



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**MARCIO JOSÉ TEIXEIRA DOS SANTOS**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ÓLEOS VEGETAIS PRODUZIDOS NA AMÂZONIA**

**Belém, Pará  
2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**MARCIO JOSÉ TEIXEIRA DOS SANTOS**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ÓLEOS VEGETAIS PRODUZIDOS NA AMÂZONIA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Pará (UFPA), como requisito para obtenção do grau de **Mestre em Ciência e Tecnologia em Alimentos**.

**Belém, Pará  
2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ÓLEOS VEGETAIS PRODUZIDOS NA AMÁZONIA**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva - PPGCTA**

Orientadora

---

**Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior - PPGCTA**

Co-orientador

---

**Profa. Dra. Marilena Emmí Araujo - PPGEQ**

Membro da Banca (UFPA)

---

**Profa. Geormenny Rocha dos Santos - PPGCTA**

Membro da Banca (UFPA)

---

**Prof. Nélio Teixeira Machado - PPGEQ**

Membro da Banca (UFPA)

**Apresentando em:** \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

**Conceito:**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores Luiza Meller e Antonio Rodrigues, pelos ensinamentos, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

A minha família, em especial as minhas mães Maria José e Maria Lúcia, que me dão o carinho e apoio que preciso.

A minha noiva Lorena pelo seu amor e companheirismo.

Aos colegas do LAMEFI (Laboratório de Medidas Físicas) pela amizade, pelo apoio técnico e pelos momentos de descontração.

Aos funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela ajuda durante esses anos.

Ao professor Raul Carvalho pela orientação valiosa neste estudo e ao discente Rafael Botelho pela ajuda nas extrações por supercrítico.

Ao professor Lênio da Faculdade de Engenharia Química da UFPA, pela assistência em parte deste trabalho.

À empresa BERACA por ter fornecido a matéria-prima para a realização deste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil - CNPq, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

SANTOS, Marcio José Teixeira dos, **APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE ÓLEOS VEGETAIS PRODUZIDOS NA AMÃZONIA**, 2014, 87f, Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Pará, Belém, Pará.

O objetivo deste estudo foi o aproveitamento dos resíduos de açaí, cupuaçu e castanha do Brasil resultantes da prensagem mecânica do óleo. Neste contexto, foram feitas as análises físico-químicas das tortas, e posteriormente foram aplicados métodos de extração do óleo. Os métodos de extração utilizados foram: bligh dyer, sohxlet e fluido supercrítico. Avaliou-se o rendimento das extrações, o perfil de ácidos graxos, propriedades físico-químicas e a estabilidade oxidativa dos óleos obtidos. A partir dos resultados alcançados, pôde-se afirmar que as tortas são uma fonte importante de macronutrientes, com destaque para lipídios, proteína e fibras. O perfil de ácidos graxos do óleo da torta de castanha do Brasil, da torta de cupuaçu e do blend castanha-cupuaçu apresentaram maiores valores de ácidos graxos insaturados, entretanto, estes ensaios apresentaram o menor tempo de estabilidade oxidativa. A extração do óleo da torta de cupuaçu, aplicando a extração por fluído supercrítico e bligh dyer, obteve-se uma relação ( $\omega$ -3/ $\omega$ -6) mais significativa quando comparado as outras matérias-primas e para os três métodos de extração. As amostras de óleo apresentaram valores elevados de acidez, acima do que estabelece a resolução RDC n°270. Com relação aos valores de peróxido, com a exceção do óleo da torta de açaí, do blend cupuaçu-açaí e do blend castanha-açaí, todas as outras amostras apresentaram valores de peróxido abaixo do que estabelece a resolução. Os óleos obtidos dos blends apresentaram estabilidade oxidativa maiores que o óleo extraído da torta pura, como também perfis de ácidos graxos mais equilibrados.

Palavra-chave: torta, óleo, ácidos graxos, estabilidade oxidativa

## ABSTRACT

SANTOS, Marcio José Teixeira dos, **WASTE UTILIZATION OF VEGETABLE OILS INDUSTRY PRODUCED IN THE AMAZON**, 2014, 87f, Dissertation (Master) - Graduate Program in Food Science and Technology. Federal University of Pará, Belém, Pará.

The objective of this study was the use of açai waste, cupuassu and Brazil nut resulting from mechanical pressing of oil. In this context, the physico-chemical analysis of pies were made, and were subsequently applied oil extraction methods. Extraction methods were used: bligh dyer, sohxlet and supercritical fluid. We evaluated the efficiency of the extraction, the fatty acid profile, physico-chemical properties and the oxidative stability of oils obtained. Evaluating the results obtained, it could be said that the pies are an important source of nutrients, especially lipids, protein and fiber. The profile of fatty acids obtained Brazil nut pie, cupuassu pie and blend Brazil nut - cupuassu had higher unsaturated fatty acids, however, these tests showed the lowest time of oxidative stability. The extraction of oil from cupuaçu pie, applying supercritical fluid extraction and bligh dyer, obtained a ratio ( $\omega$ -3 /  $\omega$ -6) more significant when compared to the other raw materials and for the three extraction methods. Oil samples showed elevated levels of acidity, up establishing the RDC n ° 270. Regarding the peroxide values, with the exception of oil açai pie, cupuassu - açai blend and blend Brazil nut - açai, all other samples showed peroxide values below that establishes the resolution. The oils obtained from mixtures had higher oxidative stability than the pure oil extracted from the pie, as well as profiles of more balanced fatty acids. The oils obtained from mixtures had higher oxidative stability than the pure oil extracted from the pie, as well as profiles of more balanced fatty acids.

Keyword: pie, oil, fatty acids, oxidative stability

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Estrutura geral de um triglicerídeo	12
<b>Figura 2.</b> Prensa hidráulica (a) manual; (b) pistão ascendente	30
<b>Figura 3.</b> Extração de óleo de sementes ou frutos por prensagem em prensa contínua (a) e filtração do óleo obtido em filtro-prensa (b).	31
<b>Gráfico 1.</b> Diagrama da pressão x temperatura para o CO <sub>2</sub> . Diagrama pressão x temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso.	32
<b>Gráfico 2</b> - Diagrama da pressão x temperatura para um componente puro	33
<b>Figura 4.</b> Exemplificação das etapas do processo de extração sólido-líquido de matrizes vegetais	37
<b>Gráfico 3</b> - Formas típicas das curvas globais de extração	39
<b>Figura 5.</b> Extração por Bligh Dyer	46
<b>Figura 6.</b> Extração por Soxhlet	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Ácidos graxos saturados mais comuns	12
<b>Tabela 2</b> - Ácidos graxos insaturados mais comuns	13
<b>Tabela 3</b> - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais	15
<b>Tabela 4</b> - Produção mundial dos principais óleos vegetais	16
<b>Tabela 5</b> - Composição centesimal da polpa de açaí	17
<b>Tabela 6</b> - Composição de ácidos graxos do óleo de açaí	18
<b>Tabela 7</b> - Composição centesimal de semente de cupuaçu	19
<b>Tabela 8</b> - Composição de ácidos graxos na gordura de cupuaçu	19
<b>Tabela 9</b> - Composição centesimal da amêndoa de castanha do Brasil	20
<b>Tabela 10</b> - Composição de ácidos graxos óleo de castanha do Brasil	20
<b>Tabela 11</b> - Caracterização físico-química da torta desengordurada de cupuaçu	25
<b>Tabela 12</b> - Caracterização físico-química da torta desengordurada da castanha do Brasil	26
<b>Tabela 13</b> - Composição de ácidos graxos óleo extraído do resíduo de açaí	26
<b>Tabela 14</b> - Caracterização físico-química da torta desengordurada de açaí	27
<b>Tabela 15</b> – Propriedade de fluidos supercríticos	34
<b>Tabela 16</b> – Alguns parâmetros da utilização do supercrítico	43
<b>Tabela 17</b> - Granulometria das tortas de açaí, cupuaçu e castanha	49
<b>Tabela 18</b> - Densidade aparente ( <i>da</i> ), densidade real ( <i>dr</i> ) e porosidade do leito ( $\varepsilon$ )	49
<b>Tabela 19</b> – Composição centesimal da torta de castanha do Brasil	50
<b>Tabela 20</b> – Composição centesimal da torta de açaí	52
<b>Tabela 21</b> – Composição centesimal da torta de cupuaçu	53
<b>Tabela 22</b> – Análise de cor das tortas de açaí, castanha do Brasil e cupuaçu	54
<b>Tabela 23</b> – Rendimento em óleo para cada processo de extração	55
<b>Tabela 24</b> – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de castanha do Brasil	56
<b>Tabela 25</b> – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de açaí	58
<b>Tabela 26</b> – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de cupuaçu	59
<b>Tabela 27</b> – Perfil de ácidos graxos obtidos dos blends utilizando a extração por solvente	60
<b>Tabela 28</b> – Perfil de ácidos graxos do blend açaí-cupuaçu	61
<b>Tabela 29</b> – Perfil de ácidos graxos do blend cupuaçu-castanha	62
<b>Tabela 30</b> – Perfil de ácidos graxos do blend açaí-cupuaçu-castanha	63
<b>Tabela 31</b> – Índice de saponificação dos óleos	64
<b>Tabela 32</b> – Índice de iodo dos óleos	64
<b>Tabela 33</b> – Índice de acidez dos óleos	65
<b>Tabela 34</b> - Índice de peróxido dos óleos	67
<b>Tabela 35</b> – Estabilidade oxidativa dos óleos	68

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
<b>3.1. Óleos Vegetais</b>	12
<i>3.1.1. Definição e importância biológica</i>	12
<i>3.1.2. Mercado</i>	16
<i>3.1.3. Óleos vegetais amazônicos</i>	17
<i>3.1.4. Misturas de óleos</i>	21
<b>3.2. Resíduos de oleaginosas</b>	22
<i>3.2.1. Aspectos gerais</i>	22
<i>3.2.2. Potenciais de uso</i>	23
<i>3.2.3. Resíduos de oleaginosas amazônicas</i>	24
<b>3.3. Métodos de extração de óleos vegetais</b>	27
<i>3.3.1. Extração mecânica</i>	28
<i>3.3.2. Método de extração por supercrítico</i>	31
<i>3.3.2.1. O fluido supercrítico</i>	32
<i>3.3.2.2. Parâmetros do processo</i>	35
<i>3.3.2.3. Método de extração</i>	36
<i>3.3.2.4. Aplicações</i>	41
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
<b>4.1. Obtenção da matéria-prima</b>	44
<b>4.2. Caracterização da matéria-prima</b>	44
<i>4.2.1. Granulometria</i>	44
<i>4.2.2. Determinação da densidade real das partículas</i>	45
<i>4.2.3. Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito</i>	45
<i>4.2.4. Análise da composição centesimal</i>	45
<i>4.2.5. Análise de cor</i>	45
<b>4.3. Preparo dos blends</b>	46
<b>4.4. Método de extração do óleo</b>	46
<i>4.4.1. Extração a frio</i>	46
<i>4.4.2. Extração por solvente</i>	46
<i>4.4.3. Extração por fluido supercrítico</i>	47
<b>4.5. Análise dos óleos obtidos nas amostras puras e nas misturas</b>	47
<i>4.5.1. Perfil de ácidos graxos</i>	47
<i>4.5.2. Análise físico-química do óleo</i>	48
<i>4.5.3. Análise de estabilidade oxidativa do óleo</i>	48
<b>4.6. Análise estatística</b>	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
<b>5.1. Caracterização físico-química das tortas de cupuaçu, açaí e castanha</b>	49
<b>5.2. Caracterização das tortas de cupuaçu, açaí e castanha</b>	49

<b>5.3. Cor instrumental</b>	54
<b>5.4. Avaliação do rendimento</b>	54
<b>5.5. Avaliação do perfil de ácidos graxos dos óleos</b>	56
<b>5.6. Características físico-químicas dos óleos extraídos</b>	64
<b>5.7. Estabilidade oxidativa dos óleos</b>	68
<b>6. CONCLUSÕES</b>	71
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	72

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia é um setor de grande importância na economia brasileira, onde há uma busca incessante por tecnologias que visem qualidade, menor custo e menor impacto ambiental. Neste contexto, pesquisas voltadas na identificação de fontes alternativas e baratas de compostos com alto valor nutricional têm se intensificado.

A região Amazônia possui elevado potencial nesse sentido. O aumento na industrialização de frutos nativos da região gera uma crescente produção de resíduos, muitas vezes descartados ou utilizados como alimentos para animais ou fertilizantes, sendo que muitos podem ser reaproveitados para a obtenção de substâncias bioativas (MELO et al, 2011).

Uma dessas oportunidades seria a extração do óleo residual de tortas de frutos amazônicos, provenientes da técnica de prensagem de sementes para a produção de óleo comestível, já que este processo resulta em um resíduo com teor lipídico ainda elevado (SOUZA e MENEZES, 2004). Este óleo residual é uma importante fonte de substâncias com alto valor agregado, como ácidos graxos essenciais, carotenoides pró-vitamina A e vitamina E (PRADO et al, 2010).

A crescente evidência sobre os benefícios dos componentes lipídicos acima relatados coloca o foco na extração/concentração destes. Em função disso, a elaboração de um produto que agregue essas propriedades, como, por exemplo, uma mistura de resíduos para a obtenção de um óleo com qualidade funcional torna-se algo de grande importância.

A escolha do método de extração do óleo residual é de extrema importância, tendo em vista que as suas propriedades químicas poderão ser totalmente alteradas a depender das condições a qual ele é submetido (RIBEIRO et al, 2012).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo reaproveitar resíduos provenientes do processo de extração mecânica de óleos amazônicos. Inicialmente, realizando a caracterização do resíduo, seguida da aplicação de métodos de extração de seus óleos residuais em suas misturas (blends), obtendo dados de rendimento das extrações, perfil de ácidos graxos, propriedades físico-químicas dos óleos e a estabilidade oxidativa dos mesmos.

## 2. OBJETIVO

### I. Objetivo geral

❖ Obter e caracterizar óleos de fontes regionais obtidas a partir de resíduos industriais provenientes de processo de extração mecânica de óleos da Amazônia.

### II. Objetivo específico

- ❖ Realizar a caracterização físico-química dos resíduos.
- ❖ Elaborar os blends a partir da mistura das tortas (1:1 e 1:1:1).
- ❖ Realizar diferentes métodos de extração nas tortas e nas suas misturas.
- ❖ Estudar o perfil de ácidos graxos dos óleos.
- ❖ Realizar análise físico-química dos óleos (índice de saponificação, índice de iodo, índice de acidez e índice de peróxido).
- ❖ Analisar a estabilidade oxidativa dos óleos.

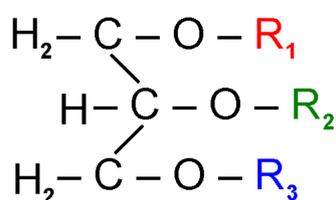
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Óleos Vegetais

##### 3.1.1. Definição e importância biológica

Os óleos e gorduras vegetais são formados principalmente por moléculas de triglicerídeos, que são o resultado da ligação química de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos (Figura 1) (NELSON e COX, 2011).

Figura 1- Estrutura geral de um triglicerídeo (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente).



Os óleos vegetais são obtidos principalmente de sementes oleaginosas, da polpa de alguns frutos e germe de cereais. Tanto a composição química como o grau de insaturação dos óleos vegetais varia conforme a espécie oleaginosa. Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se os ácidos graxos mais comuns (SCRIMGEOUR, 2005).

Tabela 1 – Ácidos graxos saturados mais comuns.

Nome usual	Símbolo
Ácido butírico	C4:0
Ácido capróico	C6:0
Ácido caprílico	C8:0
Ácido cáprico	C10:0
Ácido láurico	C12:0
Ácido mirístico	C14:0
Ácido palmítico	C16:0
Ácido esteárico	C18:0
Ácido araquídico	C20:0

Tabela 2 - Ácidos graxos insaturados mais comuns.

<b>Nome usual</b>	<b>Símbolo</b>
Ácido palmitoleico	C16:1
Ácido oleico	C18:1
Ácido linoleico	C18:2
Ácido linolênico	C18:3
Ácido araquidônico	C20:4

Dentre os ácidos graxos, os saturados palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0); e os insaturados oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) são os principais. Os insaturados são classificados em uma série conhecida como ômega ( $\omega$ ), sendo  $\omega$ -9 consideradas não essenciais ao ser humano, e o  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6 como ácidos graxos essenciais, porque não podem ser sintetizados por mamíferos; portanto, tem que ser obtidos a partir da dieta (DAS, 2006).

Existe uma estreita correlação entre a estrutura química do óleo vegetal e algumas de suas propriedades físico-químicas. Os óleos ricos em ácidos graxos saturados em geral são sólidos à temperatura ambiente e recebem a denominação de gordura. Já os óleos ricos em polinsaturados são líquidos a temperatura ambiente (SCRIMGEOUR, 2005).

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais também podem conter em menores proporções outros componentes. Alguns exemplos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (CHAIYASIT, 2007).

Além disso, as características bioativas dos óleos vêm recebendo destaque por terem mostrado ser importantes fontes de ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis, tais como vitaminas A, D, E e K (PRADO, 2010).

Os ácidos graxos essenciais devem estar presentes na alimentação para que possam ser utilizados pelos tecidos corporais. São eles os ácidos linoleico (C18:2,  $\omega$ 6) e  $\alpha$ -linolenico (C18:3,  $\omega$ 3). Pela ação de enzimas específicas no fígado, estes dão origem a ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa (LC-PUFAs), compostos que tem um importante papel no processo inflamatório e na defesa do organismo (DAS, 2006).

O ácido linoleico é reconhecido como nutriente essencial por bastante tempo. Este ácido graxo é amplamente encontrado em óleos vegetais e pode ser convertido ao ácido araquidônico (ARA, C20:4,  $\omega$ 6) (HEIRD e LAPILLONNE, 2005).

O ácido araquidônico é muito abundante nos fosfolipídios das membranas celulares e desempenha um importante papel imunológico, dando origem a mediadores inflamatórios como os eicosanoides. Os sintomas de deficiência deste ácido graxo são retardo de crescimento, lesões de pele, insuficiência reprodutora, esteatose hepática e polidipsia, entre outros (MARSZALEK e LODISH, 2005).

O ácido  $\alpha$ -linolenico somente foi reconhecido como nutriente essencial há poucas décadas. Ele está presente em óleos vegetais como linhaça, canola e soja. Deste ácido graxo derivam o ácido eicosapentaenoico (EPA, C20:5,  $\omega$ 3) e ácido docosaenoico (DHA, C22:6,  $\omega$ 3). Estes PUFAs também estão presentes nos óleos de peixes, como salmão, sardinha, atum e cavalinha. Eles se apresentam compondo fosfolipídios de membrana e desempenham papéis diferentes no organismo. O EPA, assim como o ARA, também pode dar origem a eicosanoides, porém com uma ação mais anti-inflamatória no organismo. O DHA é o mais abundante ácido graxo nas membranas celulares do cérebro e da retina, tendo um importante papel funcional nestes sistemas. Entre os sintomas de deficiência destes ácidos graxos estão, além de crescimento e reprodução prejudicados, problemas de visão e redução de aprendizado (MARSZALEK e LODISH, 2005; HEIRD e LAPILLONNE, 2005).

Os ácidos graxos  $\omega$ 6 e  $\omega$ 3 competem pelas mesmas enzimas que os alongam e desnaturam no fígado para dar origem aos seus respectivos PUFAs. Por essa razão, estes devem estar em equilíbrio na alimentação. Estudos mostram que uma relação  $\omega$ 6: $\omega$ 3 de 5:1 é a mais adequada para que ambos tenham seu melhor aproveitamento pelo organismo (MARSZALEK e LODISH, 2005; HEIRD e LAPILLONNE, 2005). Além disso, a ingestão de quantidades adequadas auxilia na proteção do organismo contra doenças crônicas tais como doenças cardiovasculares (FAO, 2010).

Para efeito de comparação, a Tabela 3 apresenta os teores de ácidos graxos monoinsaturados, poliinsaturados e saturados de alguns óleos vegetais.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

<b>Óleo</b>	<b>Monoinsaturados</b>	<b>Poliinsaturados</b>	<b>Saturados</b>
Canola	65,3	27,9	6,8
Girassol	18,7	68,7	12,6
Milho	27,6	57,9	14,5
Palma	39,1	9,7	51,2
Soja	23,5	61	15,5

Fonte: CHRISTIE, 2003.

Os óleos vegetais são a principal fonte de tocóis na alimentação, sendo os tocoferóis a principal forma de tocol encontrada na maioria dos óleos. Os tocotrienóis são menos comuns, estando presentes em maiores concentrações apenas em alguns óleos, tais como os de palma e arroz. Os tocóis constituem um grupo de moléculas que apresentam atividade de vitamina E. O  $\alpha$ - e o  $\gamma$ -tocoferol são os mais encontrados na maioria dos óleos vegetais (SALDEEN e SALDEEN, 2005).

O  $\alpha$ -tocoferol é o mais estudado dos tocóis, devido a sua elevada atividade biológica como vitamina E; entretanto, sugere-se que outros tocóis apresentem maior capacidade de proteger os óleos vegetais contra a peroxidação lipídica. Essas controvérsias podem ocorrer devido a diferenças entre os métodos testados, os substratos utilizados, o nível de oxidação empregado e as metodologias empregadas para monitoramento da oxidação (CHAIYASIT et al., 2007; MASUCHI et al., 2008).

A função mais conhecida dos carotenóides é sua atividade pró-vitamínica A. Populações em risco de deficiência de vitamina A, em geral, dependem de carotenóides provitamínicos A para atingirem suas recomendações diárias. Segundo a Organização Mundial da Saúde, nas Américas, cerca de 64% da vitamina A ingerida é proveniente de carotenóides provitamínicos A (CAMPOS e ROSADO, 2005).

