Uso de processos combinados para aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de Macaúba**. 2009. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SINGH, J.; BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of Food Engineering**, London, v. 43, n. 2, p. 75-82, Feb. 2000.

SONWAI, S. et al. Characterization of coconut oil fractions obtained from solvent fractionation using acetone. **Journal of Oleo Science**, Tókyo, v. 66, n. 9, p. 951-961, Apr. 2017.

ZALIHA, O. et al. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation, **Food Chemistry**, Barking, v. 86, n. 2, p. 245–250, June 2004.

## SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

### ARTIGO 1 - MULTI-TARGET RESPONSE SURFACE OPTIMIZATION OF AQUEOUS EXTRACTION OF MACAÚBA KERNEL OIL

#### Abstract

Macaúba (*Acrocomia aculeata*) is a promising tropical palm for the production of vegetable oil for both food and non-food sectors. In this work, a multi-target response surface optimization of aqueous extraction of Macaúba kernel oil aimed to maximize the oil yield and minimize the free acidity and peroxide value. High yield was achieved at high pH, long times and mild temperatures, but this condition contributed to elevating the peroxide value of the oil. On the other hand, pH presented the only significant effect on the oil acidity, which decreased with the increase of pH in the aqueous medium. Therefore the multi-target response surface optimization based on a desirability approach showed that pH 11, room temperature (25°C) and a 60 min agitation time was preferred to obtain high yield and low free acidity and peroxide values. This condition resulted in 30% yield (63.1% of the yield obtained by solvent extraction), 0.3% free acidity and a peroxide value of 2.9 meqO<sub>2</sub>/kg. The oil from the optimized aqueous extraction had a higher saturated fatty acids content compared to that from solvent extraction, especially of fatty acids with < 14 carbon atoms, which can make the oil harder and useful for producing special fats for specific food applications.

**Keywords:** Lipid. Fatty acid. Palm. Desirability.

## 1 INTRODUCTION

*Acrocomia aculeata* (known as Macaúba or bocaiuva) is a promising tropical palm for the production of vegetable oil for both the food and non-food sectors (PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019). It grows in the dry areas from Mexico and the Caribbean Islands to northern Argentina. The fruit of 3.0-5.0 cm diameter has a mucilaginous fibrous mesocarp with sweet taste. The endocarp strongly adheres to the mesocarp and the seed shows a large endosperm. The fruits consist of approximately 20% hull, 40% pulp, 33% endocarp and 7% kernel (COLOMBO et al., 2018). The kernel (seed) has about 50% of an oil rich in lauric acid (~30%) and oleic acid (~40%), in addition to bioactive compounds, such as phenolics, tocopherols and carotenoids, especially  $\alpha$ -tocopherol, thus representing an important source of vitamins A and E (COIMBRA; JORGE, 2012).

Macaúba kernel oil (MKO) has played important roles due to its particular composition. MKO showed hypoglycemic effect in an experiment in which type 2 diabetic rats fed with MKO had reduction of blood glucose level in comparison with the diabetic control group. Furthermore, a small fraction of total dietary medium chain fatty acid was accumulated in the epididymal adipose tissue of rats fed with MKO (NUNES et al., 2017). An improvement of photoprotective activity in the development of a nanocarrier was achieved by the use of MKO, indicating that this oil can be a potentially superior alternative adjuvant allowing the use of the renewable vegetable source (DARIO et al., 2018).

Screw press and solvent extraction are methods commonly used to obtain this kind of oil. A drawback in the screw press process is the temperature of the oil leaving the press. Due to friction, pressing is accompanied by the release of heat, which can degrade compounds of interest (PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019; RABRENOVIC et al., 2014). Although solvent extraction achieves high oil yield, inhalation exposure to large amounts of hexane is harmful to health and the explosive

nature may jeopardize the safety of plants and humans (LI et al., 2016). On the other hand, aqueous extraction is a process that can be used to recover vegetable oils with good quality. This process may be safer, environmentally friendly and economical, mainly when compared to solvent extraction (KHOEI; CHEKIN, 2016; YUSOFF et al., 2016).

In the aqueous extraction, the feedstock is milled and stirred with water under suitable conditions, which breaks the vegetable cells and allow the withdrawal of oil from plant tissues. This extraction can produce oils with characteristics different from those extracted by others methods, such as a lower color imparting components, lower free fatty acid content or a higher content of unsaturated fatty acids (GHORBANZADEH; REZAEI, 2017; KHOEI; CHEKIN, 2016). Oils from different vegetable sources have been efficiently extracted by aqueous extraction, such as maize germ oil (NIKIFORIDIS; KIOSSEOGLU, 2009), soybean oil (CAMPBELL et al., 2011), and rice bran oil (KHOEI; CHEKIN, 2016).

The low yield is an inconvenience of the aqueous extraction, which can be affected by some process variables, such as feedstock/water ratio, pH, time, temperature and agitation speed (GHORBANZADEH; REZAEI, 2017; HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000; KHOEI; CHEKIN, 2016). The optimal extraction conditions can vary among different feedstocks. High yield in the aqueous extraction of soybean oil was reached at pH above 8, while irrelevant effect of the solid/water ratio was verified in this process (ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998). No influence of solid/water ratio and agitation speed was verified on the yield of rice bran oil in an aqueous extraction process, but a recovery around 80% was reached at pH 12 with some increase at high temperature and time (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000).

Therefore, this work aimed to optimize a process for aqueous extraction of Macaúba kernel oil using a five-level tree-variable central composite design and response surface methodology. The multi-target optimization aimed to maximize the yield of oil and minimize free acidity and

peroxide value. In addition, the quality and the fatty acid composition of the oil from optimized process of aqueous extraction were determined and compared to the oil extracted with organic solvent.

## **2 MATERIAL AND METHODS**

### **2.1 Samples**

The Macaúba fruits were collected in the south-east region of Brazil (Lavras, Minas Gerais state). All fruits were collected directly from the ground, and they were ripe, firm and had no injuries. Whole fruits were dried at room temperature for 5 days. After drying, the kernel was separated from the core with the aid of a vice. The moisture was determined immediately before each extraction process using a moisture determination balance (i-Thermo 163L – BEL Engineering) at 105°C.

### **2.2 Aqueous extraction**

About 30 g of Macaúba kernels and 300.0 ml of distilled water were milled in a blender for 5 minutes. Afterwards, the pH was adjusted according to factorial design (Table 1) using NaOH 1.0 mol l<sup>-1</sup> or HCl 1.0 mol l<sup>-1</sup>. The mixture was agitated in a mechanical stirrer at 500 rpm in a water bath at temperature and time according to factorial design (Table 1). The mixture was then centrifuged (relative centrifugal force of 2150g) for 10 minutes. In order to break the emulsion, the upper phase was separated and cooled at -10°C for 12 h. The material was heated at 60°C and centrifuged for 5 minutes. The oil was separated, weighed and stored in a closed bottle at -10°C until analysis. The oil yield was calculated by gravimetric analysis on a dry basis.

### **2.3 Solvent extraction**

The solvent extraction was carried out in a Soxhlet apparatus using

ethyl ether as extractor solvent. After solvent evaporation, the oil was weighed and stored in a closed bottle at -10°C until analysis.

#### **2.4 Oil characterization**

Obtained oils were characterized according to following parameters:

- *Free acidity*, expressed as the percentage of free oleic acid, according to the AOCS method Ca 5a-40.
- *Peroxide value*, expressed in milliequivalents active oxygen contained in 1 kg of oil, according to AOCS method Cd 8b-90.
- *Iodine value*, expressed as the amount of iodine absorbed by 100 g of sample, calculated using the fatty acid composition according to AOCS method Cd 1c-85.
- *Saponification value*, defined by the amount in milligrams of potassium hydroxide needed to saponify 1 g of oil or fat, calculated using the fatty acid composition by AOCS method Cd 3a-94.
- *Fatty acid composition*. Samples were transesterified into methyl esters using potassium hydroxide in methanol and n-hexane, according to AOCS method Ce 2-66. The methyl esters were analyzed by gas chromatography (GC-2010 - Shimadzu) equipped with a flame ionization detector and an SPTM-2330 capillary column (30 mm x 0.25 mm x 0.2 µm). The standard used was a mixture of 37 methyl esters (Supelco 37 Component FAME Mix). The following operational parameters were used: split injection mode, split ratio 1:100; 1 µL injection volume; 240°C detector temperature; 250°C injector temperature; oven temperature program: held at 60°C for 1 minute, ramp of 5°C/min. Peak identification was resolved by comparing the retention times of the fatty acid methyl ester standards with the retention times of the observed peaks. Quantification was done by area normalization (%).