Entre as funções da vitamina A no organismo estão a participação no processo de visão, crescimento, diferenciação de tecidos, função imunológica, reprodução e desenvolvimento embrionário. A carência de vitamina A pode levar à cegueira noturna, xeroftalmia, xerodermia e hiperqueratose folicular. Além disso, crianças com deficiência de vitamina A oferecem um maior risco de contrair sarampo, diarreia e infecções respiratórias (CAMPOS e ROSADO, 2005).

Além da bem conhecida atividade pró-vitamínica A de alguns carotenóides, atualmente eles vêm sendo investigados como substâncias bioativas com outros efeitos benéficos à saúde. Esses outros efeitos promotores da saúde inclui redução do risco de

contrair câncer, doenças cardiovasculares, diabetes, mal de Alzheimer, catarata e o declínio de algumas atividades relacionadas ao envelhecimento (PORCU e RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; QUIRÓS e COSTA, 2006). Tais atividades fisiológicas ocorrem graças às propriedades antioxidantes, capacidade de sequestrar o oxigênio singlete, que é altamente reativo, transformando-o em oxigênio triplet, mais estável que aquele, e interagir com os radicais livres (FERNÁNDEZ-GARCIA et al., 2011).

### 3.1.2. Mercado

No cenário mundial do agronegócio atual destaca-se o aumento da demanda por óleos vegetais. O consumo de óleos de origem animal foi substituído, nas últimas décadas, pelo uso de óleos vegetais em virtude de fatores relacionados a seguir: saúde, custos de produção, desenvolvimento tecnológico e versatilidade de uso (DESER, 2007).

Na Tabela 4 pode-se verificar que a produção mundial de óleos vegetais é crescente e que os principais óleos produzidos são o óleo de palma e o de soja.

Tabela 4 - Produção mundial dos principais óleos vegetais.

<b>Em milhões de toneladas</b>			
	<b>2010/2011</b>	<b>2011/2012</b>	<b>2012/2013</b>
Palma	48,84	52,11	55,97
Soja	41,30	42,60	42,82
Canola	23,47	24,12	24,98
Girassol	12,42	14,87	13,45
Palmiste	5,73	6,13	6,52
Algodão	4,96	5,21	5,21
Amendoim	5,33	5,31	5,54
Coco	3,71	3,41	3,66
Oliva	3,25	3,24	2,38
Total	149	157	160,52

Fonte: USDA.

De acordo com dados da *United States Department of Agriculture* (USDA), o Brasil é um importante país exportador de óleo, principalmente de soja. Por outro lado, também se caracteriza como importador. O óleo de palmiste é o principal óleo importado pelo Brasil e têm como origem dois principais países: Indonésia (49,42%) e a Malásia (47,06%) que são os principais produtores mundiais e os maiores exportadores.

Atrelado ao mercado de óleos está à necessidade do surgimento de indústrias que beneficiem volumes gerados de resíduos sólidos resultantes do processo de produção de óleos vegetais e, conseqüentemente, forneçam novas matérias-primas aproveitando eficientemente esses descartes.

### 3.1.3. Óleos vegetais amazônicos

Na Amazônia, existem inúmeras espécies vegetais e várias são produtoras de sementes oleaginosas, das quais se extraem óleos vegetais de composição química e propriedades físico-químicas diversas e que apresentam potencial econômico, tecnológico e nutricional, despertando o interesse de estudos científicos em diversificadas áreas, como na fabricação de produtos farmacêuticos, alimentos, produtos de cuidados da pele, e combustíveis renováveis, entre outros setores da indústria (SANTOS et al., 2010; PARDAUIL et al., 2011; SANTOS et al., 2012a).

Atualmente, com a valorização e agregação de valor no uso de óleos naturais por indústrias de cosméticos, produtos farmacêuticos e de alimentos, pelo o aumento no uso de alimentos ricos em compostos funcionais, volta-se a ter a perspectiva de um novo “boom” econômico de interesse nestas oleaginosas (PESCE, 2009).

Dentre os principais óleos vegetais amazônicos que são atualmente utilizados na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos encontram-se: o de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa Bonpl.*), a gordura obtida das sementes fermentadas do cupuaçu (*Theobroma grandifolium*).

A influência do processo de extração na quantidade e qualidade físico-química do perfil cromatográfico se traduz nos resultados obtidos e publicados na literatura. A polpa do fruto de açaí é uma boa fonte de lipídios, chegando a quase 50% da composição da matéria seca, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição centesimal da polpa de açaí.

(g/100g)	Nascimento et al. (2008)*	Gordon et al. (2012)*
Proteínas	1,57	12
Lipídios	42,61	48
Carboidratos	52,03	36
Cinzas	3,79	4

\* Resultado apresentado em matéria seca.

O óleo extraído do açaí é composto de ácidos graxos de boa qualidade, dentre os quais se destacam os ácidos oleico e linoleico, ácidos graxos insaturados, que juntos representam cerca de 60 a 70% dos ácidos graxos totais presentes na fruta (Tabela 6).

Tabela 6 - Composição de ácidos graxos do óleo de açaí.

<b>g/100g</b>	<b>Nascimento et al (2008)**</b>	<b>Rufino et al (2011)*</b>	<b>Yuyama et al (2011)*</b>	<b>Silva e Rogez (2013)*</b>
C12:0 Láurico	0,04	-	-	-
C14:0 (mirístico)	0,11	-	-	-
C16:0 (palmítico)	25,93	25,3	-	20,4
C18:0 (esteárico)	1,86	1,4	1,3	1,3
C20:0 (araquídico)	0,12	-	-	0,05
C16:1 (palmitoleico)	4,88	5,4	4,3	3,4
C18:1 (oleico)	52,54	52,1	58,7	63,9
C18:2 (linoleico)	9,72	10,6	11	10,3
C18:3 (linolênico)	0,64	0,5	0,7	0,5

\* Extração por solvente

\*\* Extração enzimática

O óleo de açaí também merece destaque pelo seu alto teor de compostos fenóis, tais como ácidos fenólicos e procianidinas, que lhe proporciona estabilidade de armazenamento e características sensoriais únicas. Em função disso, o óleo de açaí é uma nova alternativa promissora aos óleos tradicionais para alimentos, suplementos e aplicações cosméticas (PACHECO-PALENCIA, MERTENS-TALCOTT e TALCOTT, 2008).

A análise da composição centesimal das sementes do cupuaçu, apresentada na Tabela 7, mostra um elevado percentual de gordura. Aliado a isso, a gordura do cupuaçu apresenta alta digestibilidade (cerca de 91%) e pode ter aplicações tanto alimentícias como cosméticas (AZEVEDO, KOPCAK e MOHAMED, 2003).

Tabela 7 - Composição centesimal de semente de cupuaçu.

(g/100g)	Lopes, Garcia e Vasconcelos (2003)	Carvalho, Garcia e Wada (2005)
Umidade	5,35	-
Proteínas	9,80	9,4
Lipídios totais	63,13	64,9
Fibra insolúvel	3,31	3,3
Fibra solúvel	-	-
Fibra total	-	-
Cinzas	2,32	2,9

A gordura apresenta uma composição equilibrada de ácidos graxos saturados e insaturados (Tabela 8), sendo os principais os ácidos oleico e esteárico, o que confere ao produto um baixo ponto de fusão (aproximadamente 30°C) proporcionando maciez à gordura (CARVALHO, PEZOA-GARCIA e AMAYA-FARFAN, 2006; COHEN, 2005).

Tabela 8 - Composição de ácidos graxos na gordura de cupuaçu.

g/100g	Lannes, Medeiros e Gioielli (2004)*	Pantoja et al. (2013)**
Mirístico C14:0	-	0,1
Palmítico C16:0	7,8	9,9
Palmitoleico C16:1	0,1	0,3
Esteárico C18:0	32,9	33,0
Oleico C18:1	42,2	43,1
Linoleico C18:2	3,5	3,9
Linolênico C18:3	0,1	0,2
Araquídico C20:0	9,8	7,7
Acido docosanóico C22:0	3,2	-

\* Extração por solvente

\*\* Extração por Prensagem

Outra boa fonte de óleo é a castanha do Brasil que possui mais de 60% de lipídios em sua composição (Tabela 9).

Tabela 9 - Composição centesimal da amêndoa de castanha do Brasil.

(g/100g)	Souza e Menezes (2004)	SANTOS et al. (2013)
Umidade	3,13	3,19
Proteínas	14,29	18,58
Lipídios	67,30	67,2
Fibra solúvel	3,12	-
Fibra insolúvel	4,89	-
Fibra total	8,02	-
Carboidratos	3,42	7,6
Cinzas	3,84	3,32

A Tabela 10 apresenta a composição em percentuais de ácidos graxos no óleo extraído da castanha do Brasil.

Tabela 10 - Composição de ácidos graxos óleo de castanha do Brasil.

(g/100g)	Miraliakbari e Shahidi (2008)*	Yang (2009)*	Santos et al. (2013)**
Mirístico C14:0	0,07	0,06	0,06
5-tetradecenoico C14:1	0,05	-	-
Pentadecanoico C15:0	0,00	-	-
Palmítico C16:0	15,04	13,5	14,24
Palmitoleico C16:1	0,40	0,33	-
Esteárico C18:0	9,97	11,77	11,19
Oleico C18:1	37,80	29,09	36,26
Linoleico C18:2	35,92	42,80	37,53
Linolênico C18:3	0,00	0,23	0,08
Araquídico C20:0	0,38	0,54	-
9-eicosenóico C20:1	0,28	-	-
Docosanóico C22:0	-	-	-

\* Extração por solvente

\*\* Extração por fluido supercrítico

O óleo extraído da castanha do Brasil apresenta elevado valor nutricional e funcional, já que seu perfil de ácidos graxos insaturados, incluindo os monoinsaturados (MUFA) e os polinsaturados (PUFA) está entre 60 a 75% do total de ácidos graxos, principalmente o ácido linoléico e o ácido oléico. O restante dos ácidos graxos é saturado (SFA), com prevalência para o ácido palmítico e o ácido esteárico (SOUZA e MENESES, 2004; FERREIRA et al., 2006). Vale ressaltar que esta composição pode variar conforme o método de extração do óleo, conforme o estudo feito por Santos et al. (2012a).

Em um estudo recente realizado por Funasaki (2013) o teor de tocoferóis do óleo de castanha do Brasil proveniente de diferentes regiões da Amazônia foi

investigado através de cromatografia líquida de alta eficiência em fase normal. Em todos os óleos, dois isômeros,  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferóis (37,92 a 74,48  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 106,88 a 171,80  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente), foram observados, e seus níveis foram relativamente constantes em todos os óleos destas origens geográficas.

#### 3.1.4. *Mistura de óleos*

O melhor aproveitamento de propriedades funcionais e nutracêuticas de óleos vegetais podem ser realizados com a elaboração de misturas como alternativa promissora de novos produtos de mercado. A mistura de óleos vegetais pode aumentar os níveis de lipídios bioativos e antioxidantes naturais consumidos, resultando em um melhoramento nutricional a preços acessíveis. Essas misturas tem sido uma prática comum permitida em muitos países. Ultimamente, tem-se permitido a fabricação e comercialização de misturas contendo óleo comestível comum misturado com fontes não convencionais (RAMADAN, 2013)

Portanto, a elaboração dessas misturas baseada em um planejamento adequado, será de grande impacto tecnológico para a indústria alimentícia por fazer uma combinação de características desejáveis em um único produto, incentivando a produção de oleaginosas a nível nacional, revertendo à situação quanto ao descarte de resíduos na indústria (ALMEIDA et al., 2013).

A maioria dos trabalhos presentes na literatura sobre a mistura de óleos vegetais não contempla suas características funcionais e sim sua estabilidade oxidativa (ANWAR, HUSSAIN, IQBAL e BHANGER, 2007; CHOTIMARKORN e SILALAI, 2008; LEONARDIS e MACCIOLA, 2012) e características físicas (RAVI, PRAKASH e BHAT, 2005; PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2007; FAUZI, RASHID e OMAR, 2013).

Devido a isso, alguns autores vêm conferindo uma abordagem mais nutricional para a mistura, como por exemplo, os estudos que misturam gorduras saturadas com óleos insaturados, tornando-se uma alternativa para se obter um óleo com níveis de ácidos graxos equilibrados na mistura com alteração positiva no perfil de tocoferóis.

No estudo realizado por Chandrashekar, Lokesh e Krishna (2010), o óleo de coco foi misturado com óleo de girassol e de soja para fornecer ácidos graxos essenciais. Examinou-se o efeito destas misturas nos níveis de colesterol e triglicerídeos (TG) em ratos. A mistura óleo de coco/girassol mostrou uma mudança moderada na capacidade de redução do colesterol, mas uma redução significativa no nível de TG. No

caso da mistura de coco/soja, uma redução significativa nos níveis de colesterol sérico e TG foi observada em comparação com animais que receberam óleo de coco apenas. Este mesmo estudo demonstrou que o nível de ácido graxos essenciais melhorou com a alimentação baseada nas misturas de óleos, em comparação com os animais que receberam o óleo de coco natural.

Umesha e Naidu (2012) desenvolveram misturas para melhorar a proporção de ácidos graxos poliinsaturados n-6/n-3. Óleo de girassol, óleo de farelo de arroz e óleo de gergelim foram misturadas com óleo de agrião rico em ácido  $\alpha$ -linolenico em diferentes relações para obter relação n-6/n-3 de 2,3-2,6. O estudo utilizou Ratos Wistar, sendo alimentados com o óleo de agrião in natura e suas misturas a nível de 10% na dieta, durante 60 dias. Foi observada uma diminuição significativa nos níveis de colesterol total, triglicérides e LDL nos ratos alimentados com as misturas, modulando, assim, benéficamente o perfil lipídico.

No trabalho realizado por Ramadan (2013) formulou-se misturas com perfis de ácidos graxos e tocoferóis modificados para a obtenção de uma maior estabilidade oxidativa e atividade antioxidante elevada. Foram utilizados óleos prensados a frio de óleo de girassol, cominho, coentro e cravo. As misturas apresentaram elevada estabilidade oxidativa e atividade de captura de radicais livres de até 70%.

## **3.2. Resíduos de oleaginosas**

### *3.2.1. Aspectos gerais*

Na agroindústria brasileira há grande produção de resíduos gerados, de espécies extrativistas e cultivadas. Devem-se buscar utilizações viáveis e econômicas para os resíduos gerados. Sempre que possível, o resíduo final deverá se constituir em subproduto para um novo processo, favorecendo uma segunda transformação.

O aproveitamento integral ou de partes desses resíduos tem como objetivo principal agregar valor aos subprodutos, transformando um material antes descartado em ingrediente. Os resíduos de oleaginosas são geralmente utilizados em produtos comerciais, tais como alimentos para animais ou fertilizantes. A sua reciclagem apresenta inúmeras vantagens, que são: a redução na quantidade de resíduos destinados aos aterros sanitários e o risco de contaminação do meio ambiente, agravado pela disposição sem qualquer controle (ROSKOVIC e BJEGOVIC, 2005; MELO et al., 2011).

A torta ou farelo é o resíduo sólido proveniente do processo de extração do óleo vegetal dos grãos de oleaginosas, que em geral pode ser por prensagem ou extração com solvente. Segundo Laufenberg, et al. (2003), este resíduo pode conter muitas substâncias de alto valor. Se for empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários.

### 3.2.2. *Potenciais de uso*

A disponibilidade de compostos bioativos, como compostos fenólicos e tocoferóis, a partir de resíduos de oleaginosas, têm sido objeto de estudo de alguns autores.

A utilização de subprodutos da indústria do azeite de oliva para extrair tocoferóis foi sugerido por Ibáñez et al. (2000). Neste estudo, um extrato rico em tocoferóis foi obtido a partir de bagaço (o resíduo sólido obtido da produção do óleo de azeite) por meio de uma extração com dióxido de carbono supercrítico, com dois passos de fracionamento. Estes autores também sugeriram um sistema de fracionamento seletivo dos diferentes isômeros de tocoferol utilizando cromatografia supercrítica.

Alu'datt et al. (2010), utilizando também torta resultante da extração do azeite, submeteu o material a extração por metanol com o objetivo de extrair polifenóis, apresentando um teor de compostos fenólicos totais elevados, com tempo de extração de 12h a 70°C. Os ácidos protocatecuico, cafeico, protocatecuico, hidroxibenzóico, sinápico, *p*-cumárico, a rutina e a hesperidina foram os compostos predominantes. Foi observada também uma correlação positiva entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante.

Ramos et al. (2003) analisou os resíduos oriundos da produção de azeite de oliva de indústrias de Portugal. Foi identificado diversos compostos fenólicos apontados como responsáveis pela atividade antioxidante elevada do resíduo, comparável ao BHA (butil-hidroxianisol), antioxidante sintético amplamente utilizado na indústria alimentícia, mas que traz a preocupação em relação a dose e sua toxicidade.

Lesage-Meessen et al. (2001) também confirmou que o resíduo da extração de azeite de oliva é uma fonte barata de grandes quantidades de antioxidantes fenólicos naturais. O extrato fenólico obtido continha quantidades abundantes de hidroxitirosol e *p*-tirosol, sendo que os ácidos *p*-cumárico, cafeico, ferúlico e vanílico também foram

identificados. O extrato com a mais alta concentração de hidroxitirosol apresentou a maior atividade antioxidante.

A fibra de palma, resíduo obtido durante a extração do óleo e geralmente queimado como combustível para fornecer energia para o processamento, mostrou-se como boa fonte de óleo residual. Estudos mostraram que este óleo obtido é uma boa fonte de vitamina E, ácidos graxos livres e carotenoides (NORULAINI et al., 2008).

As tortas de camelina, linhaça, canola e de duas variedades de mostarda branca foram analisadas como potenciais fontes de compostos antioxidantes. Dois solventes de polaridade diferente foram usadas para obter-se os extratos, resultando em grandes variações na atividade antioxidante. O conteúdo fenólico mais alto foi observado para mostarda branca, seguido de camelina, de canola e de semente de linhaça (TERPINC et al., 2012).

### 3.2.3. Resíduos de oleaginosas amazônicas

As agroindústrias no Estado do Pará têm disponibilizado diversos resíduos, dentre os quais se destacam as tortas de dendê, coco (*Cocos nucifera*), murumuru (*Astrocaryum murumuru*) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). Outros frutos potencialmente promissores neste aspecto são o pataua (*Oenocarpus bataua*), tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), inajá (*Maximiliana maripa*) e buriti (*Mauritia flexuosa*), além do açaí e castanha do Brasil (RODRIGUES, DARNET e SILVA, 2010; MELO et al., 2011). Estes resíduos podem conter um teor de óleo residual considerável e com excelente valor agregado, porém são poucos os estudos nesse sentido.

A torta de buriti foi analisada por Jacobo et al. (2009) e apresentou as seguintes características físico-químicas: 25% de fibras, 15% de lipídios, 2,6% de cinzas, 6,15% de proteínas e 38,4% de carboidratos.

Os resultados da análise da torta de copaíba, com 19,2% de óleo residual, mostraram um conteúdo interessante de proteínas (20,2%), que compreende 17 aminoácidos com a concentração proeminente da arginina, leucina, ácidos aspártico e glutâmico e uma quantidade notável de açúcares (12,4%) (DJENONTIN et al., 2012).

Ferreira et al. (2008) caracterizou a torta de tucumã e obteve os seguintes resultados: 18,6% de fibras, 14,5% de lipídios, 4,4% de cinzas, 7,13% de proteínas e 65,8% de carboidratos.

A torta do cupuaçu é o resíduo da extração do óleo da semente seca, livre de qualquer resíduo da polpa, por prensagem mecânica, através do qual se retira 80% do

óleo total da semente, resultando num resíduo com aproximadamente 11% de extrato etéreo total. Antes de ser prensada a semente passa por etapas iniciais de processamento que envolve fermentação e secagem (CARVALHO, GARCIA e WADA, 2005).

A Tabela 11 mostra trabalhos relevantes que oferecem dados das características físico-químicas da torta de cupuaçu.

Tabela 11 – Caracterização físico-química da torta desengordurada de cupuaçu.

<b>(g/100g)</b>	<b>Carvalho et al. (2009)*</b>	<b>Rodrigues (2004)**</b>
Umidade	-	-
Proteína	27,65	15,18
Lipídios	3,25	20,98
Cinzas	7,88	5,85
Fibras insolúveis	10,88	40,13
Fibras solúveis	-	7,54
Fibra total	-	47,67
Carboidrato	-	10,32
Selênio	-	7,13

\* Torta obtida por extração por solvente.

\*\* Torta obtida por extração por prensa.

- VET (Valor energético) expresso Kcal/100g.

No processamento industrial das amêndoas de castanha do Brasil quando seu óleo é extraído gera um grande volume de resíduo parcialmente desengordurado (torta). O percentual de lipídio presente ainda na torta irá depender do processo de extração utilizado e granulometria do material. Esta torta pode ser transformada em matéria-prima que pode ser incorporada a diversas formas de alimentos, por exemplo, nas indústrias de panificação e confeitaria. Também é possível a elaboração do extrato hidrossolúvel de castanha do Brasil, genericamente chamado de “leite de castanha” (SOUZA e MENEZES, 2004; SANTOS et al., 2011).

Estudos revelaram que este resíduo possui elevado teor lipídico, podendo passar por re-extração do óleo (SOUSA e MENEZES, 2004; FERREIRA et al. 2006).

A torta desengordurada de castanha do Brasil é utilizada na indústria de alimentos por conter alto valor nutricional, em decorrência do alto teor protéico, fibras, conteúdo de selênio, cálcio, fósforo, magnésio e vitaminas do complexo B (FERREIRA et al., 2006; MOODLEY, KINDNESS e JONNALAGADDA, 2007; YANG, 2009).

Na Tabela 12 são apresentados conteúdos de óleo da torta de castanha do Brasil presentes na literatura, assim como sua caracterização físico-química.

Tabela 12 - Caracterização físico-química da torta de castanha do Brasil.

<b>Composição (g/100g)</b>	<b>Glória e Regitano- d'Arce (2000)**</b>	<b>Sousa e Meneses (2004)*</b>	<b>Ferreira et al. (2006)*</b>	<b>Santos et al. (2012)*</b>	<b>Santos et al. (2013)***</b>
VET <sup>-</sup>	-	400,60	444,41	431,48	404,44
Aw	-	-	-	0,24	0,27
Umidade	4,5	6,7	6,8	4,31	4,2
Proteína	47,6	40,23	28,34	45,92	43,54
Lipídios	1,2	25,13	19,17	26,09	9,68
Cinzas	13,1	8,85	6,06	3,29	6,8
Fibras insolúveis	5,5	12,67	18,32	-	-
Fibra solúvel	-	3,04	-	-	-
Fibra total	-	15,72	-	17,14	-
Carboidrato	32,7	3,37	39,63	3,25	35,78
Selênio	-	7,13	-	-	143,17

\* Torta obtida por extração por prensa.

\*\* Torta obtida por extração por solvente.

\*\*\* Torta obtida por extração por fluido supercrítico.

<sup>-</sup>VET (Valor energético) expresso Kcal/100g.

O trabalho realizado por Nascimento et al. (2008), extraiu o óleo residual presente em resíduo de açaí utilizando solvente e o caracterizou quanto a composição de ácidos graxos (Tabela 13). O óleo apresentou elevado teor de ácidos graxos insaturados, colocando-o em uma condição atraente para o mercado de alimentos funcionais.

Tabela 13 - Composição de ácidos graxos óleo extraído do resíduo de açaí.

<b>Composição</b>	<b>(g/100g)</b>
Mirístico C14:0	Traços
Palmítico C16:0	16,8
Palmitoleico C16:1	4,9
Esteárico C18:0	1,7
Oleico C18:1	51,5
Linoleico C18:2	8,9
Linolênico C18:3	Traços

O estudo feito por Rodrigues (2010) realizou análises com a polpa e a torta proveniente da extração do óleo de açaí, obtendo dados preciosos a respeito das qualidades remanescentes na torta (Tabela 14) e a importância delas para o reaproveitamento.

Tabela 14 - A caracterização físico-química da torta desengordurada de açaí

<b>Composição</b>	<b>(g/100g)</b>
Umidade	-
Proteína	7,22
Lipídios	9,97
Cinzas	2,39
Fibras insolúveis	63,72
Fibra solúvel	5,51
Fibra total	69,23
Carboidrato	11,19

Apesar de alguns trabalhos caracterizarem resíduos de oleaginosas amazônicas, poucos ressaltam o potencial da utilização destes na elaboração de novos ingredientes ou subingredientes para enriquecimento de alimentos. Em função da qualidade do óleo residual presente nestes resíduos, uma das oportunidades para agregar valor aos mesmos seria sua extração, caracterização e comercialização.

### **3.3. Métodos de extração de óleos vegetais**

Os processos de extração são classificados como operações unitárias que visam à separação de determinados compostos, a partir de processos químicos, físicos ou mecânicos. De acordo com a fase da matriz, existem três tipos de processos de extração, que são: extração sólido-líquido, extração líquido-líquido e extração gás-líquido (TZIA e LIADAKIS, 2003; VELASCO et al., 2007).

As características de um óleo podem mudar conforme o método de extração empregado, tendo em vista que as suas propriedades químicas poderão ser totalmente alteradas a depender das condições a qual ele é submetido. As altas temperaturas, uma longa exposição térmica, tempo de tratamento, irradiação, e alta concentração de oxigênio afetam as propriedades físico-químicas dos óleos (RIBEIRO et al., 2012).

Diante disso, o método de extração visando o aproveitamento máximo do conteúdo lipídico das oleaginosas tem alavancado esse campo de estudos em busca das melhores condições de processamento, promovendo, assim, o surgimento de novos modelos de transformação que ampliem seus rendimentos, reduzam custos e aumentem a produtividade na elaboração de produtos e subprodutos oriundos dessas matérias-primas (FREITAS et al., 2007).

Os processos de extração de óleos e gorduras usualmente utilizados são: prensagem direta (ou extração mecânica), extração com solvente e extração com solvente associada à prensagem.

### 3.3.1. *Extração mecânica*

A eficiência das prensas manuais é influenciada diretamente pelo pré-tratamento a que a matéria-prima é submetida, como as etapas de secagem ou cozimento da amostra; os fatores como umidade, temperatura de secagem e tempo de secagem vão influenciar o rendimento da extração (PRADHAN et al., 2011; KASOTE, BADHE e HEGDE, 2013).

A extração mecânica do óleo apresenta como características principais: a simplicidade técnica; a facilidade de operação, montagem e manutenção do equipamento; relação custo-benefício positiva, uma vez que não requer a utilização de qualquer reagente químico, gás ou qualquer forma de combustível para seu funcionamento, além de não gerar resíduos tóxicos ao meio ambiente. A metodologia é basicamente a existência de pressão sobre o material, forçando a saída do conteúdo lipídico por ruptura da matriz, resultando na obtenção do óleo e do resíduo (TEMELLI, 2009).

A extração por prensagem pode ser classificada como um processo primário na obtenção de óleo, pois inicialmente realiza-se a extração mecânica do óleo, e posteriormente a extração é feita por processos químicos, com o objetivo de reduzir o óleo ainda presente no resíduo, podendo ser considerada uma metodologia mista de extração.

Por ser um método de baixa eficiência, o seu uso é recomendado apenas para óleos e gorduras sensíveis a altas temperaturas ou com qualidades sensoriais e físico-químicas que seriam perdidas se utilizados processos químicos (RODRIGUES et al., 2005; AKOH e MIN, 2007). O processo de extração mecânica produz um óleo com qualidade físico-química semelhante ao processo de extração por fluido supercrítico (KASOTE, BADHE e HEGDE, 2013).

Como a extração mecânica pode apresentar rendimento inferior quando comparada com o método de extração por solvente, se produz uma torta com um valor significativo de óleo, distorcendo do objetivo inicial, nos casos onde se deseja uma torta desengordurada e com elevado teor proteína (SANTOS et al., 2010).

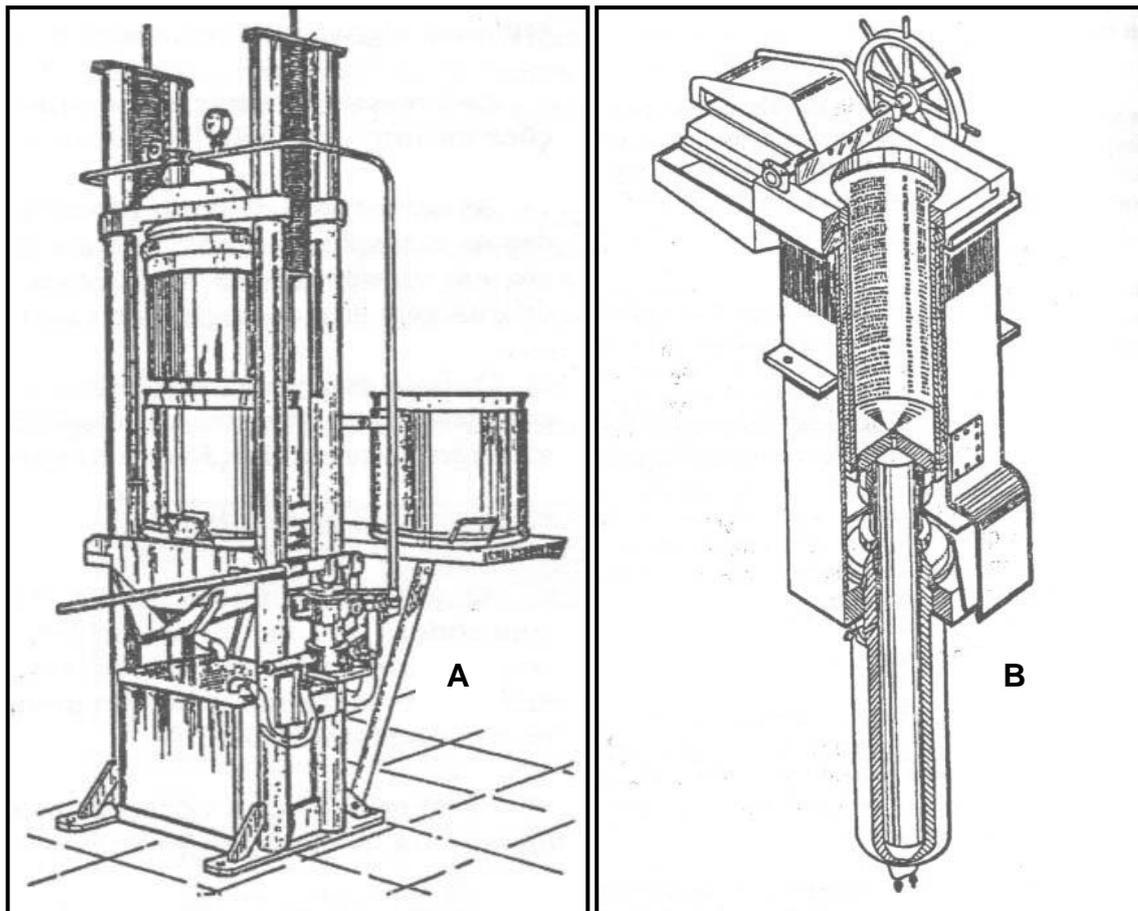
Devido a sua praticidade, pode-se trabalhar com várias sementes na extração de diversos compostos, mas seus melhores resultados são obtidos nas oleaginosas, em virtude de apresentarem matéria-prima com alto teor em óleo. Dentre as oleaginosas, pode-se citar: amendoim (*Arachis hypogaea* L.), andiroba (*Carapa procera*), azeitona (*Olea europaea*), babaçu (*Orbignya phalerata*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), gergelim (*Sesamum indicum*), girassol (*Helianthus annuus*), inajá (*Maximiliana regia*), mamona (*Ricinus communis* L.), pequi (*Caryocar brasiliense*), pataua (*Oenocarpus bataua*), tucumã (*Astrocaryum vulgare*) e ucuuba (*Virola surinamensis*) (SOUZA e MENESES, 2004; RODRIGUES et al., 2005b; FERREIRA et al., 2006; FERREIRA et al., 2008; PIGHINELLI et al., 2008; BRASIL, 2009; TEMELLI, 2009; BOAS et al., 2012).

Os equipamentos utilizados para esse tipo de extração vão desde os rudimentares até instalações industriais. Alguns modelos são descritos na literatura (AKOH e MIN, 2007):

1. Prensas contínuas, tipo “expeller”: apresentam maior capacidade, menor mão de obra e menor investimento quando comparadas com a extração por solvente ou por supercrítico.
2. Prensas hidráulicas: mais utilizadas em instalações menores que não justificam a prensagem hidráulica contínua, e tem a vantagem de poder trabalhar sobre baixa temperatura;

A prensa hidráulica (Figura 2) é basicamente descrita por ter um pistão, acionado hidráulicamente, que comprime a matéria prima contida em um cesto provido de um orifício de saída para o líquido prensado, a cada tempo e pressão definidos. Os parâmetros de pressão e tempo variam de acordo com a especificidade técnica do equipamento, que são: tipo de operação (manual ou motorizada), tipo de movimento dos pistões (ascendente ou descendente), a relação do diâmetro e comprimento do cesto, a relação do diâmetro do cesto e local de aplicação do pistão e por fim o ciclo de trabalho do equipamento (AKOH e MIN, 2007).

Figura 2. Prensa hidráulica (a) manual; (b) pistão ascendente.



Fonte RITTNER, (1995).

As prensas de pequena capacidade ( $40 \text{ kg h}^{-1}$ ) são geralmente ineficientes no que diz respeito ao rendimento da extração, deixando de 8 a 14 % de óleo na torta (PIGHINELLI, 2008).

A prensa contínua ou “expeller”, demonstrado na Figura 3, é um tipo de prensa em que polpa do fruto ou sementes alimenta um cilindro de paredes espessas contendo um parafuso rotativo polido de tamanho decrescente. O material colocado entre o parafuso e o interior do cilindro passa através dele com uma taxa de fluxo que reduz gradualmente, realizando uma força compressora. As paredes do cilindro contêm finas perfurações ou fendas cobertas por telas ajustáveis, através das quais o líquido é drenado da torta. Esta sai da unidade por uma porta de descarga. O consumo de energia é alto e dissipado na fricção e pode aumentar consideravelmente a temperatura do produto (AKOH e MIN, 2007; PIGHINELLI, 2008).

Figura 3. Extração de óleo de sementes ou frutos por prensagem em prensa contínua (a) e filtragem do óleo obtido em filtro-prensa (b).



Fonte: Ramalho e Suarez (2013).

Pigninelli et al. (2008), não encontrou diferenças significativas ao comparar o perfil de ácidos graxos do óleo de girassol comercial obtido por solvente com o óleo de girassol extraído por prensa contínua, portanto, a extração mecânica contínua pode ser uma alternativa tecnológica viável.

No trabalho realizado por Ferreira et al. (2011), o método de extração a frio produziu um óleo com um valor maior de compostos fenólicos e elevada capacidade antioxidante, comparado ao método de extração por solvente, justificado pela baixa temperatura de extração.

### 3.3.2. Método de extração por supercrítico

O processo de extração com fluidos supercríticos tem se caracterizado nos últimos anos como uma tecnologia de alta capacidade produtiva, devido às diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de extração, especialmente por ser uma tecnologia limpa e seletiva, a qual leva à obtenção de extratos com composição química diferenciada (Welch et al., 2010; MACHIDA et al., 2011; SHARIF et al., 2014).

### 3.3.2.1. O fluido supercrítico

O fluido supercrítico pode ser interpretado a partir do diagrama de fases. Seu ponto crítico é definido a partir das condições de trabalho em escala de temperatura, pressão e volume críticos, mas em condições abaixo desse ponto, as substâncias podem ter um comportamento de sólido, líquido ou vapor (SHARIF et al., 2014). Os fluidos supercríticos, propriamente ditos, situam-se em regiões superiores ao ponto crítico (gráfico 1). Nessas áreas as alterações nas propriedades termodinâmicas dos fluidos podem provocar intensas reações sobre os solutos e os reagentes

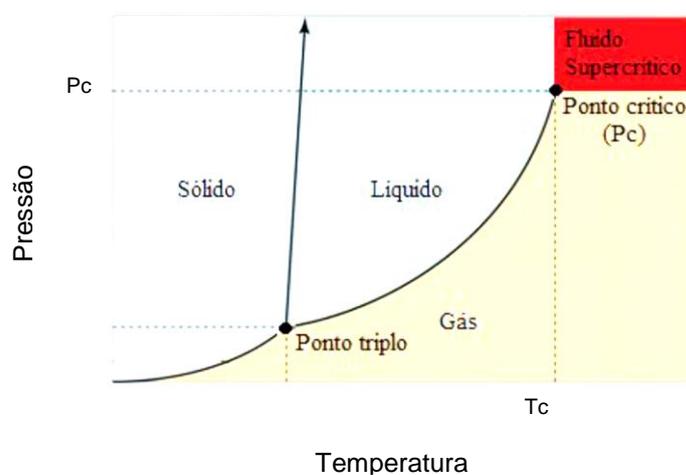


Gráfico 1 - Diagrama da pressão x temperatura para o CO<sub>2</sub>. Diagrama pressão x temperatura e os equilíbrios entre os estados sólido, líquido e gasoso. Definição de região supercrítica; T<sub>c</sub>: temperatura crítica; P<sub>c</sub>: pressão crítica.

Fonte: Adaptado de Tarafder e Guiochon (2012).

O diagrama de fases com a definição da região supercrítica da substância CO<sub>2</sub> (Gráfico 1) mostra as curvas que representam a temperatura e pressão onde duas fases coexistem em equilíbrio (no ponto triplo, as três fases coexistem). A curva de coexistência entre gás-líquido é conhecida como curva de vaporização.

Quando se aumentam a temperatura e a pressão ao longo da curva de vaporização, o líquido torna-se menos denso devido à expansão térmica e o gás torna-se mais denso devido ao aumento da pressão. Eventualmente, as densidades das duas fases convergem e tornam-se idênticas, a distinção entre o gás e o líquido desaparece, e a curva de vaporização chega ao final no ponto crítico.

Como mostrado no gráfico 1, as regiões próximas ao ponto crítico, o fluido tem densidade e difusividade similar à do líquido, porém viscosidade comparável à dos gases. As propriedades do fluido supercrítico com maior importância para a extração

são a densidade, a viscosidade e o coeficiente de difusão, as propriedades físicas das substâncias apresentam comportamentos intermediários entre o estado líquido e gasoso. (NYAM et al., 2010).

Mesmo não estando no estado supercrítico, substâncias em condições de estado próximas a essa região podem apresentar propriedades semelhantes àsquelas dos fluidos supercríticos. Nesse caso, considera-se o estado como subcrítico. Esse fato pode ser observado através da visualização de um esquema do gráfico de pressão em função do volume específico de um composto puro (VASCONCELLOS, 2007).

Como relatado no gráfico 2, onde a temperatura  $T_1$  (abaixo da temperatura crítica), ocorrendo variação do volume específico da substância na mudança de fase. Na isoterma que representa a temperatura crítica  $T_c$  não há região de equilíbrio entre as fases, líquida e vapor: não se verifica variações bruscas nas propriedades do fluido.

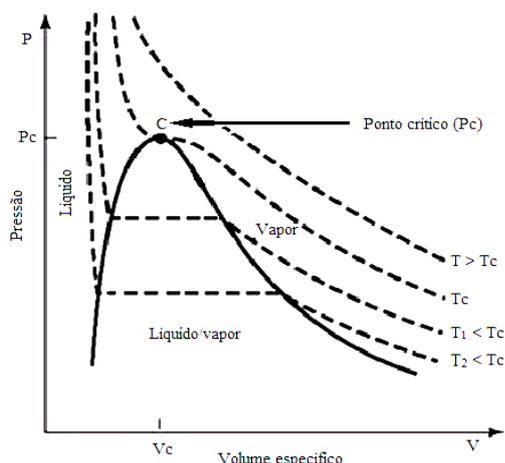


Gráfico 2 - Diagrama da pressão x temperatura para um componente puro

Fonte: Adaptado de <http://www.proenergia.com/id82.html>.

Este comportamento imposto ao solvente pelo estado supercrítico, faz agregar comportamentos que os tornam excelentes solventes, pois reúnem o poder de solvência dos líquidos, com a alta difusividade e baixa viscosidade dos gases, minimizando os aspectos negativos dos líquidos, com a sua lenta difusão e alta viscosidade, e dos gases com a sua baixa solvência. As condições de temperatura e pressão utilizadas nos processos de extração sejam consideradas relativamente baixas, tornando possível a extração de compostos termosensíveis (AZMIR et al., 2013; SHARIF et al., 2014).

Tabela 15 – Propriedade de fluidos supercríticos

<b>Propriedade de fluidos supercríticos no ponto crítico</b>			
<b>Fluido supercrítico</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>c</sub> (bar)</b>	<b>Densidade crítica (g/ml)</b>
CO <sub>2</sub>	31,0	72,0	0,47
N <sub>2</sub> O	36,50	70,6	0,45
Etanol	32,3	47,6	0,2
Propanol	96,7	42,4	0,22
n - pentano	196,9	32,9	0,23
Amônia	132,5	109,8	0,23
Fluoroformio	26,0	46,9	0,52
SF <sub>6</sub>	45,5	38,0	—
Água	374,2	214,8	0,32

Fonte: Turner, King e Mathiasson (2001).

O CO<sub>2</sub> é um solvente muito flexível devido os vários aspectos de propriedade. Na medida em que a pressão aumenta, o CO<sub>2</sub> supercrítico é capaz de separar compostos menos voláteis, de maior massa molecular e/ou maior polaridade dentre aqueles não polares tais como (em ordem de capacidade de extração decrescente): óleos essenciais, terpenos mais pesados, ésteres, ácidos graxos livres, óleos, ceras, resinas e pigmentos (clorofila, carotenos). Compostos como proteína, amido, açúcar e sais minerais são compostos insolúveis (NYAM et al., 2010; MARIOD, MATTHAUS e ISMAIL, 2011; ARNÁIZ et al., 2012; MAZZUTTI et al. 2012; SHARIF et al., 2014).

O uso do solvente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para extração de óleos, possui características vantajosas pela sua não toxicidade (atóxico), não ser inflamável, não corrosivo e de apresentar fácil remoção de seus possíveis resíduos no produto extraído, baixa viscosidade, alta difusividade e alto poder de solvatação. Com relação as condições de operação, podem ser controladas, de crítica a moderada, diminuindo os custos de compressão (PEREIRA e MEIRELES, 2010).

O solvente CO<sub>2</sub> possui uma baixa polaridade, o que o permite extrair seletivamente compostos apolares, os mesmos compostos que são extraídos com solventes orgânicos convencionais, como o n-pentano e o n-hexano (MAZZUTTI et al., 2012).

Para Mustapa et al. (2009), destaca a importância na busca de novos solventes, com objetivo de otimizar e popularizar a técnica, como 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) que mostrou eficiência similar a encontrada pelo solvente CO<sub>2</sub> durante a extração da polpa da palma. De acordo com Mariod, Matthaus e Ismail (2011), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o solvente mais relatado nos estudos com EFS.

### 3.3.2.2. Parâmetros do processo

Esta capacidade de solvatação do fluido supercrítico (solvente) é uma operação unitária por contato, influenciada por fatores intrínsecos, como temperatura e pressão; e fatores extrínsecos, como granulometria da amostra, especificidade analítica e outros fatores ambientais (CAVALCANTI e MEIRELES, 2012).