## 2.5 Statistical analysis

The effects of pH (from 7 to 12), temperature (from 25 to 70°C) and time (from 15 to 60 min.) on the aqueous extraction process of Macaúba kernel oil were evaluated by a five-level tree-variable central composite design (Table 1) and response surface methodology (RSM). A multi-target optimization aimed to maximize the yield and minimize free acidity and peroxide value based on a desirability function ( $d$ ) computed by:

$$d = \left( \frac{\hat{y} - L}{U - L} \right)^r \quad (1)$$

for yield with the desirability power ( $r$ ) of 1.2, and

$$d = \left( \frac{\hat{y} - U}{L - U} \right)^r \quad (2)$$

for free acidity and peroxide value with desirability power of 1.0, where  $\hat{y}$  is the experimental response,  $U$  is the upper and  $L$  is the lower value of the response (COSTA; LOURENÇO; PEREIRA, 2011). The desirability power ( $r$ )  $> 1$  for yield implies that its individual desirability value is very low unless the response gets very close to its maximum value. It prioritizes the maximization of the yield over the minimization of the free acidity and peroxide value.

The global desirability ( $D$ ) used in the RSM model was computed by the geometric mean of the individual desirability ( $d$ ) for yield, free acidity and peroxide value (COSTA; LOURENÇO; PEREIRA, 2011).

The RSM models were fitted using codified variables and only significant ( $p \leq 0.05$ ) regression coefficients were considered. In order to check the best fit, linear and quadratic models were tested by variance analysis (ANOVA). All calculations and graphs were carried out in Chemoface software (NUNES et al., 2012).

The optimum condition was found using the response surface model by computing the desirability from the combinations of pH (7-12, increment of 0.5), temperature (25-70°C, increment of 1°C) and time (15-60 min.,

increment of 1 min.).

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

The effect of agitation speed, solid/water ratio, pH, temperature and time over the oil yield was initially evaluated by a Plackett Burman design (data not shown), which indicated no significant effect of the agitation speed and solid/water ratio. Agitation speed and solid/water ratio also had no substantial effect on the aqueous extraction of rice bran oil, while time, pH, and temperature influenced the yield (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000). It was verified that despite the solid/water ratio not being relevant for yield, high ratios resulted in a mixture difficult to be agitated properly. Thus, the agitation speed was fixed at 500 rpm and the solid/water ratio at 1:10. Moreover, extractions at pH below 7 resulted in low yield, and therefore the experimental design considered a pH range above 7.

Under the conditions of the central composite design, the yield of MKO in the aqueous extraction process varied from 22% to 29% (Table 1), which is equivalent to 46.3% to 61.1% of the yield obtained by solvent extraction (47.5 g/100g).

Table 1. Yield, free acidity (FA) and peroxide value (PV) of the Macaúba kernel oil from aqueous extraction according to central composite factorial design.

Assay	pH	T(°C)	T(min.)	Yield (%)	FA	PV
1	8	34	24	22.0	3.9	2.9
2	8	34	51	25.0	4.6	5.7
3	8	61	24	26.5	4.9	3.4
4	8	61	51	22.9	4.7	6.8
5	11	34	24	23.0	0.3	5.0
6	11	34	51	29.0	0.3	4.0
7	11	61	24	24.5	0.3	6.9
8	11	61	51	25.9	0.4	6.6
9	7	47.5	37.5	24.0	6.6	6.0
10	12	47.5	37.5	26.9	0.0	8.3
11	9.5	25	37.5	25.1	1.0	3.9
12	9.5	70	37.5	25.5	2.4	5.9
13	9.5	47.5	15	24.0	1.4	1.9
14	9.5	47.5	60	26.8	3.4	3.9
15	9.5	47.5	37.5	24.4	2.8	3.0
16	9.5	47.5	37.5	23.9	2.4	2.9
17	9.5	47.5	37.5	24.1	1.9	2.3

Fonte: Do autor (2019).

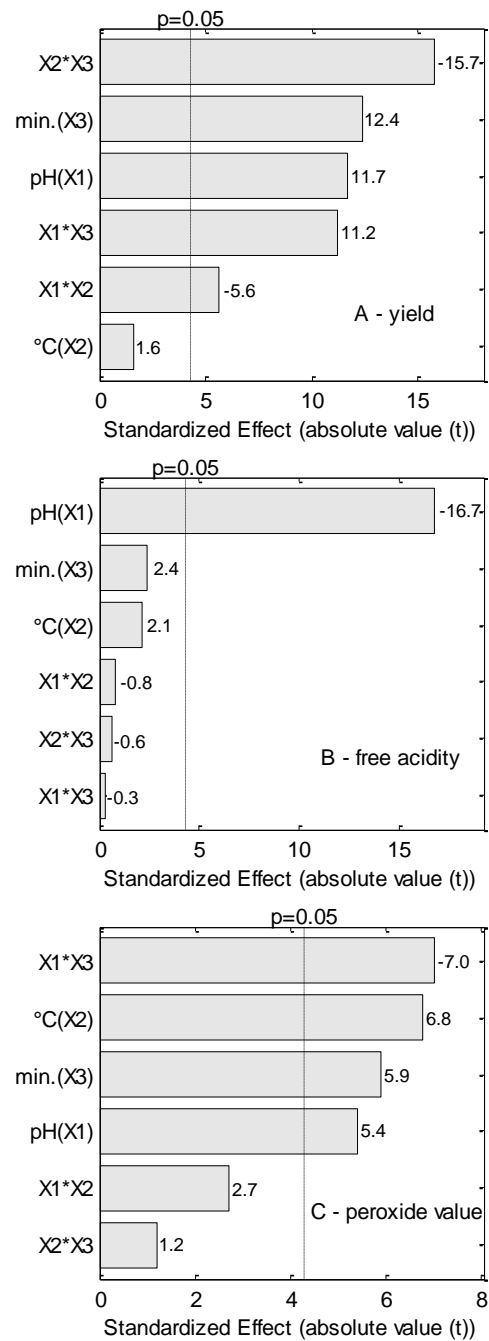
An effect analysis (Figure 1-A) of the process variables reveals that temperature and time had a high antagonistic interaction effect (X2\*X3) on the oil yield, while time had a positive and significant effect (X3). The effect of pH (X1) also was significantly positive, while its interaction with time (X1\*X3) was synergistic, but antagonistic with temperature (X1\*X2). As a result, high oil yields were achieved in high pH, long times and mild temperatures, corroborating the extraction under pH 11, at 34°C for 51 min. (experiment 6, Table 1), which yielded 29% oil.

Concerning the time effect, the driving force for extraction is initially high because the oil concentration gradient between the solid surface and the bulk of the solution is high. However the driving force is low after the initial period and the oil has to diffuse from the interior of the solid

(KHOEI; CHEKIN, 2016), which can be overcome by the increase in the solubilization of components of the cell wall with the increase of the extraction time.

Regarding the temperature effect, its increase contributes to decrease the oil viscosity and favor the withdrawal of oil from plant tissues, but excessive temperatures may cause the protein coagulation and the oil can be trapped in these structures, decreasing the extractability.<sup>10</sup> Regarding pH, it is reported that its variation has effects on extractability in an aqueous extraction process. The solubility of the proteins depends on its isoelectric point in the oil source, which is influenced by pH and affects the withdrawal of oil from the particles. The pH also affects the stability and solubility of the oleosins that surround the oil droplets and the oleosins in the membrane of fatty tissues. Thus, the suitable pH for aqueous extraction of oils from different sources can vary due to the different proteins in their structures (GHORBANZADEH; REZAEI, 2017; NIKIFORIDIS; KIOSSEOGLOU, 2009). Most aqueous extraction processes reached high yield at high pH due to the protein solubility being highest at basic pH (CAMPBELL et al., 2011; KHOEI; CHEKIN, 2016; ROSENTHAL; PYLE; NIRANJAN, 1998), but for some oil sources the suitable pH for extraction can be low (GHORBANZADEH; REZAEI, 2017).

Figure 1 - Effects of pH, temperature and time on yield (A), free acidity (B) and peroxide value (C) of the Macaúba kernel oil from aqueous extraction.



Fonte: Do autor (2019).

The effect of pH was only significant in the free acidity of the MKO from aqueous extraction (Figure 1-B), for which the negative value indicates the free acidity decreased with the increase of pH. This can be clearly verified by regression of pH against free acidity (Table 1), resulting in a  $R^2$  of 0.9. As reported for aqueous extraction of other oils, this effect can be a consequence of the neutralization of free fatty acids on the alkaline medium of extraction (KHOEI; CHEKIN, 2016; CAMPBELL et al., 2011).

All main effects of pH, time and temperature were significantly synergistic on the peroxide value, but the interaction pH x time ( $X_1 * X_3$ ) had an antagonistic effect (Figure 1-C). Therefore, lower peroxide values were obtained under mild conditions of pH, time and/or temperature. Some works have reported that the lipoxygenase activity increases with the increase of pH, contributing to oil oxidation (ASBI; WEI; STEINBERG, 1989) but this enzyme can be inactivated after a few minutes at high temperatures (50-70°C), (LUDIKHUYZE et al., 1998). Furthermore, the presence of hydroxide ions ( $OH^-$ ) can accelerate triacylglycerol hydrolysis, producing free fatty acids, monoacylglycerols, and diacylglycerols, which are amphiphilic and can accelerate the rate of lipid oxidation. This rate acceleration is due to the formation of association colloids, since the interface between oil and water is a possible location for the lipid oxidation (CHAIYASIT et al., 2007; KIM et al., 2016).

In order to optimize a suitable condition to obtain MKO by aqueous extraction, the global desirability (D) was computed aiming to maximize the yield and minimize the free acidity and peroxide value. Therefore, the pH, temperature and time values from the factorial design (Table 1) were regressed against the respective global desirability using least square regression. A quadratic model had the best fit (Equation 2), with  $R^2$  of 0.88, Adjusted  $R^2$  of 0.80, significant regression ( $p < 0.05$ ) and non-significant lack of fit ( $p > 0.05$ ). The linear term for time, as well as the quadratic terms for temperature and time, was not-significant ( $p > 0.05$ ). The regression coefficients (Equation 2) indicate that the pH ( $X_1$ ) had the major influence

over the desirability, with a higher desirability at high pH, but with a maximum due to the significance of its negative quadratic term ( $X_1^2$ ). In fact, pH had high influence over all evaluated responses (yield, acidity and peroxides) as previously discussed (Figure 1), *i.e.*, the increase of pH contributed to increase the yield, decrease the acidity and increase the peroxide value, with significant interactions with time and temperature (except for free acidity). The interaction effects (Equation 3) of pH with temperature ( $X_1X_2$ ) and time ( $X_1X_3$ ), as well as of temperature with time ( $X_2X_3$ ), indicates that higher desirability can be reached by combinations of high pH for long periods in mild temperature. This can be confirmed by the response surfaces (Figure 2), in which high desirability at pH 11-12, time of 51-60 min., and temperature of 34-25°C can be detected. These conditions resulted in a higher yield and better oil quality (low acidity and acceptable peroxide value).

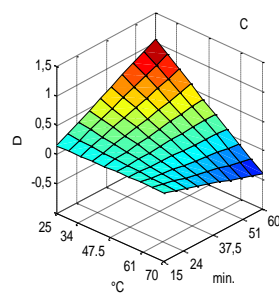
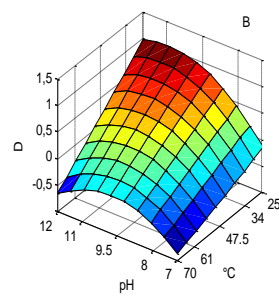
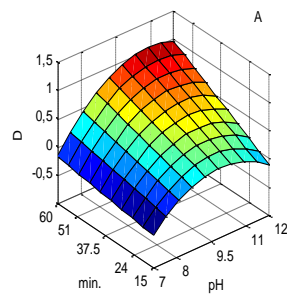
$$D = -8.574 + 1.604X_1 + 0.055X_2 - 0.004X_1X_2 + 0.003X_1X_3 - 0.001X_2X_3 - 0.078X_1^2 \quad (3)$$

A multi-target numerical optimization based on the desirability model (Equation 3) was carried out and considered the following ranges: pH from 7 to 12 in increments of 0.5, temperature from 25 to 70°C in increments of 1°C, and time from 15 to 60 min. in increments of 1 min. After computing the global desirability for all variable combinations, the predicted condition, would result in a high yield and low free acidity and peroxide value, was found to be an extraction at pH 11, 25°C for 60 min. Thus, a new aqueous extraction of the MKO was carried out under those conditions, which resulted in a yield of 30% (63.1 % of the yield obtained by solvent extraction), free acidity of 0.3% and peroxide value of 2.9 meqO<sub>2</sub>/kg. This yield was comparable to that reported for the aqueous extraction of Pomegranate Seed Oil (GHORBANZADEH; REZAEI, 2017).

The oil from the optimized aqueous extraction process was analyzed for fatty acids content. The oils from solvent extraction and aqueous

extraction had a predominance of lauric acid (C12:0) and oleic acid (C18:1) (Table 2), corroborating previous works (MOREIRA et al., 2013; COIMBRA; JORGE, 2011).

Figure 2 - Surface responses for pH, temperature and time against the desirability (combination of yield, free acidity and peroxide value) for the aqueous extraction of Macaúba kernel oil.



Fonte: Do Autor (2019).



Table 2 - Fatty acid composition, Iodine value and Saponification value of the Macaúba Kernel oil from aqueous extraction.

<b>Fatty acid</b>	<b>Solvent extraction</b>	<b>Aqueous extraction</b>
<b>C6:0</b>	0.4	0.4
<b>C8:0</b>	4.6	5.6
<b>C10:0</b>	3.5	4.1
<b>C12:0</b>	41.5	45.7
<b>C14:0</b>	8.9	9.2
<b>C16:0</b>	6.6	6.3
<b>C18:0</b>	2.3	2.1
<b>C18:1n9c</b>	29.1	24.1
<b>C18:2n6c</b>	3.4	2.8
<b>Σsaturated</b>	67.5	73.1
<b>Σunsaturated</b>	32.5	26.9
<b>Iodine value (gI<sub>2</sub>/100g)</b>	30.9	25.6
<b>Saponification value (mgKOH/g)</b>	209.2	230.1

Fonte: Do Autor (2019).

The oil from aqueous extraction had a higher proportion of saturated fatty acids when compared to the oils extracted with hexane (Table 2). The increase in the saturated portion was mainly due to the higher proportion of short- and medium-chain saturated fatty acids (C8:0-C14:0). On the other hand, the proportions of long-chain saturated fatty acids (C16:0 and C18:0) were slightly lower, in addition to a lower proportion of unsaturated fatty acids (C18:1 and C18:2). Consequently the oil from aqueous extraction had a higher saponification value, since this oil had a lower average fatty acid molecular weight when compared to the oil from solvent extraction, as well as a lower iodine value because of its lower proportion of unsaturated fatty acids. These differences can be explained by the different affinity of fatty acids for the aqueous medium, which is influenced by the chain length. It was reported that, even being low, the solubility of saturated fatty acids in water increases with the decrease of hydrocarbon chain length (KHUWIJITJARU; ADACHI; MATSUNO, 2003). Therefore,

triacylglycerols with short- and medium-chain saturated fatty acids would have the migration from vegetable tissue to the aqueous medium favored, which can explain the higher proportions of these fatty acids in the oil from aqueous extraction. The increase in saturated fatty acid content in lauric oils, such as MKO, can play an essential role in the change of its thermal properties, especially turning the oil harder and useful as a specialty fat such as chocolate-type coating fats and fats for margarine, as reported for fractions of coconut oil (SONWAI et al., 2017).

#### **4 CONCLUSION**

The aqueous extraction has been shown to be effective for extracting Macaúba kernel oil. Key factors affecting aqueous extraction of Macaúba kernel oil were identified. Both yield and peroxide value of the Macaúba kernel oil were influenced by pH, time, and temperature in the aqueous extraction process. High yield was achieved at high pH, long times, and mild temperatures, but this condition contributed to elevating the peroxide value. On the other hand, pH presented the only significant effect on the oil acidity, which decreased with the increase of pH in the aqueous medium. Therefore, the ideal condition for obtaining a higher oil yield was not the same for obtaining a better oil quality. The multi-target response surface optimization based on a desirability approach showed that pH 11, room temperature (25°C) and agitation time of 60 min was preferred to obtain high yield and low free acidity and peroxide value. Although of lower yield, the oil from the optimized aqueous extraction had a higher saturated fatty acids content compared to that from solvent extraction, especially of fatty acids with < 14 carbon atoms, which can make the oil harder and useful for produce special fats for specific food applications.