A seletividade no processo de extração supercrítica pode ser conquistada pela escolha do solvente, pelo controle da pressão e da temperatura do processo, fluxo de solvente, utilização de co-solventes, granulometria do material e vários outros fatores (ABRAHAMSSON, MEIZOSO e TURNER, 2010).

Durante o processo de extração, o estudo das propriedades físicas que interferem na transferência de massa, que são: a massa específica, a viscosidade e a difusividade de massa do soluto no solvente. Estes parâmetros sofrem influência da pressão e da temperatura, é necessário o conhecimento de correlações teóricas ou mesmo empíricas para a interpolação de dados experimentais (PERRENOUD et al., 2013).

A massa específica aumenta como o aumento da pressão, a temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura a pressão constante. Quanto mais próximo à temperatura crítica, as variações acontecem fortemente em um pequeno intervalo de pressão, mas na medida em que a temperatura se afasta da crítica esta variação é menos dramática (DANESHVAND, ARA e RAOFIE, 2012). Nas condições supercríticas o fluido apresenta altas massas específicas (próximas das dos líquidos), o que lhe confere grande poder de solvatação. (DANH et al., 2012).

A viscosidade é fator de influencia nas taxas de transferência de massa em sistemas fluidos e determinante no cálculo de perda de carga, influenciando, assim, a eficiência e o custo da operação, ou seja, esta propriedade de transporte interfere diretamente na eficiência da operação, na perda de carga e transferência de massa durante o processo de extração (HASAN e FAROUK, 2013).

O aumento da densidade aumenta as forças intermoleculares, com isso aumenta o efeito da pressão sobre a viscosidade. Devido a isso, o aumento da temperatura crítica, com baixa pressão constante poderá levar ao aumento da volatilidade e diminuição da densidade, com isso leva o aumento da viscosidade do solvente; no entanto, o mesmo fenômeno não acontece quando se eleva a temperatura crítica, com alta pressão constante, pelo contrário, o que se verifica para compostos vegetais é o aumento da solubilidade do extrato (DANH et al., 2012).

O coeficiente de transferência de massa depende dos fatores, como: densidade, viscosidade do solvente, difusividade (em relação às condições de temperatura e pressão), porosidade do leito, tamanho da partícula e velocidade do solvente (taxa de escoamento de solvente). Em ensaios realizados para estudar a cinética de extração, com temperatura e pressão constante, a variação no tamanho e porosidade das partículas levou ao aumento do tempo de retenção, como também, a ineficiência do solvente e do co-solvente na extração (PERRENOUD et al., 2013).

Outro ponto é a necessidade de secagem da amostra, com o objetivo de ser obter valores de umidade abaixo de 10%, dando maior eficiência na extração (CASAS et al., 2009; LÉSKO POE e KACZMARSKI, 2013).

### 3.3.2.3. Método de extração

A extração de grupos de substâncias a partir de substratos sólidos é um desafio que pode ser equacionado pela extração com fluido supercrítico. Esta técnica consiste em duas etapas: extração e separação do extrato do solvente: na extração, o fluido supercrítico escoava através de um leito fixo de partículas sólidas e solubiliza os compostos da matriz sólida. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente no interior do leito fixo. A mistura extrato/solvente deixa o extrator e passa pelo separador (precipitador), onde finalmente os compostos são separados através da alteração das condições de pressão e temperatura de modo que o solvente seja gasoso nessas condições (TARAFDER e GUIOCHON, 2012).

A extração supercrítica é geralmente mais rápida que a extração líquida. Em consequência, a extração com fluido supercrítico tornou-se uma alternativa importante na extração específica de compostos nutricionais de origem vegetal (ARNÁIZ et al., 2012).

Para Quispe-Condori et al. (2005) e Pourmortazavi (2007), de maneira geral o FSC funciona da seguinte forma:

I. No extrator, o leito fixo é formado por partículas da matriz vegetal (sementes, folhas, flores, polpas, cascas, etc.) com umidade abaixo de 10%.

II. O solvente é alimentado no extrator por meio de um compressor ou bomba para alcançar a pressão de extração. De acordo com Condori (2005), o solvente e o extrator são aquecidos até a temperatura de extração desejada. Um sistema para adição de cosolvente pode ser incorporado.

III. Atingidas as condições de operação, as válvulas de redução de pressão são abertas para permitir o fluxo do solvente ao longo do leito, com a conseqüente extração do extrato. Para evitar o congelamento das válvulas, devido ao efeito Joule- Thompson, um sistema de aquecimento é necessário.

IV. A separação da mistura extrato + solvente acontece no separador. Na temperatura e pressão reduzidas, o extrato precipita no separador, enquanto que o solvente livre ou com baixo teor de extrato é recirculado no sistema, com estágios prévios de resfriamento e compressão. Para extração em pequena escala, a coleta pode ser realizada a pressão atmosférica e o solvente pode ser descartado ao ambiente.

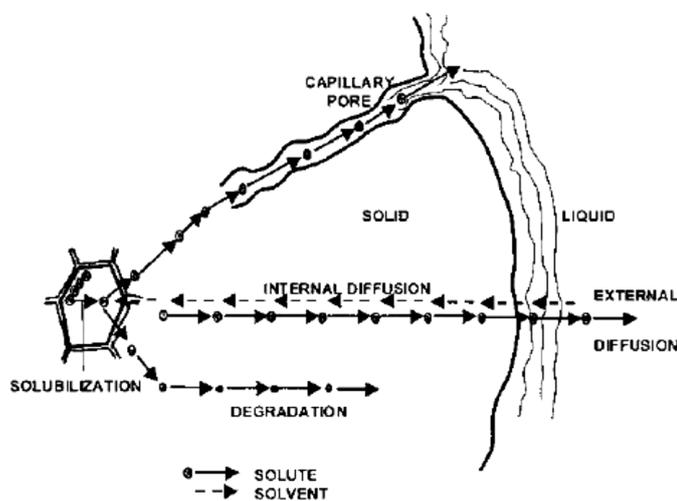
De acordo com Tzia e Liadakis (2003) e Rubio-Rodriguez et al. (2008), que observaram que durante a extração dos componentes solúveis de um produto natural, o processo de extração ocorre da seguinte maneira:

1. A matriz sólida absorve o solvente supercrítico e outros fluidos (co-solventes), os quais são deliberadamente adicionados para atuar sobre o processo de extração. A estrutura da célula passa a sofrer dilatação, de acordo com o processo de extração, a resistência ao transporte de massa diminui.

2. Ao passar do tempo, os componentes solúveis ao solvente são dissolvidos.

3. Os componentes dissolvidos são transportados para a superfície do sólido, caracterizado pela fase líquida. Nesta etapa a difusão é o mecanismo de transporte mais importante, como mostra a Figura 4.

Figura 4: Exemplificação das etapas do processo de extração sólido-líquido de matrizes vegetais.



## A- Etapa de extração

A etapa de extração de matrizes vegetais é aperfeiçoar as condições de temperatura e pressão para maximizar o rendimento nos compostos de interesse e minimizar a extração simultânea de compostos indesejáveis. A matriz de origem vegetal é constituindo por uma mistura complexa de substâncias que possuem solubilidade diferente, período de retenção diferente, podem estar distribuídas de formas diferentes no sólido e por fim passam a interagir de forma diferente (HASAN e FAROUK, 2013).

Durante o estudo da etapa de extração, a possibilidade de analisar o custo de manufatura. Para que ocorra isso, duas informações são necessárias: (1) rendimento global, e; (2) cinética de extração, obtida a partir das curvas globais de extração.

### 1- Rendimento global

Para Meireles (2003) de forma simples o rendimento global é caracterizado como a máxima quantidade da substância solúvel retirada do soluto, a uma determinada temperatura e pressão.

A taxa de extração da substância solúvel não segue uma função linear do tempo. Esta ideia traduz na prática a qualidade observada no comportamento das funções, os quais dependem das formas típicas de variação do grau de extração ( $w(t)$ ) e da taxa de extrato ( $\Delta m \text{ extrato} / \Delta t$ ) com o tempo ou massa de solvente utilizado no processo. Essa relação matemática possibilita construir as curvas globais de extração. O rendimento global é um parâmetro importante na modelagem matemática das curvas globais de extração. Na maioria dos modelos, o rendimento global é um parâmetro de ajuste ou é estimado por extrapolação das curvas globais de extração (VASCONCELLOS, 2007; LÉSKO POE e KACZMARSKI, 2013).

O rendimento global depende das características da matéria-prima, e da interação deste, com o solvente e suas propriedades. Dentre as propriedades do solvente, está a densidade, que afeta a sua capacidade de solvatação (VASCONCELLOS, 2007; BERNAL, MARTÍN e TORIBIO, 2013). Como também os valores de pressão e temperatura que afetam a solubilidade dos extratos, e desta forma o rendimento global (MARTÍNEZ, 2005; DANESHVAND, ARA e RAOFIE, 2012).

## 2- Cinética de extração

A cinética do processo possibilita o entendimento do processo de extração pelo FSC. Devendo analisar a obtenção do extrato com o tempo, pois durante o processo de extração, a taxa de obtenção não é mais linear em relação ao tempo. Para classificá-los, é necessário visualizar as formas típicas da variação do grau de extração com o tempo ou massa de solvente (PERRENOUD et al., 2013).

São encontrados 2 tipos de comportamento cinético na literatura, que são:

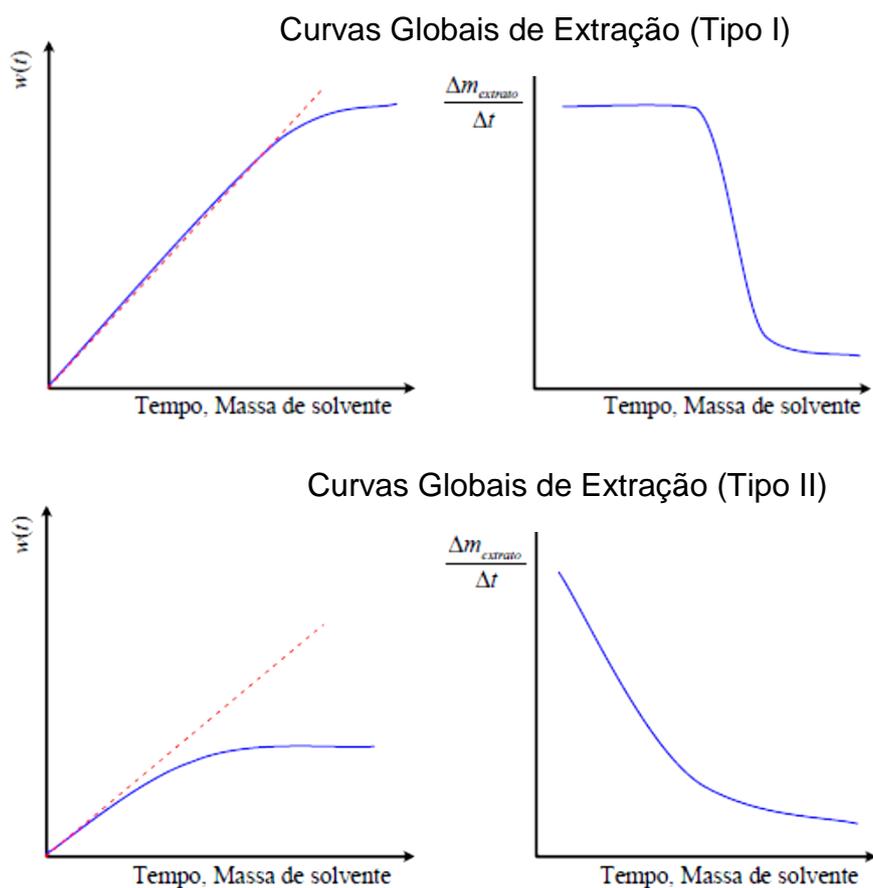


Gráfico 3 - Formas típicas das curvas globais de extração  
Fonte: Quispe-Condori, 2005.

As curvas de extração do tipo I se referem à extração a partir de um substrato com alto teor inicial de extrato e/ou de fácil acesso ao solvente. Uma situação de valor constante de extração se desenvolve com o tempo ( $\Delta m_{\text{extrato}} / \Delta t$ ), e posteriormente a taxa de extração diminui com o tempo. No Tipo II, não existe um período inicial diferenciado da taxa de extração constante, prevalecendo o regime decrescente desde o início da extração diminuindo progressivamente com o tempo (LÉSKO, POE e KACZMARSKI, 2013). Este gráfico pode ser justificada por compostos que necessitam de alta pressão e um maior tempo de extração, por estarem

localizados no centro da estrutura celular, em baixa concentração e o grau de polaridade do composto (DANH et al., 2012).

Segundo Braga (2005), Quispe-Condori et al. (2005) e Meireles (2008), existem 3 etapas distintas que explicam a curva global de extração, que são:

a) Taxa de extração constante (CER – *Constant extraction rate*), onde por convecção, o extrato é retirado da superfície externa da partícula a uma taxa de extração aproximadamente constante.

b) Taxa de extração decrescente (FER – *Falling extraction rate period*), onde o fenômeno de transferência de massa ocorre por convecção e difusão simultaneamente. Período em que surge a resistência à transferência de massa na interface sólido - fluido.

c) Taxa de extração controlada pela difusão, onde o fenômeno de transferência de massa ocorre de forma lenta, unicamente por difusão.

#### B- Etapa de separação

Quando um solvente orgânico é utilizado na extração de algum produto de matérias primas naturais, torna-se necessário posteriormente uma operação de eliminação do solvente do produto final. Esta operação se torna mais importante na obtenção de produtos alimentícios ou farmacêuticos devido à exigência de um teor mínimo de resíduo de solvente (RIBEIRO et al., 2012).

A separação do soluto do fluido supercrítico na saída do extrator pode ser feita através da redução do poder de solubilização do solvente pela redução da pressão ou elevação da temperatura; ou ainda através da utilização de um separador de massa (ABRAHAMSSON, MEIZOSO e TURNER, 2010; MAZZUTTI et al., 2012).

No caso de óleos vegetais o procedimento mais utilizado é a redução do poder de solvatação do fluido, conseguida com condições termodinâmicas de solubilidade reduzida, uma fase condensada é formada e é separada da fase gasosa remanescente (NYAM et al., 2010; DANH et al., 2012), em um ou mais separadores, operados em condições idênticas ou diferentes (LÉSKO POE e KACZMARSKI, 2013).

Caso o extrato contenha mais de um componente, um fracionamento adicional pode ser alcançado operando com dois separadores em condições diferentes ou coletando frações diferentes de um separador a diferentes intervalos de tempo (MAZZUTTI et al., 2012).

#### 3.3.2.4. Aplicações

O processo de extração dos óleos pela técnica tem imediatas vantagens sobre as técnicas de extração tradicionais, tais como: a utilização de uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos; a aplicação de solventes não tóxicos; a seletividade ambiental; segurança e capacidade de extrair termicamente compostos lábeis em condições suaves, requerendo menos solvente orgânico com menor tempo de extração (MARIOD, MATTHAUS e ISMAIL, 2011; RIBEIRO et al., 2012).

A técnica é particularmente efetiva no isolamento de substâncias de massa molar média e polaridade relativamente baixa (CAVALCANTI e MEIRELES, 2012). Como também a extração de compostos mais polares pode ser possível, como na extração de aminoácidos e carboidratos, conseguida com a modificação da fase móvel pela injeção de co-solvente polares associada ao solvente CO<sub>2</sub> (BERNAL, MARTÍN e TORIBIO, 2013).

Obtendo alta eficiência na extração de carotenoides, apesar que os estudos apontam que os procedimentos que objetivam a secagem da amostra, como parte do processo de pré-extração, levam a uma diminuição dos níveis de carotenoides obtidos (CONTADO et al., 2010).

O perfil dos ácidos graxos obtidos pela extração por fluido supercrítico é um processo que apresenta alto rendimento e seletividade quando comparados a métodos tradicionais de extração. As porcentagens de ácidos graxos insaturados obtidos pela técnica de extração, em especial os ácidos linoléico (18:2n-6, AL) e alfa-linolênico (18:3n-3, AAL), são elevados nos extratos vegetais, justificada por ser um método de extração que funciona a baixa temperatura (NYAM et al., 2010; MARIOD, MATTHAUS e ISMAIL, 2011; ARNÁIZ et al., 2012).

Apresenta alta eficiência na extração e preservação dos tocoferóis (NYAM et al., 2010). Os testes apresentam alta atividade antioxidante dos extratos vegetais obtidos, e quando comparado a outros métodos convencionais, se mostra como uma técnica seletiva, ou seja, tem capacidade de extrair compostos necessariamente com qualidade antioxidante (MAZZUTTI et al. 2012; SANTOS et al., 2012)

A técnica se tornou útil na obtenção de extratos de plantas, utilizando CO<sub>2</sub> como solvente, com potencial antimicrobiano in vitro contra as espécies *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* e *Pseudomonas aeruginosa*, bactérias importantes nas infecções hospitalares e que apresentam resistência medicamentosa (CARELLI et al., 2011; MAZZUTTI et al. 2012). A utilização de FSC na extração destas substâncias

fitoquímicas, usadas na indústria farmacêutica e na indústria de alimentos, como: monoterpenos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos, sesquiterpenos oxigenados e outros compostos bioativos, tem sido uma prática constante e de grande importância (COSTA et al., 2012; LESELLIER et al., 2012).

O FSC é utilizado na descafeinização dos grãos de café, processo que leva a formação de melanoidinas, resultado da reação de Maillard na bebida, substância responsável por dar cor e sabor ao café (CHEN et al., 2011).

A utilização do FSC na indústria de combustível é uma realidade, como forma de fracionar e analisar os elementos presentes no petróleo (THIÉBAUT, 2012). Como também, a desodorização de óleos e a remoção de pesticidas, entre outros usos (SHARIF et al., 2014).

Para Daneshvand, Ara e Raofie (2012), extrações realizadas com sementes de marmelo (*Cydonia oblonga* Miller) se utilizou os modelos de extração supercrítica e ultrassom, obteve os resultados que apontaram um maior rendimento para o SC - CO<sub>2</sub> e o perfil de ácidos graxos foram similares ao obtido pelo método de extração que utilizou ultrassom.

Para Lafka et al. (2011), o reaproveitamento da torta produzida pela prensagem a frio da oliva, através da aplicação da tecnologia do fluido supercrítico, se conclui que o resíduo representa uma importante fonte de compostos antioxidantes, tendo a técnica SC – CO<sub>2</sub> um bom rendimento e com capacidade de preservar o potencial antioxidante do resíduo.

Existem diversos trabalhos sobre a utilização de diferentes técnicas de extração de óleo vegetal. A Tabela 16 resume alguns estudos selecionados que foram realizados na América Latina.

Tabela 16 – Alguns parâmetros da utilização do supercrítico

Matéria-prima	Composto extraído	Condição da extração			Referência
		Solvente	T (°C)	p (bar)	
Semente de cupuaçu ( <i>Theobroma grandiflorum</i> )	Lipídios	CO <sub>2</sub>	50 – 70	24,8 – 35,2	Azevedo, Kopcak e Mohamed (2003)
Óleo de palma ( <i>Elaes guineensis</i> )	Lipídios, carotenoides	CO <sub>2</sub>	40 – 80	140 - 300	Wei et al. (2005)
Castanha do Brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> )	Lipídios	CO <sub>2</sub>	50 – 70	15 – 30	Rodrigues et al. (2005b)
Fibra de palma ( <i>Elaes guineensis</i> )	Lipídios	CO <sub>2</sub>	40 – 70	13,7 – 20,7	Norulaini et al. (2008)
Polpa da palma ( <i>Elaes guineensis</i> )	Lipídios	1,1,1,2-tetrafluoroetano	40 – 80	45 – 100	Mustapa et al. (2009)
Óleo de girassol ( <i>Helianthus annuus</i> L.)	Lídeos	CO <sub>2</sub>	35 – 50	100 - 500	Casas et al. (2009)
Casca e polpa do buriti ( <i>Mauritia flexuosa</i> )	Lipídios e carotenoides	CO <sub>2</sub>	40	300	Prado et al. (2010)
Casca e polpa de pupunha ( <i>Guilielma speciosa</i> )	Lipídio e carotenoides		50	250	
Óleo de dendê ( <i>Elaes guineensis</i> )	Lipídio e carotenoides		45	300	

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Obtenção da matéria-prima

As tortas de castanha do Brasil, cupuaçu e açaí foram obtidas através de extração mecânica a frio do óleo na indústria Beraca LTDA. As partes dos frutos utilizados na extração do óleo e, por conseguinte na formação dos resíduos foram as seguintes: na castanha do Brasil foi utilizada a amêndoa, no açaí utilizou-se a polpa e no cupuaçu utilizou a semente.

As amostras foram armazenadas em sacolas flexíveis para serem transportadas para o Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI), localizado na Universidade Federal do Pará (UFPA).

### 4.2. Caracterização da matéria-prima

#### 4.2.1. Granulometria

A matéria-prima foi moída em moinho de facas e peneirada nas peneiras da série padrão Tyler de 12, 20, 35, 48 e 60 mesh (W.S. Tyler, Wheeling, EUA), posicionadas no sistema vibratório do tipo magnético por 15 minutos em nível 2 de vibração.

O tamanho do particulado utilizado para o empacotamento da célula extratora, na extração por fluido supercrítico, foi de 28, 35 e 48 mesh.

O modelo matemático de Allen Sater (1981) orientou o cálculo do tamanho médio das partículas (Equação 1). Os parâmetros variáveis são:  $x_i$  (massa de material retido na  $i$ -ésima peneira, g) e  $d_i$  (abertura nominal da  $i$ -ésima peneira, mm).

$$D_p: \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \quad \text{Eq.1}$$

#### 4.2.2. Determinação da densidade real das partículas

A densidade real ( $d_r$ ) foi realizada pela técnica da picnometria em gás hélio, a análise foi feita com o equipamento Picnômetro automático Quantachrome Ultrapyc 1200e.