## REFERENCES

- ASBI, B. A.; WEI, L. S.; STEINBERG, M. P. Effect of pH on the Kinetics of Soybean Lipoxygenase-1. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 54, p. 1594–1595, Nov. 1989.
- Campbell, K. A. et al. Advances in aqueous extraction processing of soybeans. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Berlin, v. 88, n. 4, p. 449–465, Apr. 2011.
- CHAIYASIT, W. et al. Role of Physical Structures in Bulk Oils on Lipid Oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 47, n. 3, p. 299–317, Feb. 2007.
- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *syagrus oleracea*, *syagrus romanzoffiana*, and *acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 76, n. 8, p. 1156–1161, Oct. 2011.
- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and Macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 92, n. 3, p. 679–684, Feb. 2012.
- COLOMBO, C. A. et al. Macaúba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **Oilseeds & Fats, Crops and Lipids**, [Sl.], v. 25, n. 1, p. 1-9, Jan./Feb. 2018.
- Costa, N. R., Lourenço, J. Pereira, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Barcelona, v. 107, n. 2, p. 234–244, Jul. 2011.
- DARIO, M. F. et al. Synergistic photoprotective activity of nanocarrier containing oil of *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex. Martius–Arecaceae. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 112, p. 305–312, Feb. 2018.
- GHORBANZADEH, R.; REZAEI, K. Optimization of an aqueous extraction process for pomegranate seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 94, n. 12, p. 1491-1501, Sept. 2017.
- HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Extraction of rice bran oil using aqueous media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnoloy**, Oxford, v. 75, n. 5, p. 348-352, May 2000.

KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, p. 503-507, Mar. 2016.

KHUWIJTJARU, P. ADACHI, S. MATSUNO R, Solubility of Saturated Fatty Acids in Water at Elevated Temperatures. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, Tokyo, v. 66, n. 8, p. 1723–1726, Aug. 2003.

KIM, J. Y., et al. Effects of pH on the rates of lipid oxidation in oil–water system. **Applied Biological Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 157–161, Apr. 2016.

LI, P. et al. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing. **Journal of Food Engineering**, London, v. 173, p. 15-24, Mar. 2016.

LUDIKHUYZE. L. et al. Effect of Combined Pressure and Temperature on Soybean Lipoxygenase. 1. Influence of Extrinsic and Intrinsic Factors on Isobaric-Isothermal Inactivation Kinetics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 46, n. 10, p. 4074–4080, Sept. 1998.

MOREIRA, M. A. C, et al. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 48, p. 57–60, July 2013.

NIKIFORIDIS, C. V.; KIOSSEOGLU, V. Aqueous extraction of oil bodies from maize germ (*Zea mays*) and characterization of the resulting natural oil-in-water emulsion. **Agricultural and Food Chemistry**, London, v. 57, n. 12, p. 5591-5596, May 2009.

NUNES, A. A. et al. Effect of *acrocomia aculeata* kernel oil on adiposity in type 2 diabetic rats. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 73, n. 1, p. 61–67, Mar. 2017.

NUNES, C. A. et al., Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, Nov. 2012.

PRATES-VALÉRIO, P.; CELAYETA, J. M. F.; CREN, E. C. Quality parameters of mechanically extracted edible Macauba oils (*Acrocomia aculeata*) for potential food and alternative industrial feedstock application. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 121, n. 5, p. 1800329, May 2019.

RABRENOVIC, B. B. et al. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds. **Food Science and Technology**, London, v. 55, n. 2, p. 521-527, Mar. 2014.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D. L.; NIRANJAN, K. Simultaneous aqueous extraction of oil and protein from soybean: mechanisms for process design. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 76, n. 4, p. 224-230, Dec. 1998.

SONWAI, S. et al. Characterization of coconut oil fractions obtained from solvent fractionation using acetone. **Journal of Oleo Science**, Tókyo, v. 66, n. 9, p. 951-961, Apr. 2017.

YUSOFF, M. M. et al. Aqueous enzymatic extraction of *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 211, p. 400-4008, Nov. 2016.

**ARTIGO 2 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA,  
TÉRMICA E TEXTURAL DE FRAÇÕES DO ÓLEO DE AMÊNDOA  
DE MACAÚBA**

**RESUMO**

O óleo da amêndoa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta e média, sendo os ácidos láurico e oleico os mais abundantes, tendo ainda alta estabilidade oxidativa e substâncias bioativas. Assim como outros óleos láuricos, esse óleo tem consistência sólida em baixas temperaturas, mas tem baixo teor de gordura sólida em temperatura ambiente. Diante disso, o objetivo neste trabalho foi avaliar as características térmicas e texturais do óleo da amêndoa de Macaúba após o fracionamento. As frações (oleína e estearina) foram refracionadas obtendo-se assim seis frações. Essas frações foram analisadas quanto ao perfil de ácidos graxos, estabilidade oxidativa, perfil de cristalização e fusão, firmeza e estado físico em diferentes temperaturas. O perfil de ácidos graxos praticamente não se alterou nas frações, mas a estabilidade oxidativa das estearinas foi maior que das oleínas. O aumento do percentual de entalpia de cristalização e fusão em temperaturas mais baixas constatado nas oleínas, com conseqüente diminuição o teor de gordura sólida, firmeza e estabilidade oxidativa (em oposição às estearinas) sem uma relevante alteração do perfil de ácidos graxos sugerem que houve concentração de triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados nas posições sn1 e sn3 nas oleínas e na posição sn2 nas estearinas. Assim, foi possível obter uma oleína com 26% a menos de gordura sólida a 25 °C, 22% menos firme e se mantendo líquida até uma temperatura 3 °C abaixo do óleo, bem como uma estearina 23% mais firme.

**Palavras-chave:** Lipídio. Fracionamento. Triacilglicerol. Fusão. Firmeza.

## 1 INTRODUÇÃO

A Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira que se destaca por apresentar um alto teor de lipídio no fruto e pela alta produtividade por área plantada, sendo apontada como uma promissora fonte de óleo para os setores alimentícios e não alimentícios (PRATES-VALÉRIO; CELAYETA; CREN, 2019). O óleo extraído da amêndoa do fruto é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta e média, sendo os ácidos láurico e oleico os mais abundantes, o que confere ao óleo um ponto de fusão relativamente elevado e uma alta estabilidade oxidativa (COIMBRA; JORGE, 2012), além de substâncias bioativas como os carotenoides e tocoferóis (SCHEX et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2019).

O óleo da amêndoa da Macaúba pode ser considerado um óleo láurico por conter o ácido láurico em altas concentrações (cerca de 43%) e pequenas quantidades de ácidos graxos de cadeia média e curta, assim como os óleos de coco e de amêndoa de palma (óleo de palmiste). Esses óleos geralmente têm uma consistência sólida em baixas temperaturas, mas se fundem por completo até 30 °C. Entretanto, as faixas de fusão e o conteúdo de gordura sólida em temperatura ambiente são baixos e limitam a sua aplicação em alguns produtos, como coberturas e recheios. Por outro lado, por se cristalizarem em temperaturas baixas, podem ter o desempenho prejudicado em produtos à base de emulsões armazenados sob refrigeração, como margarinas. Entretanto, tais limitações podem ser contornadas por meio do fracionamento desses óleos, que consiste em um processo de separação no qual o óleo é cristalizado sob uma temperatura adequada para produzir uma fração "leve" (oleina) de menor ponto de fusão e uma fração "pesada" de maior ponto de fusão (estearina) (GUNSTONE, 2010; ROSSELL, 1985).

Em tempos em que a presença de ácidos graxos *trans* nos alimentos é questionada e cada vez mais evitada, processos de modificação lipídica

como o fracionamento ganham mais valor (KELLENS et al., 2007; SONWAI et al., 2017).

Óleos láuricos, principalmente o de palmiste, são amplamente fracionados para gerar frações úteis na produção de gorduras especiais, sorvetes, chocolate e margarinas (CALLIAUW; GIBON; GREYT, 2007; CHALEEPA; SZEPEŠ; ULRICH, 2010; KELLENS et al., 2007; ROSSELL, 1985; SONWAI et al., 2017). Além disso, o uso crescente de substitutos de manteiga de cacau contribui para aumentar a demanda por esse tipo de óleo. Portanto, há espaço para explorar outros óleos láuricos e suas frações, visando à obtenção de produtos com características distintas ou equivalentes àqueles obtidos a partir de óleos de palmiste ou de coco.