#### 4.2.3. Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito

A densidade aparente ( $d_a$ ) foi calculada usando-se o volume total da célula de extração e a massa total da amostra necessária para empacotá-la. Usando-se a densidade real e aparente foi calculada a porosidade (leito + partículas), conforme a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad \text{Eq.2}$$

#### 4.2.4. Análise da composição centesimal

A composição centesimal foi determinada de acordo com as metodologias da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005), sendo umidade AOAC 925.23, cinzas AOAC 945.46 e lipídeos AOAC 970.20b. A quantificação de proteína total foi determinada pelo método de Kjeldahl usando o fator de conversão 6,25 para o açaí e cupuaçu e 5,46 para a castanha-do-Brasil (AOAC 921.23). Os valores de atividade de água ( $a_w$ ) das amostras foram determinados em higrômetro digital marca Aqualab série 4TE (DECAGON DEVICES). A metodologia de determinação de fibra seguiu a metodologia de Goering e Van Soest (1970). O carboidrato total foi calculado por diferença de 100 (% umidade + % cinzas + % lipídeos + % proteínas). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.2.5. Análise de cor

A variação nos parâmetros de cor foi determinada utilizando-se colorímetro Hunter Lab, Color Quest XE (Reston, VA, EUA). O instrumento, equipado com iluminante D65/10° foi calibrado com placa preta e cerâmica padrão branca ( $X = 78,9$ ,  $Y = 83,9$ ,  $Z = 88,9$ ). As amostras analisadas em cubeta de 20 mm de caminho óptico. A letra L refere-se à luminosidade da amostra, sendo que valores próximos a 100

representam o branco e próximos a 0 o preto, valores de a positivos (a+) tendem ao vermelho e a negativos (a-) tendem ao verde. Valores de b positivos (b+) indicam tendência ao amarelo e b negativos (b-) para o azul.

### 4.3. Preparo dos blends

A elaboração dos blends a partir das tortas foi feita nas seguintes proporções: 1:1 de cupuaçu e castanha, 1:1 de cupuaçu e açaí, 1:1 de açaí e castanha, e 1:1:1 de cupuaçu, açaí e castanha. Todas as amostras foram acondicionadas em embalagem a vácuo.

### 4.4. Métodos de extração do óleo

#### 4.4.1. Extração a frio

A extração a frio do óleo presente na torta seguiu a metodologia desenvolvida por Bligh e Dyer (1959), passando por adaptação nesse estudo.

Figura 5 – Extração por bligh-dyer



#### 4.4.2. Extração por solvente

Utilizou-se como solvente éter de petróleo P. A. Cerca de 600 g de torta foram acondicionados em cartuchos papel de filtro e levados ao sohxlet (volume de 5 litros), acoplado a uma manta aquecedora. O tempo de extração foi de 4 horas a uma

temperatura de 50 °C, ao fim da extração, o solvente foi retirado através do evaporador rotativo e os óleos armazenados em vidro âmbar a temperatura de 2°C a 8°C.

Figura 6 – Extração por sohxlet



#### 4.4.3. Extração por fluido supercrítico

A célula extratora apresenta volume de  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  (altura de 0,3248 m e diâmetro interno de 0,014 m). Os ensaios foram realizados no equipamento Applied Separations (*SPE-ED SFE*, modelo 7071, Allentown, PA).

Seguiu-se a metodologia aplicada por Botelho et al. (2014). Foi avaliado o rendimento global da extração para todos os ensaios, nas seguintes condições: 20 g de amostra, 300 bar de pressão, temperatura de 50°C e tempo de extração de 3 horas.

Figura 7 – Extração por fluido supercrítico



## 4.5. Análise dos óleos obtidos nas amostras puras e nas misturas

### 4.5.1. Perfil de ácidos graxos

A composição dos ácidos graxos foi determinada por conversão dos ésteres metílicos de ácidos graxos, baseado na metodologia de Rodrigues, Darnet e Silva (2010), sendo analisado em cromatografo gasoso (Varian Inc., EUA, CP3380) associado a uma coluna capilar Varian CP-Sil 88 (60 m x 0,25 mm), acoplado ao detector de ionização em chama.

As condições de operação foram a seguinte: o gás hélio como veículo de transporte com taxa de vazão de 0,9 ml/min., temperatura do detector e do injetor foram de 250°C e volume de amostra injetado foi de 1µl. A temperatura da coluna foi programada para: 80 °C em 4 min. e subsequente aumento até 205°C (4°C/min.). Os picos foram identificados por comparação do tempo de retenção. A curva de calibração foi realizada com uma mistura de ácidos graxos padrão (Nucheck 74x). A área de cada pico de retenção foi calculada usando o software Varian Star 3.4.1 e os resultados expressos em porcentagem. As análises foram realizadas em duplicata.

### 4.5.2. Análise físico-química do óleo

As análises de caracterização dos óleos extraídos seguiram a metodologia da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2002), para o índice de acidez AOCS (Ca 5a-40), índice de peróxido AOCS (Cd 8b-90), índice de iodo AOCS (Tg 1a-64) e índice de saponificação AOCS (Cd 3a-94).

### 4.5.3. Análise de estabilidade oxidativa do óleo

Foi utilizado o método da AOCS Cd 12b - 92 (AOCS, 2013), empregando entre 3 a 5 gramas de óleo, temperatura de 110°C e fluxo de ar de 20 L/h. A curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação, sendo determinado em horas o tempo de indução. Para medição da estabilidade oxidativa foi utilizado o Rancimat, marca METROHM, modelo 743.

#### **4.6. Análise estatística**

Foram calculadas a média e o desvio padrão dos resultados encontrados. O teste de médias de Tukey foi realizado com o auxílio do programa Statistica versão 8.0.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização física das tortas de cupuaçu, açaí e castanha

A Tabela 17 mostra o resultado da granulometria. A torta de açaí apresenta um particulado mais fino se comparado com as outras tortas, sendo 86,13% menor que 0,841 mm. Já as amostras de castanha e cupuaçu apresentaram valores de 40,45% e 59,22% de particulado acima de 0,841 mm, respectivamente.

Tabela 17 - Granulometria das tortas de açaí, cupuaçu e castanha.

Amostra	Tamanho da partícula (mm)					
	>1,680	1,680-0,841	0,841-0,500	0,500-0,300	0,300-0,250	<0,250
Açaí (%)	0,55	13,33	64,27	18,62	3,06	0,18
Cupuaçu (%)	4,43	36,05	41,20	11,22	4,67	2,13
Castanha (%)	1,39	57,83	36,55	2,55	1,20	0,15

Na Tabela 18 são apresentados os dados de densidade aparente ( $da$ ), densidade real ( $dr$ ) e porosidade do leito ( $\varepsilon$ ).

Tabela 18 – Densidade aparente ( $da$ ), densidade real ( $dr$ ) e porosidade do leito ( $\varepsilon$ ).

Amostras	Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade real ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosidade do leito
Castanha		$1,39 \pm 0,01$	
Açaí		$1,41 \pm 0,01$	
Cupuaçu		$1,40 \pm 0,01$	
Cupuaçu e açaí	$4 \times 10^{-5}$	$1,41 \pm 0,01$	0,99
Castanha e açaí		$1,40 \pm 0,01$	
Castanha e cupuaçu		$1,39 \pm 0,01$	
Açaí, castanha e cupuaçu		$1,40 \pm 0,01$	

### 5.2. Caracterização centesimal das tortas de cupuaçu, açaí e castanha.

Os resultados das análises físico-químicas da torta de castanha do Brasil na Tabela 19.

Tabela 19 – Composição centesimal da torta de castanha do Brasil.

<b>Composição centesimal</b>	<b>g/100g</b>
Umidade	2,09±0,009
Proteína	28,44±0,11
Lipídios	17,14±0,54
Cinzas	9,7±0,03
Fibras insolúveis	15,95±0,94
Fibra solúvel	3,87±0,01
Fibra total	19,82
Carboidrato	23,14
Valor energético total*	357,77
Aw	0,56±0,001

\* Expresso em Kcal/100g.

O valor energético total obtido é menor que os valores relatados por Sousa e Meneses (2004), Ferreira et al. (2006); Santos et al. (2012) e Santos et al. (2013), que obtiveram valores de 400,60 Kcal, 444,41 kcal, 431,48 kcal e 404,44 kcal, respectivamente. Esses valores são reflexos da variabilidade genética dos vegetais e dos efeitos da aplicação industrial, esse argumento é utilizado por Sousa e Meneses (2004) e Ferreira et al. (2006) para explicar as perdas energéticas que sofre a polpa após processo de extração do óleo.

O valor de umidade está abaixo dos valores relatados por Glória Regitano-d'Arce (2000), Sousa e Meneses (2004), Ferreira et al. (2006); Santos et al. (2012) e Santos et al. (2013), que obtiveram valores de 4,5%, 6,7%, 6,8%, 4,31% e 4,2%, respectivamente.

A atividade de água (Aw) obtida se mostrou mais elevada quando comparado com o valor obtido por Santos et al. (2012) e Santos et al. (2013), que obtiveram 0,24 e 0,27, respectivamente.

De acordo com Glória e Regitano-d'Arce (2000) e Sousa e Meneses (2004), os processos de extração lipídica e concentração protéica podem favorecer o aumento do valor de umidade e da atividade de água da torta, devido a uma maior concentração de carboidratos e desorganização da matriz celular, favorecendo absorção significativa de água.

O valor de lipídios obtidos no trabalho foram menores dos valores relatados por Sousa e Meneses (2004), Ferreira et al. (2006) e Santos et al. (2012), que encontraram valores de 25,13%, 19,2% e 26,09 %, respectivamente. Vale ressaltar que estes autores também realizaram extração por prensagem para obter as tortas.

O valor de proteína encontrado na torta de castanha foi semelhante ao valor relatado por Ferreira et al. (2006), que foi de 28,34%. Entretanto, o resultado foram abaixo do valor relatado por Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2012), que obtiveram valores de 40,23% e 45,92%, respectivamente.

Ainda de acordo com Glória e Regitano-d`Arce (2000), Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2012), objetivando estudar métodos de concentração e isolamento protéicos, verificou que a torta de castanha do Brasil é rica em aminoácidos essenciais e não essenciais e tem propriedades tecnológicas que se assemelham a outras fontes de proteína, como a proteína de soja.

O valor de fibras totais obtidos no estudo ficaram acima dos valores relatados por Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2012), que foi de 15,72 e 17,14, respectivamente. Quando se avaliam somente fibras insolúveis os resultados encontrados no estudo, estão acima dos valores publicados por Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2012), que foram de 12,67% e 12,09%, respectivamente. Entretanto, abaixo do valor publicado por Ferreira et al. (2006) que obteve 18,32%.

Para Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2012), os percentuais de proteína, lipídios e de fibras podem sofrer variação pelos seguintes motivos: a origem da castanha utilizada para obtenção da torta, a utilização da castanha com ou sem a película marrom que envolve a amêndoa e a eficiência do método de extração do óleo aplicado na matéria-prima, favorecendo com isso a concentração da proteína e de outros compostos.

O valor de cinzas foi menor ao valor relatado por Sousa e Meneses (2004), que publicou valor de 8,85%, mas acima dos valores relatados por Ferreira et al. (2006) e Santos et al. (2012), que obtiveram valores de 6,06% e 3,29%.

O valor de carboidrato foi maior que os valores relatados por Sousa e Meneses (2004) e Santos et al. (2010), que foi de 3,37% e 3,25%, respectivamente. No entanto, é menor que o valor relatado por Ferreira et al. (2006) que foi de 39,63%.

A Tabela 20 apresenta a composição centesimal da torta de açai.

Tabela 20 – Composição centesimal da torta de açaí.

<b>Composição centesimal</b>	<b>g/100g</b>
Umidade	5,16±0,01
Lipídios	5,28±0,22
Proteína	6,52±0,11
Cinzas	2,66±0,02
Fibras insolúveis	46,97±0,68
Fibra solúvel	4,56±0,10
Fibra total	51,53
Carboidrato	29,27
Valor energético total*	188,81
Aw	0,59±0,001

\* Expresso em Kcal/100g.

O valor protéico e de cinzas obtidos na torta de açaí se assemelham aos valores obtidos por Rodrigues (2010), que são de 7,22 % e 2,39 %, respectivamente.

O valor de lipídios obtido na torta de açaí neste estudo encontra-se abaixo do valor descrito por Rodrigues (2010), que foi de 9,97 %.

Os valores de fibras totais do açaí se mostram elevados se comparados ao resíduo de castanha e cupuaçu. O valor de fibras totais da torta de açaí obtido neste estudo está abaixo do valor relatado por Rodrigues (2010), que relatou valor de 63,72%.

A torta de açaí torna-se uma fonte importante de fibra alimentar, por seus diversos efeitos fisiológicos, como acelerar o trânsito intestinal, diminuir o colesterol sanguíneo, desacelerar a hidrólise do amido, retardar a absorção da glicose e reduzir o risco de alguns problemas do cólon.

O valor de carboidrato foi menor que o valor relatado por Rodrigues (2010), que obteve valor de 11,19%.

Os resultados da análise centesimal da torta de cupuaçu estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Composição centesimal da torta de cupuaçu.

<b>Composição centesimal</b>	<b>g/100g</b>
Umidade	3,48±0,07
Lipídios	21,96±0,63
Proteína	17,79±0,14
Cinzas	7,55±0,09
Fibras insolúveis	31,66±0,06
Fibra solúvel	5,83±0,03
Fibra total	37,49
Carboidrato	12,01
Valor energético total*	314,59
Aw	0,59±0,002

\* Expresso em Kcal/100g

O valor de lipídios encontrado na torta de cupuaçu foi o maior dentre todas as tortas avaliadas. O valor obtido se assemelha ao valor encontrado por Rodrigues (2010), que relatou valor de 20,98%.

Quando comparado com outros estudos que avaliaram a concentração de lipídio de outra fonte vegetal, o resultado foi bem superior, como mostra o estudo realizado por Ferreira et al. (2008) que relatou valores de 14,49% em torta de tucumã.

O conteúdo de proteína encontrado foi maior que o valor obtido por Rodrigues (2010), que foi de 15,18%. No estudo de Carvalho, García e J. Amaya-Farfán (2006), o valor de proteína foi de 27,65% na torta de cupuaçu totalmente desengordurada.

De acordo com Carvalho et al. (2009), a torta de cupuaçu se mostra como alternativa para elaboração de isolados protéicos, dado a sua riqueza de aminoácidos essenciais e não-essenciais, tornando-se importante fonte de proteínas.

O valor de cinzas obtido neste estudo está acima do relatado no trabalho de Rodrigues (2010), que foi de 5,81 %.

O valor de fibras totais está abaixo do valor relatado por Rodrigues (2010), que obteve valor de 47,67%. No estudo realizado por Carvalho et al. (2009), que ao extrair óleo por solvente, obteve uma concentração de fibras insolúveis de 10,88%.

O valor de carboidrato está acima do valor relatado por Rodrigues (2010), que declarou valor 10,32% no seu estudo.

### 5.3. Cor instrumental

Os resultados de cor obtidos das tortas estão expostos na Tabela 22.

Tabela 22 – Análise de cor das tortas de açaí, castanha do Brasil e cupuaçu.

Amostra	L*	a*	b*
Açaí	39,70±0,15	4,51±0,22	4,98±0,20
Castanha do Brasil	60,35±0,44	6,37±0,10	19,26±0,02
Cupuaçu	49,95±0,37	8,48±0,15	13,24±0,25

Os resíduos de açaí e cupuaçu apresentaram o menor valor para o L\* caracterizando-o como amostra mais escura, em contrapartida, a Castanha do Brasil apresentou o valor maior, conferindo-lhe tom mais claro.

As coordenadas a\* e b\*, são responsáveis pela coloração da amostra. As amostras de castanha e cupuaçu apresentaram como característica maior valor de b\*, indicando uma tendência para o amarelo. A amostra de açaí não houve diferença entre a amostra de a\* e b\*.

Nascimento et al. (2008) e Carvalho et al. (2009) apontam que o processo de extração lipídica e a concentração ou isolamento protéico favorecem mudanças na cor e no tom da amostra, por ocorrer perda de componentes e pigmentos na extração do óleo e processos de escurecimento não-enzimático e/ou oxidação de composto fenólicos, respectivamente.

### 5.4. Avaliação do rendimento

Os resultados dos rendimentos de extração dos óleos obtidos pelos métodos de extração a frio (Bligh e Dyer), extração por soxhlet e fluído supercrítico (FSC) são demonstrados na Tabela 23.

Tabela 23 – Rendimento em óleo para cada processo de extração.

Amostras	Rendimento (g/100g)		
	Solvente	Bligh Dyer	Fsc
Cupuaçu	21,74 <sup>a</sup> ± 0,64	20,84 <sup>a</sup> ± 0,25	18,90 <sup>b</sup> ± 0,74
Açaí	5,15 <sup>b</sup> ± 0,23	8,44 <sup>a</sup> ± 0,05	3,41 <sup>c</sup> ± 0,18
Castanha	16,85 <sup>a</sup> ± 0,55	15,68 <sup>a</sup> ± 0,28	14,24 <sup>b</sup> ± 0,53
Cupuaçu e açaí	15,70 <sup>a</sup> ± 0,21	14,68 <sup>a</sup> ± 0,20	10,63 <sup>b</sup> ± 0,25
Cupuaçu e castanha	21,52 <sup>a</sup> ± 0,27	18,77 <sup>b</sup> ± 0,10	17,61 <sup>c</sup> ± 0,32
Castanha e açaí	12,27 <sup>a</sup> ± 0,02	11,97 <sup>a</sup> ± 0,08	9,08 <sup>b</sup> ± 0,05
Cupuaçu, castanha e açaí	19,71 <sup>b</sup> ± 0,35	20,91 <sup>a</sup> ± 0,21	13,32 <sup>c</sup> ± 0,19

\* Média ± desvio padrão.

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A análise estatística mostra diferença estatística dentre os métodos de extração para cada ensaio estudado, os maiores rendimentos foram obtidos pela extração por solvente e bligh dyer, no entanto, a extração por fluído supercrítico apesar de ter apresentando um rendimento menor pode ser considerada um processo de extração seletivo. Para Pradhan et al. (2010), a extração por fluido supercrítico utiliza baixa temperatura de extração contribuindo com a qualidade físico-química do material e o extraído é livre de solventes orgânicos.

Os resultados mostram que as tortas de castanha e de cupuaçu apresentam teor significativo de óleo, mostrando-se uma fonte importante de óleo remanescente.

### 5.5. Avaliação do perfil de ácidos graxos dos óleos

Na avaliação do óleo extraído da torta de castanha (Tabela 24), os principais ácidos graxos obtidos no cromatograma foram: ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1,  $\omega$ -7), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9) e ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6).

Pode-se verificar que o óleo obtido da torta de castanha apresenta alto grau de insaturação, levando em consideração os três processos de extração realizados, o resultado obtido foi de 77,04%, 73,36% e 77,26%, para solvente, Fsc e Bligh-Dyer,

respectivamente. Sendo menor que a obtida por Ferreira et al (2006), que relatou 85% de ácidos graxos insaturados em óleo bruto, obtidos por prensagem a frio.

Tabela 24 – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de castanha do Brasil.

Acido graxo (g/100g)	Castanha		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,00	0,06±0,00	0,02±0,01
Ácido Cáprico (C10:0)	0,00	0,03±0,01	0,08±0,00
Ácido Lauríco (C12:0)	0,03±0,00	0,05±0,01	0,08±0,00
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido Mirístico (C14:0)	0,09±0,00	0,09±0,00	0,11±0,00
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido palmítico (C16:0)	15,00±0,01 <sup>a</sup>	14,03±0,19 <sup>b</sup>	14,84±0,08 <sup>a</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	0,89±0,13 <sup>a</sup>	0,43±0,07 <sup>b</sup>	0,39±0,01 <sup>b</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,06±0,00	0,48±0,02	0,06±0,00
Ácido esteárico (C18:0)	7,77±0,16 <sup>a</sup>	6,72±0,98 <sup>a</sup>	7,56±0,20 <sup>a</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	38,94±0,10 <sup>a</sup>	35,42±1,36 <sup>a</sup>	38,17±1,20 <sup>a</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	37,21±0,21 <sup>a</sup>	37,90±2,52 <sup>a</sup>	38,70±1,31 <sup>a</sup>
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	0,00	0,00
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido beênico (C22:0)	0,00	4,78±0,06	0,00
Porcentagem total			
AGS	22,96±0,17	26,25±1,23	22,74±0,10
AGM	39,83±0,04	35,85±1,29	38,56±1,21
AGP	37,21±0,21	37,90±2,52	38,70±1,31
Relação AGI / AGS	3,36	2,75	3,40

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Com exceção do ácido palmítico e o ácido palmitoléico, os demais ácidos analisados estatisticamente, não apresentaram diferença significativa entre os processos de extração ( $p < 0,05$ ). Esse resultado oferece informações a respeito do tipo de extração que podemos utilizar.

Comparando os resultados obtidos com o estudo realizado por Ferreira et al. (2006), que considerando os três processos de extração aplicados, com a exceção do ácido graxo oléico (51%) e do ácido palmítico (13%) que foram maiores, o ácido linoléico (34%) encontra-se inferior ao valor obtido neste estudo.

Santos et al. (2012), na avaliação do óleo da amêndoa, com a exceção do ácido graxo oléico (41,40%) e o ácido esteárico (11,24%), os demais ácidos graxos, como o ácido palmítico (13,82%) e o ácido linoléico (33,20%) são menores ao valor obtido nesse estudo.

Santos et al. (2013), que avaliou o perfil de ácidos graxos da amêndoa, obteve valores de ácido esteárico (11,19%), ácido palmítico (14,24%), ácido oléico (36,26%) e o ácido linoléico (37,53%) próximos das médias obtidas em cada processo de extração.

Nos trabalhos de Ceriani et al. (2008); Chunhieng et al. (2008) e Queiroga Neto et al. (2009), com a exceção do ácido esteárico, os valores obtidos para o ácido palmítico, ácido palmitoléico, ácido oléico e ácido linoléico mostram semelhança, e outros valores encontram-se abaixo do encontrado nesse estudo.

A relação de insaturados e saturados deste trabalho foi maior quando comparados com os estudos de Ceriani et al. (2008) e Queiroga Neto et al. (2009), que obtiveram valores de 2,58 e 2,48, respectivamente, na extração do óleo da amêndoa da castanha.

Quando comparado com outros óleos amazônicos a relação de insaturados e saturado deste foi maior do que os estudos realizados por Hiane et al, (2003) e Ferreira et al. (2008), que ao estudar óleo de bacuri e óleo de tucumã obtidos da polpa obtiveram valores de 2,23 e 2,348, respectivamente. Entretanto, a relação de ácidos graxos insaturados e saturados foi menor quando comparado com o estudo de Darnet et al. (2011), que ao extrair óleo da polpa de buriti e patawa obteve valores de 3,56 e 4,37, respectivamente. Esses dados mostram que o óleo extraído do resíduo de castanha apresenta qualidade no perfil de ácidos graxos.

Na avaliação do óleo extraído da torta de açaí (Tabela 25), os principais ácidos graxos obtidos no cromatograma foram de ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1,  $\omega$ -7), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9) e ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6).

Tabela 25 – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de açaí.

Acido graxo (g/100g)	Açaí		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,59±0,02	0,22±0,01	2,26±0,07
Ácido Cáprico (C10:0)	0,71±0,00	0,12±0,01	1,04±0,00
Ácido Lauríco (C12:0)	0,26±0,07	0,16±0,02	0,92±0,18
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,35±0,02	0,35±0,01	0,36±0,01
Ácido Mirístico (C14:0)	0,65±0,06	0,13±0,01	0,75±0,01
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,15±0,04	0,00	0,11±0,00
Ácido palmítico (C16:0)	86,93±0,12 <sup>a</sup>	85,89±0,5 <sup>a</sup>	81,52±0,01 <sup>b</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	1,84±0,05 <sup>b</sup>	2,25±0,22 <sup>ab</sup>	2,65±0,01 <sup>a</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,00	0,29±0,02	2,64±0,08
Ácido esteárico (C18:0)	7,55±0,04 <sup>a</sup>	7,52±0,06 <sup>a</sup>	7,06±0,01 <sup>b</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	0,38±0,02 <sup>c</sup>	0,59±0,04 <sup>b</sup>	0,7±0,01 <sup>a</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	0,00	1,05	0,00
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	0,00	0,00
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido beênico (C22:0)	0,61±0,01	1,43±0,14	0,00
Porcentagem total			
AGS	97,78±0,04	96,11±0,35	96,65±0,05
AGM	2,22±0,04	2,84±0,26	3,35±0,05
AGP	0,00	1,05±0,08	0,00
Relação AGI / AGS	0,02	0,04	0,03

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

A média dos valores de compostos saturados obtidos nos três processos de extração que foi de 97,78%, 96,11% e 96,65%, nas extrações por solvente, fluido supercrítico e bligh dyer, respectivamente. Estes valores estão acima do valor relatado por Nascimento et al. (2008), que obteve 28,84% de ácidos graxos saturados na torta.

Nascimento et al. (2008), ao avaliar os perfis de ácidos graxos obtidos da torta, através da extração por solvente, obteve para o ácido palmítico (26,78%), ácido palmitoléico (4,99%), ácido esteárico (1,74%), ácido oléico (51,46%) e ácido linoléico (8,87%), com exceção do ácido palmítico, todos os outros ácidos graxos apresentaram valores maiores aos obtidos em nosso estudo.

No estudo de Pantoja et al. (2013), analisou o óleo extraído por prensagem da polpa de açaí, com exceção do ácido esteárico, o ácido palmítico (24,6%), ácido palmitoléico (4,1%), ácido esteárico (2,4%), ácido oléico (52,9%), ácido linoléico (8,3%) e ácido linolênico (0,7%) estão acima dos encontrados neste estudo.

Esta diferença nos perfis de ácidos graxos do óleo de açaí citados acima foram encontrados também no trabalho realizado por Rufino et al. (2011), Yuyama et al.

(2011) e Silvia e Rogez (2013), com a exceção do ácido esteárico, todos os outros ácidos graxos apresentaram valores maiores.

Nascimento et al. (2008) e Rufino et al. (2011), apontam a diminuição dos ácidos graxos insaturados no óleo como resultado de processos de degradação do material durante o armazenamento.

Na avaliação do óleo extraído da torta de cupuaçu (Tabela 26), os principais ácidos graxos obtidos no cromatograma foram de ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1,  $\omega$ -7), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9), ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6) e ácido linolênico (C18:3,  $\omega$ -3).

Tabela 26 – Perfil de ácidos graxos do óleo da torta de cupuaçu.

Acido graxo (g/100g)	Cupuaçu		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,00	0,07±0,00	0,10±0,01
Ácido Cáprico (C10:0)	0,00	0,03±0,00	0,01±0,00
Ácido Lauríco (C12:0)	0,08±0,01	0,05±0,00	0,06±0,00
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido Mirístico (C14:0)	0,07±0,00	0,06±0,00	0,07±0,01
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido palmítico (C16:0)	9,82±0,48 <sup>a</sup>	7,76±0,13 <sup>b</sup>	8,40±0,21 <sup>b</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, $\omega$ -7)	0,10±0,01 <sup>a</sup>	0,00	0,08±0,00 <sup>b</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,21±0,00	0,17±0,00	0,18
Ácido esteárico (C18:0)	37,80±0,58 <sup>a</sup>	34,47±0,14 <sup>b</sup>	32,47±0,21 <sup>c</sup>
Ácido oléico (C18:1, $\omega$ -9)	51,92±0,08 <sup>a</sup>	44,05±0,03 <sup>b</sup>	44,43±0,43 <sup>b</sup>
Ácido linoléico (C18:2, $\omega$ -6)	0,00	3,96±0,02 <sup>b</sup>	4,23±0,02 <sup>a</sup>
Ácido linolênico (C18:3, $\omega$ -3)	0,00	9,49±0,07 <sup>a</sup>	9,68±0,40 <sup>a</sup>
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,00	0,28±0,02
Ácido beênico (C22:0)	0,00	0,00	0,00
Porcentagem total			
AGS	47,98±0,09	42,61±0,03	41,57±0,05
AGM	52,02±0,09	44,05±0,03	44,51±0,43
AGP	0,00	13,44±0,09	13,92±0,38
Relação AGI / AGS	1,08	1,35	1,41

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O valor médio de ácidos graxos insaturados, levando em consideração os três processos de extração realizados, foi de 52,02%, 57,49% e 58,43%, para solvente, Fsc e Bligh-Dyer respectivamente. A extração por Fsc e por Bligh-Dyer apresentou melhor resultado para ácido linoléico e ácido linolênico, convertendo-se em um número maior de compostos insaturados. Entretanto, o ácido oléico na extração por solvente

obteve um valor médio maior se comparados aos outros dois processos, como também um valor maior de compostos saturados (47,98%). Os processos de extração apresentaram relação de AGI / AGS acima de um.

No estudo de Pantoja et al. (2013), ao avaliar o óleo extraído por prensagem de sementes de cupuaçu, os valores de ácido palmítico (9,9%), ácido palmitoléico (0,3%), ácido esteárico (33%) e ácido oléico (43,1%), estão próximos dos valores obtidos nesse trabalho, porém os resultados de ácido linoléico (3,9%) e do ácido linolênico (0,2%) estão abaixo dos obtidos neste estudo, estes resultados mostram que a qualidade dos perfis de ácidos graxos obtidos nesse estudo estão próximos ou acima dos relatados na literatura.

A relação ( $\omega$ -3/ $\omega$ -6) de 2,43 e de 2,29, para fluido supercrítico e bligh dyer, respectivamente, estão próximos dos valores apontados por Umesha e Naidu (2012), que apontou que uma relação ( $\omega$ -3/ $\omega$ -6) de 2,3-2,6 favoreceu a diminuição do colesterol total, triglicerídeos e LDL.

No estudo de Pradhan et al. (2010), comparando a extração por solvente e por fluido supercrítico, verificou-se maior rendimento em óleo para extração por solvente, entretanto, o perfil de ácidos graxos insaturados (ômega 6 e ômega 3) extraído por fluido supercrítico foi superior quando comparado com a extração por solvente. Este resultado foi também relatado por Arnáiz et al. (2011), que ao extrair óleo de uma variedade de brócolis, obteve maiores concentrações de Ácido linolênico (C18:3,  $\omega$ -3), quando comparado com a extração por solvente.

A concentração maior de ômega 3 ( $\omega$ -3) em relação ao valor de ômega 6 ( $\omega$ -6) é saudável ao organismo, por levar a diminuição do nível de colesterol total, triglicéride, lipoproteína de densidade muito baixa (VLDL), e níveis maiores de lipoproteínas de alta densidade (HDL).

O resultado do cromatograma obtido a partir do blend açaí-castanha (Tabela 27) teve como destaque o ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9) e o ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6).

Tabela 27 – Perfil de ácidos graxos do blend açaí-castanha.

Acido graxo (g/100g)	Açaí e castanha		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,00	0,44±0,31	0,09±0,04
Ácido Cáprico (C10:0)	0,00	0,20±0,09	0,04±0,00
Ácido Lauríco (C12:0)	0,25±0,02	0,25±0,16	0,07±0,08
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,00	0,00	0,03±0,01
Ácido Mirístico (C14:0)	0,49±0,01	0,28±0,13	0,16±0,01
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,00	0,00	0,01±0,02
Ácido palmítico (C16:0)	31,05±0,85 <sup>a</sup>	30,21±1,84 <sup>a</sup>	22,07±1,99 <sup>b</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	1,04±0,02 <sup>a</sup>	1,04±0,43 <sup>a</sup>	0,58±0,02 <sup>a</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,00	0,05±0,07	0,08±0,03
Ácido esteárico (C18:0)	10,26±0,64 <sup>a</sup>	9,62±1,13 <sup>a</sup>	7,84±1,64 <sup>a</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	56,91±0,16 <sup>a</sup>	57,91±1,76 <sup>a</sup>	37,44±0,30 <sup>b</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	0,00	0,00	31,23±3,74
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	0,00	0,00
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido beênico (C22:0)	0,00	0,00	0,35±0,12
Porcentagem total			
AGS	42,05±0,18	41,05±1,33	30,75±3,42
AGM	57,95±0,18	58,95±1,33	38,02±0,32
AGP	0,00	0,00	31,23±3,74
Relação AGI / AGS	1,38	1,44	2,25

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Os ácidos graxos em maior porcentagem na mistura foram o ácido palmítico (C16:0) e Ácido oléico (C18:1, ω-9), com destaque para as extrações por solvente e fluído supercrítico. Outro ponto importante é a distribuição dos ácidos graxos insaturados, com teores maiores de ácido oléico (C18:1, ω-9) para as extrações por solvente e fluído supercrítico, entretanto a extração por bligh dyer foi o único método de extração que em seu cromatograma obteve 31,27% de ácido linoléico (C18:2, ω-6). Os processos de extração apresentaram relação de ácidos graxos insaturados e saturados acima de um.

O perfil de ácidos graxos obtidos do blend açaí-cupuaçu (Tabela 28) teve como destaque o ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1, ω-9) e o ácido linoléico (C18:2, ω-6).

Tabela 28 – Perfil de ácidos graxos do blend açaí-cupuaçu.

Acido graxo (g/100g)	Açaí e Cupuaçu		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,50±0,01	0,20±0,05	0,18±0,00
Ácido Cáprico (C10:0)	0,20±0,00	0,05±0,01	0,07±0,00
Ácido Lauríco (C12:0)	0,17±0,00	0,07±0,00	0,01±0,00
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,07±0,01	0,10±0,00	0,02±0,00
Ácido Mirístico (C14:0)	0,17±0,02	0,00	0,14±0,00
Ácido pentadecilico (C15:0)	0,00	0,00	0,02±0,00
Ácido palmítico (C16:0)	17,27±0,49 <sup>a</sup>	14,19±0,22 <sup>b</sup>	15,07±0,18 <sup>b</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	0,31±0,01 <sup>a</sup>	0,32±0,05 <sup>a</sup>	0,30±0,00 <sup>a</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,22±0,02	0,20±0,03	0,23±0,00
Ácido esteárico (C18:0)	28,85±0,96 <sup>b</sup>	34,14±1,34 <sup>a</sup>	31,34±0,38 <sup>ab</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	51,90±0,50 <sup>a</sup>	50,31±0,31 <sup>ab</sup>	48,28±0,62 <sup>b</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	0,00	0,00	4,35±0,05
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	0,00	0,00
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido beênico (C22:0)	0,34±0,01	2,35±0,73	0,00
Porcentagem total			
AGS	47,79	51,30	47,08
AGM	52,21	50,63	48,57
AGP	0,00	0,00	4,35
Relação AGI / AGS	1,09	0,99	1,12

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

O blend açaí-cupuaçu obteve um valor maior de ácido palmítico (C16:0) se comparado com o óleo de cupuaçu puro, no entanto, a perda de compostos insaturados, principalmente de ácido linoléico (C18:2, ω-6) e ácido linolênico (C18:3, ω-3) foi visualizada após extração do óleo do blend. Os perfis de ácidos graxos obtidos dos três processos foram próximos, com exceção do ácido palmítico (C16:0) que apresentou valores maiores na extração por solvente.

Na avaliação do óleo extraído do blend castanha-cupuaçu (Tabela 29), os principais ácidos graxos presentes foram o ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1, ω-7), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1, ω-9), ácido linoléico (C18:2, ω-6) e ácido linolênico (C18:3, ω-3).

Tabela 29 – Perfil de ácidos graxos do blend cupuaçu-castanha.

Ácido graxo (g/100g)	Cupuaçu e castanha		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,02±0,00	0,13±0,00	0,03±0,00
Ácido Cáprico (C10:0)	0,00	0,03±0,01	0,02±0,00
Ácido Laurílico (C12:0)	0,12±0,01	0,04±0,00	0,10±0,01
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido Mirístico (C14:0)	0,12±0,00	0,05±0,00	0,10±0,00
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido palmítico (C16:0)	12,42±0,05 <sup>a</sup>	10,73±0,30 <sup>b</sup>	12,05±0,30 <sup>a</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	0,35±0,01 <sup>ab</sup>	0,30±0,08 <sup>b</sup>	0,55±0,03 <sup>a</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,13±0,00	0,18±0,08	2,01±0,04
Ácido esteárico (C18:0)	18,71±0,31 <sup>b</sup>	22,74±0,53 <sup>a</sup>	17,68±0,46 <sup>b</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	44,81±0,47 <sup>a</sup>	42,93±0,24 <sup>a</sup>	42,67±0,89 <sup>a</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	23,32±0,84 <sup>a</sup>	17,62±0,56 <sup>b</sup>	21,09±0,25 <sup>ab</sup>
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	5,10±0,09 <sup>a</sup>	3,44±0,26 <sup>b</sup>
Ácido araquídico (C20:0)	0,00	0,16±0,01	0,26±0,04
Ácido beênico (C22:0)	0,00	0,00	0,00
Porcentagem total			
AGS	31,52	34,06	32,25
AGM	45,16	43,23	43,22
AGP	23,32	22,71	24,53
Relação AGI / AGS	2,17	1,94	2,10

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Observa-se que esta mistura apresenta elevado valor de ácidos graxos insaturados, ganhando destaque, assim, o seu valor nutricional. Os ácidos graxos insaturados obtidos nas três extrações, por solvente, por fluido supercrítico e por bligh dyer, foram de 68,48%, 65,94% e 67,75%, respectivamente.

O ácido linolênico (C18:3, ω-3) foi apenas identificado no óleo extraído por fluido supercrítico e por bligh dyer, resultado similar ao encontrado na extração do óleo de cupuaçu.

Nas extrações por solvente, por fluido supercrítico e bligh dyer, a relação (AGI / AGS) foi de 2,17, 1,94 e 2,10, respectivamente.

O óleo extraído da mistura das três tortas (açaf-castanha-cupuaçu) (Tabela 30) teve como principais ácidos graxos presentes, o ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoléico (C16:1, ω-7), ácido esteárico (C18:0), ácido oléico (C18:1, ω-9) e ácido linoléico (C18:2, ω-6).

Tabela 30 – Perfil de ácidos graxos do blend (açai-cupuaçu-castanha).

Acido graxo (g/100g)	Açaí, cupuaçu e castanha		
	Solvente	Fsc	Bligh-Dyer
Ácido Caprílico (C8:0)	0,03±0,00	0,05±0,03	0,11±0,04
Ácido Cáprico (C10:0)	0,00	0,01±0,01	0,02±0,04
Ácido Lauríco (C12:0)	0,08±0,01	0,04±0,05	0,05±0,07
Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,00	0,00	0,01±0,01
Ácido Mirístico (C14:0)	0,12±0,02	0,07±0,05	0,05±0,08
Ácido pentadecílico (C15:0)	0,00	0,00	0,00
Ácido palmítico (C16:0)	19,50±0,69 <sup>a</sup>	12,35±1,63 <sup>b</sup>	14,50±0,37 <sup>b</sup>
Ácido palmitoléico (C16:1, ω-7)	0,40±0,00 <sup>a</sup>	0,23±0,05 <sup>b</sup>	0,27±0,04 <sup>ab</sup>
Ácido margárico (C17:0)	0,18±0,02	0,14±0,01	0,13±0,02
Ácido esteárico (C18:0)	23,81±0,57 <sup>a</sup>	23,98±1,05 <sup>a</sup>	23,62±0,19 <sup>a</sup>
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	54,60±1,23 <sup>a</sup>	43,29±0,39 <sup>b</sup>	43,19±0,09 <sup>b</sup>
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	0,00	19,11±1,28 <sup>a</sup>	17,30±0,27 <sup>a</sup>
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,00	0,00	0,00
Ácido araquídico (C20:0)	1,28±0,04	0,00	0,00
Ácido beênico (C22:0)	0,00	0,74±0,13	0,73±0,67
Porcentagem total			
AGS	45,00	37,37	39,23
AGM	55,00	43,52	43,47
AGP	0,00	19,11	17,30
Relação AGI / AGS	1,22	1,68	1,55

\* Médias na mesma coluna, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O ácido oléico (C18:1, ω-9) obtidos nos três processos de extrações, por solvente, por fluido supercrítico e por bligh dyer, foram de 54, 60%, 43,29% e 43,19%, respectivamente. Os processos de extração apresentaram relação de ácidos graxos insaturados e saturados acima de um.

Verifica-se que apenas a extração por solvente não detectou a presença de ácidos graxos poliinsaturados (ácido linoléico), assim como foi o método que apresentou maiores quantidades de ácidos graxos saturados. Ao contrario do processo de extração por solvente, a extração por fluido supercrítico e por bligh dyer foram eficientes na extração de compostos poliinsaturados. Os valores de ácidos graxos insaturados foram de 55,00%, 62,63% e 60,77%, para extração por solvente, fluido supercrítico e bligh dyer.

## 5.6. Características físico-químicas dos óleos extraídos

A análise de saponificação de um óleo indica o poder de produzir sabões, sendo que quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação da amostra. Nesse estudo todas as amostras apresentaram o mesmo índice de saponificação (Tabela 31), com exceção do óleo de açaí, que apresentou o valor mais elevado e diferente estatisticamente em relação aos três métodos de extração. Devido à elevada quantidade de ácido palmítico (C16:0).

Tabela 31 – Índice de saponificação dos óleos.

Amostra	Índice de saponificação		
	Método de extração		
	Fsc	bligh dyer	Solvente
Castanha	192,06 <sup>a</sup>	193,37 <sup>a</sup>	193,36 <sup>a</sup>
Açaí	206,05 <sup>c</sup>	210,50 <sup>a</sup>	207,69 <sup>b</sup>
Cupuaçu	191,22 <sup>a</sup>	191,55 <sup>a</sup>	191,38 <sup>a</sup>
Cupuaçu e açaí	187,96 <sup>a</sup>	192,69 <sup>a</sup>	193,39 <sup>a</sup>
Castanha e açaí	195,67 <sup>a</sup>	194,53 <sup>a</sup>	194,58 <sup>a</sup>
Castanha e cupuaçu	181,91 <sup>a</sup>	193,90 <sup>a</sup>	192,53 <sup>a</sup>
Açaí, castanha e cupuaçu	192,00 <sup>a</sup>	192,48 <sup>a</sup>	193,06 <sup>a</sup>

\*Análise realizada em duplicata.

\*\*Médias na mesma linha, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O índice de iodo (Tabela 32) é proporcional ao grau de insaturação dos óleos extraídos. Os maiores valores de índice de iodo foram para o óleo de castanha, devido à maior quantidade de ácidos graxos insaturados dentre todas as amostras.

O menor valor foi obtido para o óleo de açaí, devido ao seu menor percentual de ácidos graxos insaturados. Com exceção do óleo de castanha e do blend açaí-castanha-cupuaçu, a extração por solvente obteve valores menores de índice de iodo.

Tabela 32 – Índice de iodo dos óleos.