Assim, neste trabalho o objetivo foi obter frações do óleo de amêndoa de Macaúba e avaliar suas características químicas, térmicas e texturais. Para isso, as frações obtidas foram analisadas quanto ao perfil de ácidos graxos, estabilidade oxidativa, perfil de cristalização e fusão, firmeza e estado físico em diferentes temperaturas.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Obtenção do óleo**

Os frutos da Macaúba foram coletados no estágio maduro e quebrados em uma prensa hidráulica (Marcon, MA098). As amêndoas foram separadas com a ajuda de uma espátula.

A extração do óleo de amêndoa de Macaúba (OAM) foi realizada por esmagamento em prensa contínua Expeller (Home Up Gourmet Yoda). Em seguida o óleo foi centrifugado por 5 min a 4000 rpm (força centrífuga relativa de 2150g) para separação das partículas finas e armazenado sob refrigeração.

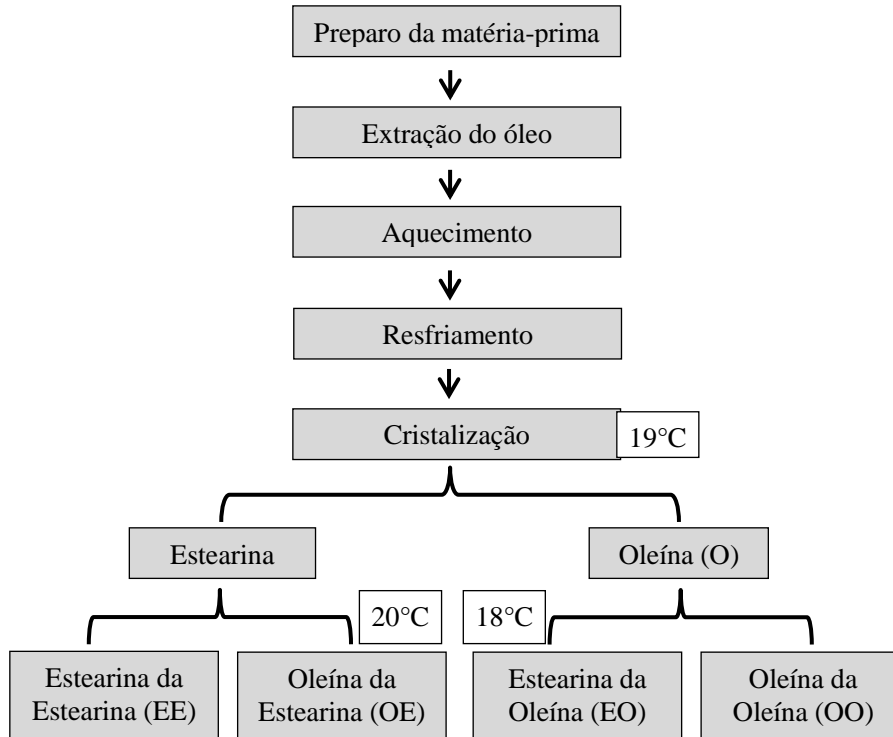


## 2.2 Fracionamento

A princípio o OAM foi aquecido em banho-maria (Warmnent HH-S3) a 60 °C por 15 min para garantir a completa fusão de todos os TAGs presentes. Em seguida, o óleo foi resfriado em BOD (T-34 - THELGA) na temperatura de 19 °C e mantido nessa temperatura durante 24 h. A separação das frações foi realizada por centrifugação (KASVI model: K14-4000) por 2 min em rotação de 4000 rpm, em que duas frações foram formadas (oleína e estearina). A oleína e a estearina foram pesadas para avaliação do rendimento. A temperatura e o tempo desse processo foram determinados por pré-testes visando obter quantidades relevantes das duas frações.

A oleína e a estearina obtidas no fracionamento do OAM foram submetidas a um novo processo de fracionamento. As temperaturas de fracionamento das frações oleína e estearina foram determinadas por pré-testes como sendo 20 °C para a estearina e 18 °C para a oleína. Todo o processo foi semelhante ao reportado para a primeira etapa de fracionamento. A Figura 1 resume as etapas dos processos.

Figura 3 - Fluxograma de fracionamento do óleo de amêndoa de Macaúba.



Fonte: Do Autor (2019).

### 2.3 Caracterização do óleo e das frações

- Índice de iodo: expresso como a quantidade de iodo absorvida por 100 g de amostra, calculada usando a composição de ácidos graxos de acordo com o método AOCS Cd 1c-85.

- Índice de saponificação: definido pela quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura, calculada utilizando a composição de ácidos graxos pelo método AOCS Cd 3a-94.

- Estabilidade oxidativa: determinada usando 3 g de amostra no aparelho Rancimat a 110 °C com uma taxa de fluxo de ar de 10 l/h e 50 mL

de água destilada em frascos contendo eletrodos, de acordo com o método AOCS Cd 12b -92.

- Composição de ácidos graxos: determinados após a transesterificação das amostras em ésteres metílicos usando hidróxido de potássio em metanol, de acordo com o método AOCS Ce 2-66. Os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia gasosa (GC-2010 - Shimadzu) equipada com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar SPTM-2330 (30 mm x 0,25 mm x 0,2 µm). O padrão utilizado foi a mistura de 37 ésteres metílicos (Supelco 37 Component FAME Mix). Os seguintes parâmetros operacionais foram utilizados: split de 1:100; 1 µL volume de injeção; temperatura do detector de 240 °C; temperatura do injetor de 260 °C; programa de temperatura do forno: 140 °C até 250 °C a 5 °C por 1 min, mantendo por 3 min. A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção dos padrões dos ésteres metílicos com os tempos de retenção dos picos observados. A quantificação foi feita por área relativa (%).

- Comportamento térmico e conteúdo de gordura sólida: determinados por Calorimetria Diferencial de varredura. Foram utilizadas condições pré-estabelecidas (MÁRQUEZ; PÉREZ; WAGNER, 2013) com modificações, em que a amostra foi aquecida em banho-maria (HH-S3-Warmnest) a 60 °C por 15 min e deixada a 4 °C por 24 h. O comportamento térmico foi determinado usando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC-60A- Shimadzu) acoplado ao controlador de fluxo (FC-60 A). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio tampadas. Foi realizado o resfriamento à temperatura ambiente até -50 °C a 10 °C/min, mantendo nessa temperatura por 10 min. As amostras foram aquecidas até 80 °C a 5 °C/min, usando amplitude de modulação de ±1 °C a cada segundo. O nitrogênio líquido foi utilizado para resfriamento. Os ajustes e a integração para determinação do perfil de fusão foram realizados nos programas

SciDavis e Fityk. A deconvolução dos picos foi feita no programa MagicPlot.

- Diagrama de fases experimental: as amostras foram colocadas em tubos de vidro de 5 mL e mantidos invertidos em temperaturas de 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26 °C por 24 h. O estado físico do material foi avaliado visualmente e descrito como sólido, líquido espesso ou líquido. Materiais que não fluíram foram classificados como sólidos, materiais que fluíram parcialmente foram classificados como líquidos espessos e os materiais que fluíram completamente foram classificados como líquidos (ROCHA et al., 2013).

- Textura: a amostra foi aquecida em banho-maria (HH-S3-Warmnest) a 60 °C por 15 min e deixado a 5 °C por 24 h. A firmeza foi determinada usando um texturômetro (TA.XT. plus) de acordo com as seguintes condições: velocidade de pré-ensaio de 1,0 mm/s, velocidade de teste 2,0 mm/s, distância de 12 mm e compressão com uma sonda cilíndrica de alumínio com 5 mm de diâmetro.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O fracionamento do OAM foi realizado em duas etapas. A primeira etapa rendeu 51% de oleína e 49% de estearina. Na segunda etapa, o fracionamento da oleína obtida na primeira etapa rendeu 43% de oleína (oleína da oleína) e 57% de estearina (estearina da oleína). Já o fracionamento da estearina obtida na primeira etapa rendeu 73% de oleína (oleína da estearina) e 27% de estearina (estearina da estearina). Essa diferença observada no fracionamento da estearina pode evidenciar a formação de uma estearina pastosa, onde parte não tenha formado cristais consistentes para eficiência da separação.

### 3.1 Caracterizações químicas

As frações obtidas nas duas etapas de fracionamento, bem como o OAM, foram caracterizadas quimicamente quanto ao perfil de ácidos graxos (AG) (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos (% área), índice de iodo, índice de saponificação e estabilidade oxidativa do óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.

Ácidos Graxos	OAM	O	E	OO	EO	OE	EE
Ácido caproico C6:0	0,8	0,8	0,8	1,0	1,1	1,2	0,9
Ácido caprílico C8:0	6,2	6,1	6,2	6,6	6,8	6,5	6,2
Ácido caprílico C10:0	4,2	4,1	4,2	4,4	4,9	4,5	4,2
Ácido láurico C12:0	40,8	39,6	40,9	39,7	40,4	39,5	40,4
Ácido mirístico C14:0	8,4	8,3	8,6	8,3	8,5	8,5	8,6
Ácido palmítico C16:0	6,9	7,2	6,9	6,8	7,0	7,6	7,1
Ácido esteárico C18:0	2,4	2,4	2,2	2,1	2,0	2,2	2,6
Ácido oleico C18:1 n9c	26,9	28,1	27,2	27,9	26,6	27,1	27,0
Ácido linoleico C18:2 n6c	3,4	3,3	3,0	3,3	2,7	2,8	3,0
∑ Saturados	69,7	68,6	69,8	68,8	70,7	70,1	70,0
∑ Insaturados	30,3	31,4	30,2	31,2	29,3	29,9	30,0
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	29,0	29,9	28,6	29,7	27,5	28,1	28,4
Índice de saponificação (mg KOH/g)	233,0	232,1	233,2	232,9	234,8	233,8	233,0
Estabilidade oxidativa (h)	26,0	20,5	61,3	18,0	54,0	23,9	45,6

OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.  
Fonte: Do autor (2019).

O OAM apresentou majoritariamente os ácidos láurico (40,8%) e oleico (26,9%), o que corrobora com os trabalhos anteriores (COIMBRA; JORGE, 2011, 2012). A proporção de AG insaturados e saturados encontrados para o OAM foi de 30,3% e 69,7% respectivamente, valores intermediários aos encontrados por Coimbra e Jorge (2011) de 40,09% de insaturados e 59,92% de saturados e por Bora e Rocha (2004), de 21,07% insaturados e 78,93% de saturados. Essas variações podem ser devido a fatores relacionados à área de produção, época da colheita, tipo de solo ou clima, os quais podem alterar a composição dos frutos e consequentemente

sua composição lipídica.

Apenas variações sutis na proporção dos ácidos graxos foram percebidas entre frações e quando comparadas ao OAM (Tabela 1). Não foi verificada tendência à concentração de ácidos graxos saturados nas frações estearina ou insaturados nas frações oleína, como relatado em alguns trabalhos (BOOTELLO et al., 2011; ULLAH et al., 2016). Por consequência, pouca variação também foi observada nos índices de iodo para o OAM e suas frações, indicando pouca variação no nível geral de insaturação dos ácidos graxos desses lipídios, assim como o índice de saponificação, indicando pouca variação no tamanho médio da cadeia dos ácidos graxos.

Embora inicialmente essa sutil variação no perfil de ácidos graxos do OAM e suas frações possam induzir uma conclusão de ineficiência do processo de fracionamento, deve ser considerado que a temperatura de fusão (ou cristalização) de um triacilglicerol (TAG) é dependente de sua configuração, ou seja, dos ácidos graxos que ocupam suas posições sn1, sn2 e sn3. Assim, alguns trabalhos relataram propriedades térmicas consideravelmente distintas para frações de óleo de coco (MARIKKAR; SARAF; DZULKIFLY, 2013) ou de óleo de palma (MO et al., 2016) mesmo com pequenas variações nos seus perfis de ácidos graxos, o que foi explicado pelas variações na composição dos TAGs.

Se por um lado o perfil de ácidos graxos variou pouco no OAM e suas frações, a estabilidade oxidativa teve uma expressiva variação. Em geral, a estabilidade oxidativa das oleínas foi menor do que a do óleo, enquanto as estearinas tiveram as maiores estabilidades oxidativas (Tabela 1). Além do nível de insaturação dos ácidos graxos, é relatado que a estabilidade oxidativa depende também da distribuição desses ácidos graxos na estrutura dos TAGs e da presença de constituintes antioxidantes. Ullah et al. (2016) relataram que aproximadamente 70% da estabilidade oxidativa de frações de óleo de chia dependeram do perfil de ácidos graxos, mas 30% dependeram de compostos antioxidantes ou voláteis. Além disso, Wada e

Koizumi (1983) e Wijesundera et al. (2008) relataram que TAGs contendo ácidos graxos insaturados na posição sn2 são mais estáveis à oxidação do que aqueles com ácidos graxos insaturados na posição sn1 ou sn3. Então, uma hipótese para explicar as diferenças de estabilidade oxidativa observadas é que o processo de fracionamento do OAM gerou oleínas e estearinas com diferenças em sua composição TAG.

### 3.2 Caracterizações térmicas

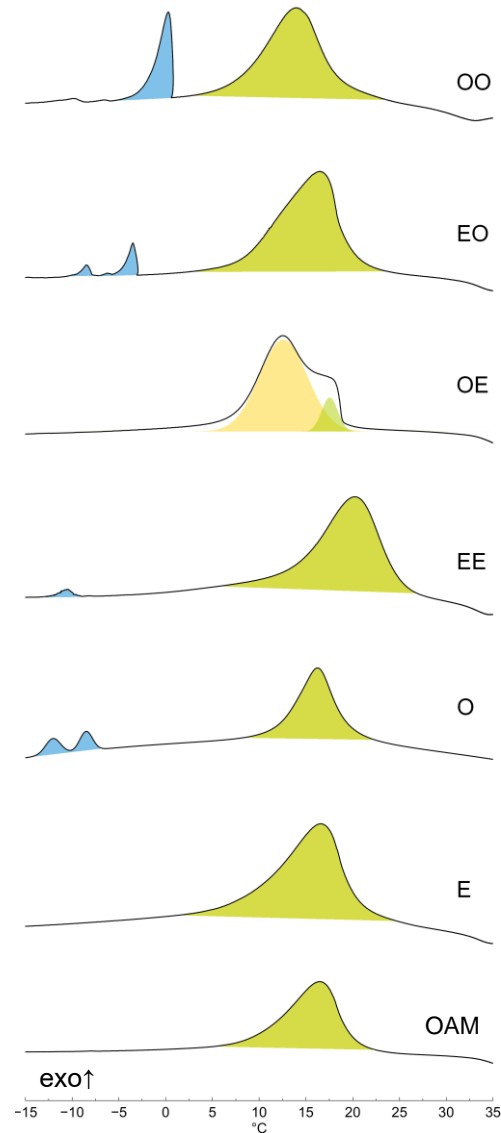
As características térmicas das frações e do OAM foram determinadas por meio dos perfis de cristalização e fusão expressos em termogramas, os quais apresentam a variação de entalpia envolvida em eventos térmicos ao longo de uma faixa de temperatura. O perfil de cristalização da estearina foi similar ao do OAM (Figura 2), o que pode indicar que a estearina arrastou alguma quantidade de TAGs do ponto de fusão mais baixo (fase líquida) durante o fracionamento. Como relatado por Kellens et al. (2007), os cristais tendem a formar aglomerados devido a forças de atração entre eles, de modo que cristais grandes observados durante a cristalização podem ser, na verdade, formados por cristais menores mantidos juntos por interações fracas, o que pode levar ao aprisionamento de fase líquida dentro desses aglomerados, prejudicando o processo de separação das fases. Por outro lado, mudanças no perfil de cristalização foram verificadas para as demais frações, sobretudo para aquelas obtidas na segunda etapa de fracionamento.

A oleína teve um perfil de cristalização parecido com o do OAM, mas se diferiu pela presença de eventos de cristalização abaixo de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A estearina da estearina teve um pico de cristalização em temperatura  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  maior que a do OAM, enquanto que na oleína da oleína esse evento ocorreu a cerca de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  abaixo do OAM. Além disso, a oleína da oleína apresentou um evento de cristalização considerável em torno de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que também foi observado na estearina da oleína, embora com menor intensidade. O pico de

cristalização da oleína da estearina ocorreu em temperatura 4 °C abaixo do OAM, mas a deconvolução da curva revelou a presença de evento de cristalização ao redor de 18 °C, além da ausência de eventos de fusão abaixo de 0 °C, o que não correu nas outras oleínas.