Amostra	Índice de iodo		
	Método de extração		
	Fsc	bligh dyer	Solvente
Castanha	98,27 <sup>a</sup>	100,23 <sup>a</sup>	98,27 <sup>a</sup>
Açaí	4,47 <sup>a</sup>	3,12 <sup>b</sup>	2,07 <sup>c</sup>
Cupuaçu	69,55 <sup>a</sup>	70,95 <sup>a</sup>	44,75 <sup>b</sup>
Cupuaçu e açaí	43,57 <sup>b</sup>	49,32 <sup>a</sup>	44,93 <sup>b</sup>
Castanha e açaí	50,79 <sup>b</sup>	86,95 <sup>a</sup>	49,93 <sup>b</sup>
Castanha e cupuaçu	79,62 <sup>a</sup>	82,85 <sup>a</sup>	79,26 <sup>a</sup>
Açaí, castanha e cupuaçu	70,55 <sup>a</sup>	67,46 <sup>a</sup>	47,34 <sup>b</sup>

\*Análise realizada em duplicata

\*\*Médias na mesma linha, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O índice de acidez é um valor que revela a quantidade de ácidos graxos livres advindos da hidrólise dos triacilglicéris. A ANVISA (2005) por meio da Resolução RDC nº 270, e também dos requisitos exigidos em Normas do Codex Alimentarius - FAO/OMS, ambos estabelecem o índice de acidez máxima de 4,0 mgNaOH/g, sendo assim, em todos os processos de extração para cada ensaio, o nível de acidez está acima do que estabelece as normas técnicas para consumo humano.

Este resultado elevado (Tabela 33) pode ser justificado pela temperatura e o tempo de armazenamento das tortas, favorecendo a degradação da mesma durante o período de armazenamento. De acordo com Albuquerque e Regiane (2006), as condições de armazenamento inadequadas podem favorecer o aumento da acidez, escurecimento não enzimático, alterações no sabor e no odor.

Tabela 33 – Índice de acidez dos óleos.

Amostra	Índice de acidez		
	Método de extração		
	Fsc	bligh dyer	Solvente
Castanha	8,53±0,088 <sup>b</sup>	9,30±0,046 <sup>b</sup>	11,02±0,361 <sup>a</sup>
Açaí	28,64±1,814 <sup>b</sup>	28,07±0,246 <sup>b</sup>	36,66±0,816 <sup>a</sup>
Cupuaçu	24,30±1,182 <sup>b</sup>	25,15±0,888 <sup>b</sup>	29,20±0,153 <sup>a</sup>
Cupuaçu e açaí	32,07±0,225 <sup>b</sup>	30,30±2,257 <sup>b</sup>	36,3±0,816 <sup>a</sup>
Castanha e açaí	13,31±0,413 <sup>b</sup>	12,75±0,065 <sup>b</sup>	17,78±0,260 <sup>a</sup>
Castanha e cupuaçu	14,03±0,542 <sup>b</sup>	15,80±0,716 <sup>a</sup>	16,35±0,152 <sup>a</sup>
Açaí, castanha e cupuaçu	21,53±1,891 <sup>b</sup>	19,47±1,555 <sup>b</sup>	29,89±1,286 <sup>a</sup>

\*Análise realizada em triplicata.

\*\*Médias na mesma linha, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Hiane et al. (2003), verificou que o processo de secagem da polpa de bacuri, para a produção de farinha não desengordurada, favoreceu o aumento do índice de acidez, sendo assim a necessidade da secagem da matéria-prima em todo processo de extração de óleo pode contribuir com o aumento da acidez.

Neste trabalho, o óleo extraído por solvente apresentou os maiores valores de acidez se comparados aos outros processos de extração utilizados nesse estudo. De acordo com Freitas et al. (2007), o processo de extração por solvente realizada sobre temperatura e na presença de oxigênio favorece o aumento da oxidação lipídica.

Com relação à extração por fluido supercrítico, Turner, King e Mathiasson (2001), relatam o conceito de acidez relativa, que se dá pela solubilização do CO<sub>2</sub> na água presente no material, favorecendo o aumento do índice de acidez neste método de extração.

Santos et. al. (2012), afirma que quanto maior for o valor de ácidos graxos insaturados, maior será a possibilidade ocorrer oxidação e também aumento da acidez.

De acordo com Rodrigues et al. (2005), Santos et. al. (2012) e Pantoja et al. (2013), o valor de acidez da torta poderá ser influenciado pela matéria-prima de baixa qualidade utilizada na prensagem do óleo, favorecendo a produção de resíduos mais suscetíveis a degradação.

O índice de peróxido é uma propriedade que relata o grau de qualidade do óleo. Segundo Borgo e Araújo (2005), os peróxidos são compostos tóxicos resultantes da oxidação de gorduras. Eles são precursores dos compostos finais de degradação (aldeídos, cetonas, alcoóis), possibilitando que se observe o grau em que o processo de degradação lipídica está ocorrendo. Entretanto, pode haver um baixo valor de peróxidos, com um alto valor de compostos de degradação, em situações de oxidação mais avançados

Avaliando os resultados de índice de peróxido obtidos nesse estudo (Tabela 34), podemos afirmar que o óleo de castanha, de cupuaçu e dos blend castanha-cupuaçu e açaí-castanha-cupuaçu apresentaram valores abaixo do recomendado pela legislação da ANVISA, através da sua resolução RDC nº 270 que estabelece o índice de peróxido máximo de 15 meq/Kg. Entretanto, o óleo de açaí e os blends castanha-açaí e cupuaçu-açaí apresentaram valores acima dos estabelecidos pela norma técnica.

Avaliando as misturas podemos acreditar que as características físico-químicas do óleo de açaí, com exceção do blend açaí-castanha-cupuaçu, influenciaram negativamente os resultados de acidez e peróxido dos blends em que fez parte, dado a sua intensa deterioração.

As extrações por solvente do óleo de castanha, óleo de cupuaçu e o óleo do blend açaí-castanha-cupuaçu apresentaram uma tendência de elevação do índice de peróxido.

Tabela 34 - Índice de peróxido dos óleos.

Amostra	Índice de peróxido		
	Método de extração		
	Fsc	bligh dyer	Solvente
Castanha	2,32±0,015 <sup>b</sup>	2,01±0,005 <sup>c</sup>	2,95±0,024 <sup>a</sup>
Açaí	26,32±0,166 <sup>b</sup>	25,28±0,741 <sup>b</sup>	133,72±1,411 <sup>a</sup>
Cupuaçu	4,41±0,035 <sup>c</sup>	5,19±0,281 <sup>b</sup>	5,85±0,270 <sup>a</sup>
Cupuaçu e açaí	19,06±0,668 <sup>a</sup>	18,75±0,219 <sup>a</sup>	19,48±0,308 <sup>a</sup>
Castanha e açaí	19,10±0,103 <sup>b</sup>	19,95±0,099 <sup>b</sup>	51,35±0,563 <sup>a</sup>
Castanha e cupuaçu	2,41±0,056 <sup>a</sup>	1,98±0,041 <sup>b</sup>	1,00±0,004 <sup>c</sup>
Açaí, castanha e cupuaçu	4,86±0,064 <sup>b</sup>	5,03±0,024 <sup>a</sup>	5,01±0,017 <sup>a</sup>

\*Análise realizada em triplicata.

\*\*Médias na mesma linha, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

### 5.7. Estabilidade oxidativa dos óleos

A análise de estabilidade oxidativa neste estudo (Tabela 35) irá indicar o tempo necessário para início do processo de oxidação. De acordo com Nodar, Gómez e Ossa (2002), fatores como teor de ácidos graxos insaturados, teor de compostos antioxidantes e o valor do índice de peróxido influenciam na estabilidade do óleo.

O óleo de castanha teve média de 9,29 h no tempo de estabilidade oxidativa, não ocorrendo diferença significativa entre os três métodos de extração. O menor tempo de estabilidade oxidativa pode ser justificado pela grande quantidade de compostos insaturados encontrados nos óleos extraídos por solvente (77,04%), por fluido supercrítico (75,62%) e na extração por bligh-dyer (77,26%).

O óleo de açaí foi o ensaio que apresentou menor tempo de estabilidade oxidativa, mesmo com um valor médio de ácido graxo palmítico (C16:0) de 84,77%, no entanto, esse tempo de estabilidade baixa pode ser justificado pelos elevados valores de peróxido nos três processos de extração. Este resultado foi similar ao encontrado por Pantoja et al. (2013), em estudos com óleo de açaí.

O óleo de cupuaçu, dentre os óleos puros, obteve maior tempo de estabilidade. Avaliando os três processos de extração, a estabilidade oxidativa foi maior para o óleo extraído por solvente. Isso pode ser explicado pela característica de perfil de

ácidos graxos obtidos na extração por solvente, com maior porcentagem de ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9) mais estáveis a oxidação, ao contrário das extrações por bligh dyer e fluido supercrítico, que apresentaram quantidades significativas de ácidos graxos poliinsaturados mais suscetíveis a oxidação lipídica.

No trabalho de Pantoja et al. (2013), a estabilidade do óleo de cupuaçu foi três vezes maior que a obtida nesse estudo, no entanto, os valores de ácido graxo insaturado, de índice de acidez e índice de peróxido obtidos nos três processos de extração foram maiores, sendo talvez o motivo para diminuição do tempo de estabilidade oxidativa.

Tabela 35 – Resultado da estabilidade oxidativa.

Amostra	Análise de rancimat		
	Método de extração		
	Fsc	bligh dyer	Solvente
Castanha	9,67±0,156 <sup>a</sup>	9,21±0,318 <sup>a</sup>	9,00±0,361 <sup>a</sup>
Açaí	1,84±0,113 <sup>b</sup>	2,35±0,028 <sup>a</sup>	0,07±0,071 <sup>c</sup>
Cupuaçu	15,73±0,707 <sup>b</sup>	15,22±0,926 <sup>b</sup>	25,24±0,014 <sup>a</sup>
Cupuaçu e açaí	24,90±1,888 <sup>ab</sup>	27,80±0,049 <sup>a</sup>	20,50±1,789 <sup>b</sup>
Castanha e açaí	25,11±1,082 <sup>ab</sup>	29,47±2,517 <sup>a</sup>	18,97±1,146 <sup>b</sup>
Castanha e cupuaçu	5,45±0,318 <sup>a</sup>	5,44±0,453 <sup>a</sup>	4,24±1,336 <sup>a</sup>
Açaí, castanha e cupuaçu	30,95±1,994 <sup>a</sup>	37,08±1,556 <sup>a</sup>	31,00±1,386 <sup>a</sup>

\*Análise realizada em duplicata.

\*\*Médias na mesma linha, seguidas de letras diferentes, diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O blend castanha-açaí teve aumento médio de 61,93% na sua estabilidade em relação ao óleo de castanha, e com relação ao óleo de açaí, o aumento foi de 94,18%, sendo reflexo da maior concentração de Ácido palmítico (C16:0) em relação ao óleo da castanha e qualidades físico-químicas melhores. Ao analisamos os três processos de extração, a análise estatística mostra que a extração por bligh dyer apresentou um valor maior de compostos insaturados, dentre os três processos de extração, sendo o único a apresentar ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6), entretanto, o tempo de estabilidade oxidativa foi igual estatisticamente ao óleo extraído por fluido supercrítico e maior que óleo extraído por solvente. Para Isbel, Abbott e Carlson (1999) e Santos et al. (2013), ao estudarem os efeitos da extração, do refino e do conteúdo de tocoferóis nos óleos, afirmaram que a estabilidade oxidativa de óleos não refinados e extraídos a baixa temperatura apresentam elevada capacidade antioxidante, levando a um aumento da estabilidade do óleo.

O blend cupuaçu-açaí obteve aumento na sua estabilidade oxidativa em relação ao óleo de cupuaçu puro. Quando avaliamos as extrações por bligh dyer e por fluido supercrítico o aumento da estabilidade oxidativa foi de 36,82% e 45,25%, respectivamente. Esta maior estabilidade do óleo está relacionada ao aumento do ácido palmítico (16:0) na mistura. A estabilidade oxidativa do óleo cupuaçu-açaí extraído por solvente foi igual estatisticamente a estabilidade oxidativa obtida na extração por fluido supercrítico.

O blend castanha-cupuaçu foi à mistura com menor estabilidade oxidativa entre as misturas, esse resultado é reflexo do elevado valor de compostos insaturados, acima de 67% nas três extrações. Com destaque para o ácido oléico (C18:1,  $\omega$ -9) e o ácido linoléico (C18:2,  $\omega$ -6).

O blend açaí-castanha-cupuaçu mostrou ser a mistura com maior tempo de estabilidade dentre todas as misturas, não apresentando diferença significativa dentre os três processos de extração. Tendo boa quantidade de ácidos graxos insaturados, com destaque para a extração por fluido supercrítico e bligh dyer, que obteve valores de 62,63% e 60,84%, respectivamente. Nesta análise devemos considerar novamente possíveis compostos protetores (antioxidantes) que permitem uma maior estabilidade do óleo, mesmo com uma quantidade elevada de ácidos graxos insaturados.

## 6. CONCLUSÕES

As tortas apresentam-se como uma fonte importante de macronutrientes, com destaque para lipídios, proteínas e fibras. Podendo se tornar um ingrediente relevante na elaboração de alimentos processados.

Ao avaliar o rendimento em cada ensaio, a extração por solvente obteve valores maiores, em contrapartida, a extração por fluido supercrítico e a extração por bligh dyer obtiveram os melhores perfis de ácidos graxos.

O perfil de ácidos graxos do óleo de castanha, cupuaçu e do blend castanha-cupuaçu apresentaram maiores valores ácidos graxos insaturados, ganhando destaque assim pela qualidade nutricional apresentada. Entretanto, estes ensaios apresentaram o menor tempo de estabilidade oxidativa.

A extração do óleo da torta de cupuaçu, por meio da extração por fluido supercrítico e bligh dyer, apresentou uma relação ( $\omega$ -3/ $\omega$ -6) mais significativa quando comparado as outras matérias-primas e para os três métodos de extração.

O alto valor do índice de acidez dos óleos indica ser reflexo das inúmeras etapas de processamento até a obtenção do resíduo torta, e das suas condições de armazenamento.

O blend cupuaçu-castanha apresentou redução no índice de peróxido em relação às amostras puras, o mesmo foi detectado para o índice de acidez do blend, com redução da acidez quando comparado com a amostra pura de cupuaçu.

Os óleos obtidos dos blends apresentaram estabilidade oxidativa maiores que o óleo extraído da torta pura, como também perfis de ácidos graxos mais equilibrados.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBUQUERQUE, S. R. S; REGIANI, A. M. Estudo do fruto do buriti (*Mauritia flexuosa*) para obtenção de óleo e síntese de biodiesel. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29, 2006, Anais: Águas de Lindóia. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA, P.; MOREIRA, S.G.C.; NETO, N.M.B.; CORREA, D.S.; ZILIO, S.C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6, São Paulo, 2005.

ALMEIDA, K.M.; MEDEIROS, E.P.; JOSIVANDA PALMEIRA GOMES, J.P.;; SOUSA, E.P.; SANTOS, J.W. Physico-chemical characterization of mixtures of vegetable oils for food. **Revista Verde**, v. 8, p. 218-222, 2013.

*Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2005).*

ARNÁIZ, E.; BERNAL, J.; MARTÍN, M. T.; NOZAL, M. J.; BERNAL, J. L.; TORIBIO, L. Supercritical fluid extraction of free amino acids from broccoli leaves. **Journal of chromatography A**, p. 49-53, 2012.

AQUINO, L. P.; FERRUA, F. Q.; BORGES, S. V.; ANTONIASSI, CORREA, R.; J. L. G.; CIRILLO M. A. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, 29(2): 354-357, abr.-jun. 2009.

ABIOVE. Associação Brasileira de Indústria de Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/>. Acesso em: setembro de 2013.

ABRAHAMSSON, V.; MEIZOSO, I. R.; TURNER, C. Determination of carotenoids in microalgae using supercritical fluid extraction and chromatography. **Journal of Chromatography A**, p. 63-68, 2012.

ALU'DATT, M.H.; ALLI, I.; EREIFEJ, K.; ALHAMAD, M.; AL-TAWAHA, A.R.; RABABAH, T. Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. **Food Chemistry**, v. 123, p. 117-122, 2010.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY - AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**. Champaign: AOCS, 2002.

ANWAR, F.; HUSSAIN, A.I.; IQBAL, S.; BHANGER, M.I. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with Moringa oleifera oil. **Food Chemistry**, 103 (4), 1181-1191, 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of Analysis**. 16. ed. Gaithersburg: AOAC, 2005. 1298 p.

ARNÁIZ, E.; BERNAL, J.; MARTÍN, M. T.; GARCÍA-VIGUERA, C.; BERNAL, J. L.; TORIBIO, L. Supercritical fluid extraction of lipids from broccoli leaves. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, p. 479, 2011.

ARNÁIZ, E.; BERNAL, J.; MARTÍN, M. T.; NOZAL, M. J.; BERNAL, J. L.; TORIBIO, L. Supercritical fluid extraction of free amino acids from broccoli leaves. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, p. 49– 53, 2012.

AZEVEDO, A. B. A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R. S. Extraction of fat from fermented cupuaçu seeds with supercritical solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 27, p. 223-237, 2003

AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: CRC Press, 2007.

BERNAL, J. L.; MARTÍN, M. T.; TORIBIO, L. Supercritical fluid chromatography in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, p. 24-36, 2013.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 18, p. 911-917, 1959.

BRASIL. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

BOTELHO, J. R. S.; MEDEIROS, N. G.; RODRIGUES, A. M. C.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; SANTOS, A. G.; SANTOS, I. R.; LEAL, W. G.; CARVALHO JUNIOR, R. N. Black sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds extracts by CO<sub>2</sub> supercriticalfluid extraction: Isotherms of global yield, kinetics data, total fattyacids, phytosterols and neuroprotective effects. **Journal of Supercritical Fluids**, 2014.

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. *Higiene Alimentar*, n. 19 (130), p. 50-58, 2005.

BRAGA, M. E. M. **Obtenção de compostos bioativos de *Curcuma longa* L. e *Lippia Alba* M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo**. Campinas, 2005, Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 200 p.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and Applications to Separation Processes**, 1ª Edição, Steinkopff Darmstadt, New York, Springer, 1994.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**. n. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

BIERI J. G. Comments on the new dietary reference intake for vitamin E. **Am J Clin Nutr**. Apr;75(4):781, 2002.

CAMPOS, F.M.; ROSADO, G.P. Novos fatores de conversão de carotenóides provitamínicos A1. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 571-578, 2005.

CARELLI, G.; MACEDO, S. M. D.; VALDUGA, A. T.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; FRANCESCHI, E.; VIDAL, R.; JASKULSKI, M. R. Avaliação preliminar da atividade antimicrobiana do extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. - Hil.) obtido por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Revista Brasileira Plantas Mediciniais**, Botucatu, v.13, n.1, p.110-115, 2011.

CARVALHO, A. V.; GARCÍA, N. H. P.; WADA, J. K. A. Caracterização físico-química e curvas de solubilidade proteica de sementes, amêndoas fermentadas e torradas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 127-134, 2005.

CARVALHO, A. V.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; AMAYA-FARFAN, J. Physico-chemical properties of the flour, protein concentrate, and protein isolate of the cupuassu (*Theobroma grandiflorum* Schum) seed. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 8, p. S573-S578, 2006.

CASAS, L.; MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, M; TORRE, A.; MACÍAS, F. A. e MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. Extraction of natural compounds with biological activity from sunflower leaves using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 301–306, 2009

CAVALCANTI, R.N., MEIRELES, M.A.A. Fundamentals of supercritical fluid extraction. In: Janusz, P. (Ed.), **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**. Academic Press, Oxford, p. 117–133, 2012.

CERIANI, R., PAIVA, F. R., GONÇALVES, C. B., BATISTA, E. A. C., e MEIRELLES, A. J. A. (2008). Densities and viscosities of oils of nutritional value. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(8), 1846–1853, doi:10.1021/je800177e

CHAIYASIT, W; ELIAS, R.J; MCCLEMENTS, D.J; DECKER, E.A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 299-317, 2007.

CHANDRASHEKAR, P.; LOKESH, B.R.; KRISHNA, A.G.G. Hypolipidemic effect of blends of coconut oil with soybean oil or sunflower oil in experimental rats. **Food Chemistry**, v. 123, p. 728–733, 2010.

CHOTIMARKORN, C.; SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage **Food Research International**, v. 41, p. 308-317, 2008.

CHRISTIE, W.W. Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids. **The Oily Press**, 2003.

CHUNHIENG, T.; HAFIDI, A.; PIOCH, D.; BROCHIER, J.; MONTET, D. Detailed study of Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) oil microcompounds: phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal Brazil Chemistry Society**, v. 19, n. 7, p. 1374-1380, 2008.

CHUNHIENG, T., HAIDI, A., PIOCH, D., BROHIER, J., e MONTET, D. (2008). Detailed study of Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: phospholipids, tocopherols and sterols. *Journal Brazil Chemistry Society*, 19(7), 1374–1380, doi:10.1590/S0103- 50532008000700021.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 182-190, 2005.

COSTA, P.; GROSSO, C.; GOLÇALVES, S.; ANDRADE, P. B.; VALENTÃO, P.; BERNARDO-GIL, M. G.; ROMANO, A. Supercritical fluid extraction and hydrodistillation for the recovery of bioactive compounds from *Lavandula viridis* L'Her. **Food Chemistry**, v. 135, p. 112–121, 2012.

CONDORI, S. Q. **Determinação de Parâmetros de Processo nas Diferentes Etapas da Extração Supercrítica de Produtos Naturais: Artemisia annua, Cordia verbenácea, Ocimum selloi e Foeniculum vulgare**. 2005, 203p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. **The Oil Palm**. 4rd. ed. New York: Blackwell. 562 p., 2003.