Figura 4 - Termogramas de cristalização obtidos por DSC para o óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.



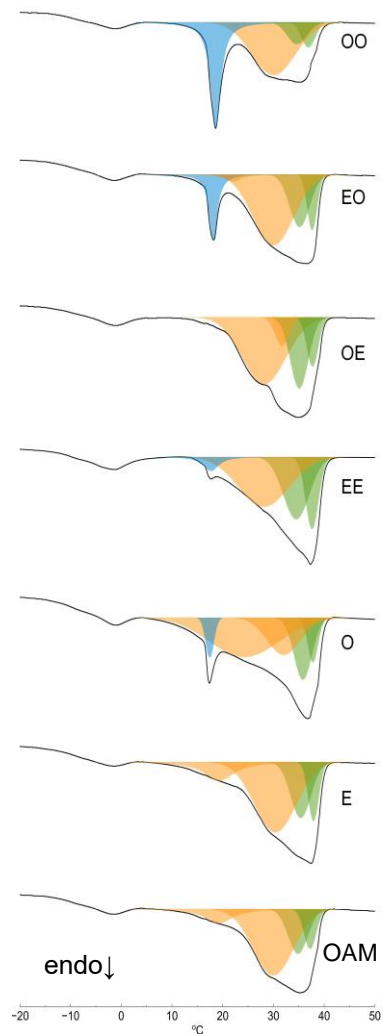
Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

Fonte: Do autor (2019).

Os termogramas de fusão (Figura 3) corroboram os perfis de cristalização do OAM e suas frações. A deconvolução das curvas revelou subeventos de fusão ocorrendo em três faixas de temperatura principais:

acima de 34 °C, entre 34 e 20 °C e abaixo de 20 °C, as quais podem ser associadas a espécies de triacilglicerois de maior, médio e menor ponto de fusão respectivamente.

Figura 5 - Termogramas de fusão obtidos por DSC para o óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.



Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 2 - Entalpia de fusão absoluta e relativa do óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.

	Entalpia (J/g)			Entalpia (%)		
	< 20°C	34 – 20°C	> 34°C	< 20°C	34 – 20°C	> 34°C
OAM	0,0	3,7	1,6	0	70	30
E	0,0	4,1	2,5	0	62	38
O	0,4	5,1	2,0	6	67	27
EE	0,5	3,6	3,7	6	46	48
OE	0,0	3,6	1,8	0	66	34
EO	1,0	2,8	1,6	18	53	29
OO	1,5	2,2	0,7	34	49	17

Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

Fonte: Do autor (2019).

A porcentagem de entalpia dos eventos térmicos das curvas de fusão (Tabela 2) associada a TAGs de maior ponto de fusão (acima de 34 °C) passou de 30% no OAM para 38% na estearina, com proporcional diminuição daqueles de médio ponto de fusão. Por outro lado, houve uma diminuição na porcentagem de TAGs de maior e médio ponto de fusão na oleína em relação ao OAM, passando de 30 e 70% para 27 e 67% respectivamente, acompanhada do surgimento de um evento de fusão com 6% da entalpia total abaixo de 20 °C, o qual é associado a TAGs de menor ponto de fusão. Efeitos mais pronunciados foram verificados nas frações obtidas das frações iniciais, sobretudo na estearina da estearina e na oleína da oleína.

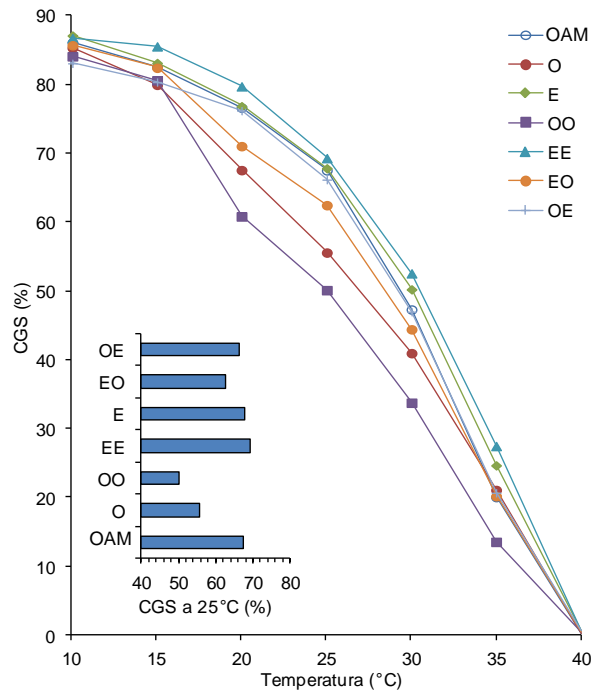
Embora tenha apresentado um pequeno evento de fusão associado a TAGs de menor ponto de fusão (abaixo de 20 °C), o percentual de entalpia associado a TAGs de maior ponto de fusão passou de 38% na estearina para 48% na estearina da estearina. Na oleína da oleína houve um considerável aumento na proporção de entalpia associada a TAGs de menor ponto de fusão em relação à oleína, passando de 6 para 34%, com conseqüente diminuição da proporção de entalpia associada àqueles de maior ponto de fusão, a qual passou de 27 para 17%.

Os eventos térmicos envolvidos nos processos de cristalização e fusão do OAM e suas frações indicam que, mesmo não havendo diferenças relevantes no perfil de ácidos graxos, o processo de fracionamento do OAM foi capaz de produzir frações com características térmicas distintas, com maior proporção de espécies de maior ponto de fusão nas estearinas e de menor ponto de fusão nas oleínas. Sabe-se que a presença da dupla ligação provoca uma curvatura na cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos insaturados, sobretudo os *cis*, o que prejudica as interações de van der Waals entre essas moléculas e dificulta o empacotamento dos TAGs. Assim, TAGs constituídos dos mesmos ácidos graxos, mas em posições diferentes, têm diferentes pontos de fusão, ou seja, TAGs com ácidos graxos insaturados na posição sn2 têm maior ponto de fusão em comparação às posições sn1 ou sn3 (MOTOYAMA, 2012). Dessa forma, a estrutura química dos TAGs de cada fração deve explicar suas características térmicas.

O conteúdo de gordura sólida (CGS) (Figura 4) entre 10 e 40 °C também evidenciaram diferenças no perfil de fusão das frações em relação ao OAM, sobretudo as oleínas. Em todos os materiais, uma redução mais pronunciada do CGS foi observada entre 25 e 35 °C, com fusão total aos 40 °C. Em toda a faixa de temperatura avaliada, as estearinas tiveram um CGS levemente superior ao do OAM, enquanto que nas oleínas, o CGS foi menor que a do OAM. As maiores alterações no CGS foram verificadas para a oleína e para a oleína da oleína. Isso fica mais evidente ao considerar o CGS a 25 °C (barras na Figura 4), em que o CGG da oleína (56% de CGS) e da oleína da oleína (50% de CGS) foi consideravelmente menor que do OAM (68% de CGS).

As diferenças no CGS evidenciam diferenças na composição dos TAG das frações, como reportado por Bootello et al. (2016), os quais observaram que o CGS tende a aumentar quando ácidos graxos saturados são mais simetricamente distribuídos nas posições externas (sn1 e sn3) dos TAG.

Figura 6 - Conteúdo de gordura sólida para o óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.



Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

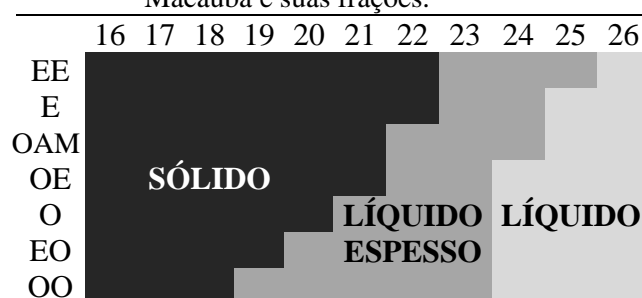
Fonte: Do autor (2019).

### 3.3 Características texturais

As características de fusão, bem como o CGS, têm um efeito direto sobre as características texturais de produtos gordurosos. Nesse sentido, o aspecto físico do OAM e suas frações foram avaliados por meio de um diagrama de fases experimental na faixa de temperatura entre 16 e 26 °C, na qual mudanças de fase puderam ser observadas. As estearinas permaneceram visualmente sólidas até temperaturas mais elevadas quando comparadas às oleínas. A estearina e a estearina da estearina se mostraram sólidas até 22 °C, mas se mantiveram como líquido espesso até 24 e 25 °C, respectivamente. Por outro lado, a oleína se manteve sólida até 20 °C, enquanto que a oleína da oleína ficou sólida até 18 °C. É esperado que o aumento no CGS resulte

na tendência de um material lipídico ser percebido como sólido em uma dada temperatura de fato, embora seja uma abordagem qualitativa, o estado físico aparente das frações e do OAM foi consideravelmente influenciado pelo seu CGS, visto que uma forte correlação ( $r = 0,87$ ) foi obtida entre o CGS a 25 °C e a temperatura máxima em que o material foi percebido como sólido.

Figura 7 - Diagrama de fase experimental para o óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.



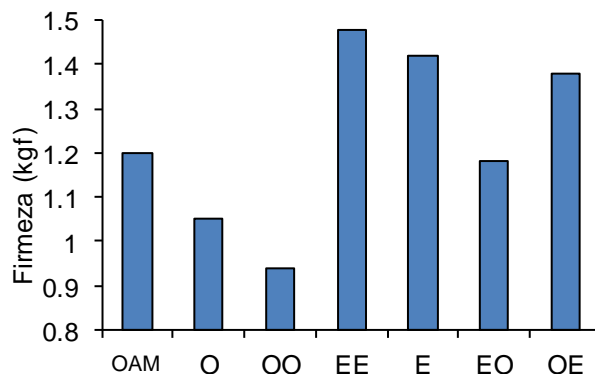
Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

Fonte: Do autor (2019).

A firmeza das frações (Figura 6) também se mostrou fortemente influenciada pelo conteúdo de gordura sólida, com uma forte correlação ( $r = 0,91$ ) entre o CGS a 25 °C e a firmeza. Assim, houve uma diminuição na firmeza nas oleínas e um aumento nas estearinas.

A firmeza da esterina e da estearina da estearina são 18 e 23% maiores que a do OAM, enquanto que na oleína e na oleína da oleína houve uma diminuição de 12 e 22%, respectivamente. Portanto, o processo de fracionamento do OAM foi capaz de produzir frações com textura distintas, gerando frações menos firmes e mais firmes que o óleo íntegro.

Figura 6 - Firmeza do óleo de amêndoa de Macaúba e suas frações.



Legenda: OAM= óleo da amêndoa da Macaúba, O= oleína, E = estearina, OO = oleína da oleína, EO= estearina da oleína, OE= oleína da estearina, EE= estearina da estearina.

Fonte: Do autor (2019).

#### 4 CONCLUSÃO

O fracionamento do óleo de amêndoa de Macaúba gerou frações com diferentes estabilidades oxidativas e características térmicas e texturais. A aplicação de duas etapas de fracionamento foi essencial para produzir frações mais distintas entre si e do óleo, já que as alterações térmicas e texturais foram mais pronunciadas na oleína obtida da oleína e na estearina obtida da estearina gerada na primeira etapa.

Em comparação ao óleo, ocorreu uma maior proporção de eventos de cristalização ou de fusão em temperaturas mais baixas nas oleínas, enquanto que nas estearinas houve uma maior proporção desses eventos em uma faixa mais alta de temperaturas. Esse efeito foi mais pronunciado naquelas frações obtidas na segunda etapa de fracionamento. O perfil de ácidos graxos praticamente não se alterou nas frações, mas a estabilidade oxidativa das estearinas foi maior que das oleínas.

O aumento do percentual de entalpia de cristalização e fusão em temperaturas mais baixas constatado nas oleínas, com consequente diminuição de conteúdo de gordura sólida, firmeza e estabilidade oxidativa (em oposição às estearinas), sem uma relevante alteração do perfil de ácidos

graxos sugerem que houve concentração de espécies triacilglicerol com ácidos graxos insaturados nas posições sn1 e sn3 nas oleínas e na posição sn2 nas estearinas. Assim, foi possível obter uma oleína com 26% a menos de gordura sólida a 25 °C, 22% menos firme e se mantendo líquida até uma temperatura 3 °C abaixo do óleo, bem como uma estearina 23% mais firme.



## REFERÊNCIAS

- BOOTELLO, M. A. et al. Dry fractionation and crystallization kinetics of high-oleic high-stearic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 88, n. 10, p. 1511–1519, May 2011.
- BOOTELLO, M. A. et al. Effect of the distribution of saturated fatty acids in the melting and crystallization profiles of high-oleic high-stearic oils. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 67, n. 3, p. 1-7, 2016.
- BORA, P. S.; ROCHA, R. V. M. Macaíba palm: fatty and amino acids composition of fruits macaíba: composición de aminoácidos y ácidos grasos de frutos macaíba: composición de aminoácidos e ácidos grasos de fritos. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, Lugo, v. 4, n. 3, p. 158–162, July 2004.
- CALLIAUW, G. H.; GIBON, V.; GREYT, W. F. J. Principles of palm olein fractionation: a bit of science behind the technology. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 19, n. 7, p. 152–155, July 2007.
- CHALEEPA, K.; SZEPEA, A.; ULRICH, J. Effect of additives on isothermal crystallization kinetics and physical characteristics of coconut oil. **Chemistry and Physics of Lipids**, Limerick, v. 163, n. 4/5, p. 390–396, May 2010.
- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *syagrus oleracea*, *syagrus romanzoffiana*, and *acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 76, n. 8, p. 1156–1161, Oct. 2011.
- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleracea*), jervivá (*Syagrus romanzoffiana*) and Macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 92, n. 3, p. 679–684, Feb. 2012.
- GUNSTONE, F. D. Lauric oils. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 22, n. 7, p. 168–168, July 2010.

KELLENS, M. et al. Palm oil fractionation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 4, p. 336–349, Apr. 2007.

MARIKKAR, J. M. N.; SARAF, D.; DZULKIFLY, M. H. Effect of fractional crystallization on composition and thermal behavior of coconut oil. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 16, n. 6, p. 1284–1292, Aug. 2013.

MÁRQUEZ, A. L.; PÉREZ, M. P.; WAGNER, J. R. Solid fat content estimation by differential scanning calorimetry: Prior treatment and proposed correction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 90, n. 4, p. 467–473, Apr. 2013.

MO, S. Y. et al. Similar physical characteristics but distinguishable *sn*-2 palmitic acid content and reduced solid fat content of chemically interesterified palm olein compared with native palm olein by dry fractionation: a lab-scale study. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 118, n. 9, p. 1389–1398, Sept. 2016.

MOTOYAMA, M. Structure and phase characterization of triacylglycerols by raman spectroscopy. **Bulletin of NARO Institute of Livestock and Grassland Science**, Tokyo, v. 12, p. 19–68, Aug. 2012.

PRATES-VALÉRIO, P.; CELAYETA, J. M. F.; CREN, E. C. Quality parameters of mechanically extracted edible Macauba oils ( *Acrocomia aculeata* ) for potential food and alternative industrial feedstock application. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 121, n. 5, p. 1800329, May 2019.

ROCHA, J. C. B. et al. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. **Food Research International**, Barking, v. 50, n. 1, p. 318–323, Jan. 2013.

ROSSELL, J. B. Fractionation of lauric oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 62, n. 2, p. 385–390, Feb. 1985.

SCHEX, R. et al. HPLC-DAD-APCI/ESI-MSn analysis of carotenoids and  $\alpha$ -tocopherol in Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits of varying maturity stages. **Food Research International**, Barking, v. 105, p. 645–653, Mar. 2018.

SONWAI, S. et al. Characterization of coconut oil fractions obtained from solvent fractionation using acetone. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 66, n. 9, p. 951–961, Apr. 2017.

TEIXEIRA, N. et al. Edible fruits from Brazilian biodiversity: a review on their sensorial characteristics versus bioactivity as tool to select research. **Food Research International**, Barking, v. 119, p. 325–348, May 2019.

ULLAH, R. et al. Fractionation of chia oil for enrichment of omega 3 and 6 fatty acids and oxidative stability of fractions. **Food Science and Biotechnology**, Seoul, v. 25, n. 1, p. 41–47, Feb. 2016.

WADA, S.; KOIZUMI, C. Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 6, p. 1105–1109, June 1983.

WIJESUNDERA, C. et al. Docosahexaenoic acid is more stable to oxidation when located at the sn-2 position of triacylglycerol compared to sn-1(3). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 85, n. 6, p. 543–548, Mar. 2008.