CORSO, M. P. **Estudo da Extração de Óleo de Sementes de Gergelim (*Sesamun indicum* L.) Empregando os Solventes Dióxido de Carbono Supercrítico e N-Propano Pressurizado**. 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

CONTADO, E. W. N. F.; PATTO, L. S.; ROCHA, D. A.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D.; SANTOS, C. D. Estudo dos métodos de extração de carotenóides em cenoura por fluido supercrítico (EFS) e convencional. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, Edição Especial, p. 1617-1623, 2010.

DANESHVAND, B.; ARA, K. M.; RAOFIE, F. Comparison of supercritical fluid extraction and ultrasound-assisted extraction of fatty acids from quince (*Cydonia oblonga* Miller) seed using response surface methodology and central composite design. **Journal of Chromatography A**, vol. 1252, pag. 1– 7, 2012.

DAS, U.N. Essential fatty acids: biochemistry, physiology and pathology. **Journal Biotechnology**, v. 1, n. 4, p. 420-39, 2006.

DANH, L. T.; TRIET, N. D. A.; HAN, L. T. N.; ZHAO, J.; MAMMUCARI, R; FOSTER, N. Antioxidant activity, yield and chemical composition of lavender essential oil extracted by supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, v.70, p. 27– 34, 2012.

DESER. Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais. **A cadeia produtiva do dendê: estudo exploratório**. Curitiba: Deser, 2007.

DJENONTIN, T.S.; WOTTOA, V.D.; AVLESSIA,F.; LOZANOB, P.; SOHOUNHLOUÉA, D.K.C.; PIOCH, D. Composition of Azadirachta indica and Carapa procera (Meliaceae) seed oils and cakes obtained after oil extraction. **Industrial Crops and Products**, 38, 39– 45, 2012.

FAO. (2010). Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Food and Nutrition Paper 91 Fats and fatty acids in human nutrition** – Report of an expert consultation, Rome, 2010.

FAUZI, S.H.M.; RASHID, N.A.; OMAR, Z. Effects of chemical interesterification on the physicochemical, microstructural and thermal properties of palm stearin, palm kernel oil and soybean oil blends. **Food Chemistry**, 137, 8-17, 2013.

FERREIRA, B. S.; ALMEIDA, C. G.; FAZA, L. P.; ALMEIDA, A; DINIZ, C. G.; SILVA, V. L.; GRAZUL, R. M.; HYARIC, M. L. Comparative Properties of Amazonian Oils Obtained by Different Extraction Methods. **Molecules**, v. 16, p. 5875-5885, 2011.

FERNÁNDEZ-GARCIA, E; CARVAJAL-LÉRIDA, I; JARÉN-GALÁN, M; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J; PERÉZ-GÁLVEZ, A; HORNERO-MÉNDEZ; D. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. **Food Res Int.**, 2011.

FERREIRA, E.S.; LUCIEN, V.G.; AMARAL, A.S.; SILVEIRA, C.S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição Araraquara**, Vol. 19, No 4, 2008.

FERREIRA, E.S.; SILVEIRA, C.S.; LUCIEN, V.G.; AMARAL, A.S. caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-dobrasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K). **Alim. Nutr.**,v.17, n.2, p.203-208, abr./jun. 2006.

FERREIRA, E. S., SILVEIRA, C. S., LUCIEN, V. G., AMARAL, A. S., e SILVEIRA, C. S. (2008, out/dez). Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de Tucumã (*astrocaryum vulgare mart*). **Alimentos e Nutrição**, 19(4), 427–433.

FREITAS, S. P. et al. Extração e fracionamento simultâneo do óleo de castanha do Brasil com etanol. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, supl., p. 14-17, ago. 2007.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **Journal of Supercritical Fluids** 14, 247–256, 1999.

FUNASAKI, M.; MENEZES, I.S.; BARROSO, H.S.; ZANOTTO, S.P.; CARIOCA, C.R.F. Tocopherol profile of Brazil nut oil from different geographic areas of the Amazon region. **Acta Amaz.**, vol.43, no.4, Manaus, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separations process principles**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GORDON, A; CRUZ, A.P.G; CABRAL, L.M.C; DE FREITAS, S.C; TAXI, C.M.A.D; DONANGELO, C.M; MATTIETTO, R.A; FRIEDRICH, M; DA MATTA, V.M; MARX F. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (*Euterpe oleracea* Mart.) during ripening. **Food Chemistry**, 133, pp. 256–263, 2012.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: **BAILEY'S industrial oil & fat products. Edible Oil & Fat Products. Chemistry, Properties & Health Effects**. 6th ed. 2005.

HAAG, M. Essential fatty acids and the brain. **Canadian Journal of Psychiatry**, 48 (3), 195-203, 2003.

HASAN, N.; FAROUK, B. Mass transfer enhancement in supercritical fluid extraction by acoustic waves. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 60– 70, 2013.

HEIRD, W. C.; LAPILLONNE, A. The role of essential fatty acids in development. **Annual Reviews of Nutrition**, 25, 549-571, 2005.

HIANE, P. A., BOGO, D., RAMOS, M. I. L., e RAMOS FILHO, M. M. (2003, May/Aug). Carotenóides pró-vitâmicos a e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*scheelea phalerata* mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 23(2), 206–209, doi:10.1590/S0101-20612003000200018 [Links].

IBÁÑEZ, E.; PALACIOS, J.; SEÑORANS, F.J., SANTA-MARÍA, G.; TABERA, J.; REGLERO, G. Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical fluids. **Journal of the American Oil Chemist Society**, 77, pp. 187–190, 2000.

IXTAINA, V. Y., MARTÍNEZ, M. L., SPOTORNO, V., MATEO, C. M., MAESTRI, D. M., DIEHL, B. W. K., NOLASCO, S. M. e TOMÁS, M. C. Characterization of chia

seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, 24, 166-174, 2011.

JACOBO, F.Q.; ROJAS, M.A.; REYES, G.I.; PINO, E.L.; CHAGMAN, G.P. Caracterización de aceites, tortas y harinas de Frutos de unguurahui e aguaje de la amazonía peruana. **Rev. Soc. Quim.**, Peru, 75 (2), 2009.

LANNES S. C. S.; MEDEIROS M. L.; GIOIELLI, L.A. Rheological properties of cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, Vol. 55. Fasc. 2, 115-121, 2004.

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, 87, pp.167-198, 2003.

LEONARDIS, A.; MACCIOLA, V. Heat-oxidation stability of palm oil blended with extra virgin olive oil. **Food Chemistry**, 135, 1769-1776, 2012.

LESAGE-MEESSEN, L.; NAVARRO, D.; MAUNIER, S.; SIGOILLOT, J-C.; LORQUIN, J.; DELATTRE, M.; SIMON, J-L.; ASTHER, M.; LABAT, M. Simple phenolic content in olive oil residues as a function of extraction systems. **Food Chemistry**, v. 75, p. 501–507, 2001.

LESELLIER, E.; DESTANDAU, E.; GRIGORAS, C.; FOUGÈRE. L; ELFAKIR, C. Fast separation of triterpenoids by supercritical fluid chromatography/evaporative light scattering detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1268, p. 157-165, 2012.

LÉSKO, M; POE, D. P.; KACZMARSKI, K. Modelling of retention in analytical supercritical fluid chromatography for CO<sub>2</sub>—Methanol mobile phase. **Journal of Chromatography A**, v. 1305, p. 285–292, 2013.

LOPES, A. S.; PEZOA-GARCÍA; AMAYA-FARFÁN, J. Qualidade nutricional das proteínas de cupuaçu e de cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 263-268, 2008.

MACHIDA, H., TAKESUE, M., SMITH, R.L. Green chemical processes with supercritical fluids: properties, materials, separations and energy. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 60, p. 2–15, 2011.

MAMIDIPALLY, P. K.; S. X. LIU, First approach on rice bran oil extraction using limonene. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, p. 122–125, 2004.

MARIOD, A. A.; MATTHÄUS, B.; ISMAIL, M. Comparison of Supercritical Fluid and Hexane Extraction Methods in Extracting Kanef (*Hibiscus cannabinus*) Seed Oil Lipids. **Journal American Oil Chemistry Society**. Vol. 88; pag. 931 – 935, 2011.

MARSZALEK, J. R., LODISH, H. F. Docosahexaenoic acid, fatty acid-interacting proteins, and neuronal function: breastmilk and fish are good for you. **Annual Review of Cellular Development Biology**, 21, 633-657, 2005.

MASUCHI, M.H., CELEGHINI, R.M.S., GONÇALVES, L.A.G., GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (terc butil hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa Em óleos de girassol comerciais, **Química Nova**, vol. 31, 5, p.1053-1057, 2008.

MAZZUTTI, S.; FERREIRA, S. R. S.; RIEHL, C. A. S.; SMANIA JR, A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 70, p. 48– 56, 2012.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical Extraction from Solid: process design data (2001-2003), **Current Opinion in Solid State Material Science**, v.7, p.321-330, 2003.

MELO, W. S.; PENA, R. S.; RODRIGUES, A. M. C.; SILVA, L. H. M. Comportamento higroscópico do buriti (*Mauritia flexuosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 31(4), pag. 935-940, 2011.

MERCADANTE, A. Z. Analysis of Carotenoids. In: Food Colorants: Chemical and Functional Properties. SOCACIU C. (Ed). **CRC Press Taylor & Francis Group**, LLC, 2008.

MOODLEY, R., KINDNESS, A., e JONNALAGADDA, S. B. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and walnut) consumed in Southern Africa. **Journal of Environmental Science and Health**, vol. 42, n. 5, p. 585–591, 2007.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z.A.; MOHD AZIZI C. Y; NIK NORULAINI, N. A.; MOHD OMAR, A. K. Effects of parameters on yield for sub-critical R134a extraction of palm oil. **Journal of Food Engineering**, 95, 606–616, 2009.

NASCIMENTO, R. J. S.; COURI, S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S.P. Composição em ácidos graxos do óleo da polpa de açaí extraído com enzimas e com hexano. **Revista Brasileira Frutic.**, Jaboticabal, v.30, n.2, 2008.

NELSON, D. L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 5ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2011.

NYAM, K. L.; TAN, C. P.; KARIM, R.; LAI, O. M.; LONG, K.; MAN, Y. B. C. Extraction of tocopherol-enriched oils from Kalahari melon and roselle seeds by supercritical fluid extraction (SFE-CO<sub>2</sub>). **Food Chemistry**, v. 119, p. 1278–1283, 2010.

NOGUEIRA, L. A. H. **Bioenergias e Sustentabilidade: nexos e métodos**. São Paulo, 2005.

NORULAINI, N. A. N.; AHMAD, A.; OMAR, F. M.; ADEL BANANA, A. A. S.; ZAIDUL, I. S. Md.; OMAR, M. A. K. Sterilization and extraction of palm oil from screw pressed palm fruit fiber using supercritical carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, vol. 60, pag. 272–277, 2008.

PARDAUIL, J. J. R., SOUZA, L. K. C., MOLFETTA, F. A., ZAMIAN, J. R., FILHO, G. N. R., COSTA, C. E. F. da. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian área. **Bioresource Technology**, vol. 102, pag. 5873–5877, 2011.

PEREIRA, C.; MEIRELES, M. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives, **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 340–372, 2010.

PÉREZ-MARTÍNEZ, D.; ALVAREZ-SALAS, C.; CHARÓ-ALONSO, M.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; TORO-VAZQUEZ, J.F. The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. **Food Research International**, 40 (1), 47-62, 2007.

PERRENOUD, A. G-G.; HAMMAN, C.; GOEL, M.; VEUTHEY, J-L.; GUILLARME, D.; FEKETE, S. Maximizing kinetic performance in supercritical fluid chromatography using state-of-the-art instruments. **Journal of Chromatography A**, v. 1314, p. 288-297, 2013.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5° ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. 2.ed., rev. Atual. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi; Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural. p. 23-29, 2009.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; KIL, J. P.; RAUEN, A. M.; de OLIVEIRA, R. A. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V. 134, n. 1, p. 63 – 67, 2009.

PORCU, O.M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Variation in the carotenoid composition of acerola and its processed products. **Journal Sci. Food Agric**. 86 (12) setembro: 1916-1920, 2006.

PRADO, J. M.; ASSIS, A. R.; MARÓSTICA-JÚNIOR, M. R.; MEIRELES, M. A. A. Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering**, 33, pag. 348–369, 2010.

PRADHAN, R. C.; MISHRA, S.; NAIK, S. N.; BHATNAGAR, N.; VIJAY, V. K. Oil expression from *Jatropha* seeds using a screw expeller. **Biosystems Engineering**, v. 109, p. 158 – 166, 2011.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N.A.M.; MCDONALD, B.E. Canola Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon et al. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, V. 2, Cap. 2, p. 61-122, 2005.

QUEIROGA NETO, V., BAKKE, O. A., RAMOS, C. M. P., BORA, P. S., LETELIER, J. C., e CONCEIÇÃO, M. M. (2009). Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: Characterization and thermal stability. *Revista Brasileira de Biologia e Farmácia*, 3(2).

QUIRÓS, A.R.B.; COSTA, H.S. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: a review. **Journal of Food Composition and Analysis**, vol.19, p.97-111, 2006.

QUISPE-CONDORI S. **Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas de extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenacea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare***. Campinas, 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2005.

RAMADAN, M.F. Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics. **Industrial Crops and Products**, 43, 65– 72, 2013.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**. vol. 5, n. 1, pag. 2-15, janeiro – fevereiro 2013.

RAMOSA, P.; SANTOS, S.A.O.; GUERRA, A.R.; GUERREIRO, O.; FELÍCIO, L.; JERÓNIMO, A.E.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P.; DUARTE, M. Valorization of olive mill residues: Antioxidant and breast cancer antiproliferative activities of hydroxytyrosol-rich extracts derived from olive oil by-products. **Industrial Crops and Products**, 46, 359– 368, 2013.

RAVI, R.; PRAKASH, M.; BHAT, K.K. Sensory odour profiling and physical characteristics of edible oil blends during frying. **Food Research International**, 38 (1), 59-68, 2005.

RIBEIRO, M.C.; VILAS BOAS, E.V.B; RIUL, T.R.; PANTOJA, L.; MARINHO, H.A.; SANTOS, A.S. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 32(2): 386-392, 2012.

RITTNER, H. **Óleo de palma: processamento e utilização**. São Paulo: H. Rittner, 1995.  
RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 559 páginas, 1996.

RODRIGUES, B. S. **Resíduos da agroindústria como fonte de fibras para elaboração de pães integrais**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2010.

RODRIGUES, J. E. et al. Phase equilibrium of Brazil nut (*Bertholletia excelsa* L.) oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of supercritical Fluids**, v. 34, p. 223-29, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data at 298.2k. **Journal Chemistry of Engineering**, v. 50, p. 517-523, 2005b.

RODRIGUES, A.M.C.; DARNET, S. H.; SILVA, L. H. M. . Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society** (Impresso), v. 21, p. 2000-2004, 2010.

ROSKOVIC, R.; BJEGOVIC, D. Role of mineral additions in reducing CO2 emission. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 35, n. 5, p. 974-978, 2005.

RUBIO-RODRIGUEZ, N. et al. Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*–*Merluccius paradoxus*) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47 p. 215-226, 2008.

RUFINO, M. S. M.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J. RICARDO, S. A.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; OLIVEIRA, M. S. P.; SAURA-CALIXTO, F. Açai (*Euterpe oleracea*) ‘BRS Pará’: A tropical fruit source of antioxidant dietary fiber and high antioxidant capacity oil. *Food Research International* 44 (2011) 2100–2106

SAHENA, F.; ZAIDUL, I.S.M., JINAP, S., KARIM, A.A., ABBAS, K.A.; NORULAINI, N.A.N.; OMAR A.K.M. Application of supercritical CO2 in lipid extraction – A review, **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 240–253, 2009.

SALDEEN, K; SALDEEN, T. Importance of tocopherols beyond  $\alpha$ -tocopherol: evidence from animal and human studies. **Nutr Res.** 25:877-89, 2005.

SANTOS, O. V. **Desenvolvimento de barras de alto teor proteico a partir da castanha-do-Brasil**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém – Pará, 2008.

SANTOS, O. V.; LOPES, A.S.; AZEVEDO, G.O.; SANTOS, A.C. Processing of Brazil-nut flour: characterization, thermal and morphological analysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol. 30, supl. 1, pag. 264-269, maio, 2010.

SANTOS, O. V.; CORRÊA, N.C.F.; SOARES, F.A.S.M.; GIOIELL, L.A.; COSTA, C.E.F.; LANNES, S.C.S. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, 47, 253–258, 2012a.

SANTOS, S. A. O.; VILLAVERDE, J. J.; SILVA, C. M.; NETO, C. P.; SILVESTRE, A. J. D. Supercritical fluid extraction of phenolic compounds from *Eucalyptus globules* Labill bark. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 71, p. 71–79, 2012.

SANTOS, O. V.; CORRÊA, N.C.F.; CARVALHO, R.N.; COSTA, C.E.F.; FRANÇA, L.F.F.; LANNES, S.C.S. Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. **Food Research International**, v. 51, p. 841–847, 2013.

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

SHARIF, K. M.; RAHMAN, M. M.; AZMIR, J.; MOHAMED, A.; JAHURUL, M. H. A.; SAHENA, F.; ZAIDUL, I. S. M. Experimental design of supercritical fluid extraction – A review. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p.105–116, 2014.

SILVA, J.J.M.; ROGEZ, H. Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo bruto de açai (*Euterpe oleracea*) na presença de compostos fenólicos puros ou de extratos vegetais amazônicos. **Química Nova**, 36 (3), 2013.

SILVA, S. M.; ROCCO, S. A.; SAMPAIO, K. A.; TAHAM, T.; da SILVA, L. H. M.; CERIANI, R.; MEIRELLES, J. A. Validation of a method for simultaneous quantification of total carotenes and tocopherols in vegetable oils by HPLC. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1874-1881, 2011.

SOUZA, M. L.; MENEZES, H.C. Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v. 24, p. 120-128, janeiro-março 2004.

Statistica version 6.0; Data analysis software system. Tulsa, Stat-Soft, Inc., 2001.

TARAFDER, A.; GUIOCHON, G. Extended zones of operations in supercritical fluid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1265, p. 165–175, 2012.

TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN, P. J. Introduction to fats and oils technology. Champaign, Illinois: **American Oil Chemists' Society**, 1991.

T-L. LAFTA; LAZOU, A. E.; SINANOGLU, V. J.; LAZOS, E. S. Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. **Food Chemistry**, vol. 125, page 92-98, march 2011.

TELLES, M.M; BLOCK, J.M. Caracterización físico química de los granos, la torta y el aceite de tres variedades de girasol (*Helianthus annuus* L.) cultivadas en sistemas orgánicos. **Aceites & Grasas**, Florianópolis, v. 2, n. 20, p.216-222, jun. 2010.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 583-590, 2009.

TERPINC, P.; CEHB,B.; ULRIHA, N.P.; ABRAMOVIC, H. Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. **Industrial Crops and Products**, 39, 210-217, 2012.

THIÉBAUT, D. Separations of petroleum products involving supercritical fluid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1252, p. 177-188, 2012.

TZIA, C.; LIADAKIS, G. **Extraction optimization in food engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

UMESHA, S.S.; NAIDU, K.A. Vegetable oil blends with a-linolenic acid rich Garden cress oil modulate lipid metabolism in experimental rats. **Food Chemistry**, 135, 2845-2851, 2012).

USDA. United States Department of Agriculture. Oilseeds: World Markets and trade (June/2014). Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov>. Acesso em: 15 junho de 2014.

VAN HOED, V., ALI, C. B., SLAH, M.; VERHE´, R. Quality differences between pre-pressed and solvent extracted rapeseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 112, page 1241-1247, 2010.

VASCONCELLOS, C. M. C. **Extração supercrítica dos óleos voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): determinação da cinética de extração e estimativa de custos de manufatura**. Campinas, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 114 pag, 2007.

VELASCO, R. J., VILLADA, H. S., CARRERA, J. E. Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria. **Información Tecnológica**, v. 18, n. 1, p. 53-65, 2007.

VIROT, M.; TOMAO, V.; COLNAGUI, G.; VISINONI, F.; CHEMATA, F. New microwave-integrated Soxhlet extraction: An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. **Journal of Chromatography A**. n. 1174, p. 138–144, 2007.

ZAMBIAZI, C. **Oxidation reactions of vegetable oils and fats**. Boletim SBCTA, 33 (1), pg. 1–7, 1999.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: C. C. Akoh (editor), **Handbook of Functional Lipids**, (p. 89-131). Boca Raton: CRC Press, 2006.

WEI, P. C.; MAY, C. Y. NGAN, M. A.; HOCK, C. C. Supercritical Fluid Extraction of Palm Carotenoids. *American Journal of Environmental Sciences*. v. 4, p. 264-269, 2005.

WELCH, C. J.; Wu, N.; BIBA, M.; HARTMAN, R.; BRKOVIC, T.; GONG, X.; HELMY, R.; SCHAFFER, W.; CUFF, J.; PIRZADA, Z.; ZHOU, L. Greening analytical chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 29, n. 7, 2010.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p.1573-1580, 2009.

YOSHIDA, Y., NIKI, E., AND NOGUCHI, N.: Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. **Chem. Phys. Lipids**, 123, 63–75, 2003.

YUTAMA, L. K. O.; AGUIAR, J. P. L.; FILHO, D. F. S.; YUYAMA, K.; VAREJÃO, M. J.; FÁVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M. B. A.; PIMENTEL, S. A.; CARUSO, M. S. F. Caracterização físico-química do suco de açaí de *Euterpe precatoria* Mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. **Acta Amazonica**, VOL. 41(4) 2011: 545 – 552.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: F. Shahidi (editor), **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, (p 57-98). New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência Agrotecnologia**, vol.29, n.5, pag. 1008-1014, 2005.

KASOTE, D. M.; BADHE, Y. S.; HEGDE, M. V. Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 10– 13, 2013.