



**TALITA DE SOUSA TAVARES**

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TÉRMICAS DE  
FRAÇÕES DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE JERIVÁ**

**LAVRAS – MG  
2019**

**TALITA DE SOUSA TAVARES**

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TÉRMICAS DE FRAÇÕES DO ÓLEO DE  
AMÊNDOA DE JERIVÁ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química e Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

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

Tavares, Talita de Sousa.

Características químicas e térmicas de frações do óleo de  
amêndoa de jervá / Talita de Sousa Tavares. - 2019.  
48 p.

Orientador(a): Cleiton Antônio Nunes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal  
de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Lipídio. 2. Cristalização. 3. Conteúdo de gordura sólida. I.  
Nunes, Cleiton Antônio. II. Título.

**TALITA DE SOUSA TAVARES**

**CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TÉRMICAS DE FRAÇÕES DO ÓLEO DE  
AMÊNDOA DE JERIVÁ  
CHEMICAL AND THERMAL CHARACTERISTICS OF JERIVA KERNEL OIL  
FRACTIONS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química e Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 21 de fevereiro de 2019

Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni Lima                      UFLA

Dr. Tales Giuliano Vieira                                      UNILAVRAS

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

*Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional,  
por serem exemplo de luta e de vida*  
**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho dando-me forças sempre para enfrentar os obstáculos.

Aos meus pais, Silvestre e Cida e minha irmã Bruna que me apoiam, incentivam e torcem pela realização dos meus sonhos. Tudo que faço é por vocês. Obrigada família!

Ao meu namorado Elielson, pelo apoio, amizade, compreensão e também por grande ajuda na coleta e na quebra dos frutos.

À companheira de pesquisa Kassiana, pelo companheirismo do dia a dia, amizade e pelo apoio na realização dos experimentos.

Ao meu orientador Cleiton, pela confiança, oportunidade e ensinamentos durante a pesquisa.

Às amigas conquistadas durante a graduação Sibebe, Michele, Luana e Bárbara.

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

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao Departamento de Alimentos pela infraestrutura e pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Enfim, a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito Obrigada!

## RESUMO

Os frutos das palmeiras de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) têm alto teor lipídico e potencial para ser utilizado na obtenção de óleos e gorduras destinados à elaboração de alimentos. Esse fruto e sua amêndoa já são normalmente consumidos pela população e podem ser utilizados para a produção de farinhas, barra de cereais e biscoitos. A fração lipídica desse fruto apresenta um considerável teor de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, além de compostos fenólicos e tocoferóis, os quais atuam como antioxidantes. Neste trabalho foram explorados processos de fracionamento a seco e com solvente para a obtenção de frações lipídicas derivadas do óleo de amêndoa jerivá. Três diferentes condições experimentais para fracionamento resultaram em 6 frações distintas. No fracionamento a seco o óleo foi deixado em uma BOD durante 24 horas na temperatura de 14,5 °C; já no fracionamento com solvente o óleo foi misturado com acetona e deixado cristalizar a 6,5 °C durante 5 horas com agitação e por 7 horas sem agitação. As frações foram comparadas com o óleo quanto a parâmetros térmicos e químicos. As estearinas tiveram quantidades ligeiramente maiores de ácidos graxos saturados em relação ao óleo e as oleínas. As temperaturas de início da cristalização e fusão e as temperaturas máximas de cristalização e fusão das estearinas foram superiores às do óleo e as oleínas. O conteúdo de gordura sólida (CGS) das estearinas foram maiores que aqueles do óleo na faixa de 10 a 35°C, enquanto que os das oleínas foram menores, estando todas as frações fundidas a 40 °C. O diagrama de fases experimental mostra que as estearinas permaneceram sólidas até temperaturas mais elevadas (16 °C – 18 °C) que as oleínas (14 °C – 15 °C). E todas as estearinas apresentaram maiores estabilidades oxidativas que as oleínas. Portanto, o fracionamento do óleo da amêndoa de jerivá pode ser promissor para produzir frações a serem utilizadas em aplicações alimentares específicas.

**Palavras-chave:** Cristalização, Lipídio, Estearina, Oleína, Conteúdo de gordura sólida

## ABSTRACT

The fruits of Jerivá palm (*Syagrus romanzoffiana*) have high lipid content and potential to be used as a source of oil for preparation of food. This fruit and kernels (almonds) are already normally consumed by the population and can be used for the production of flour, cereal bar and cookies. The lipid fraction of this fruit presents a considerable content of saturated and monounsaturated fatty acids, besides phenolic compounds and tocopherols, which act as antioxidants. This work, dry and solvent fractionation processes were explored to obtain fractions derived from jerivá kernel oil. Three different experimental conditions for fractionation resulted in 6 different fractions. In dry fractionation, the oil was left in a BOD for 24 hours at the temperature of 14.5 °C, while in solvent fractionation the oil was mixed with acetone and allowed to crystallize at 6.5 °C for 5 hours with agitation and for 7 hours without agitation. The fractions were compared to the oil for thermal and chemical parameters. Stearins contained slightly higher contents of saturated fatty acids relative to oil and oleins. The crystallization and melting onset temperatures and the crystallization and melting peak temperatures of the stearins were higher than oil and the olein. The solid fat content values of the stearins were higher than those of the oil in the range of 10 to 35 °C, while those of the oleins were smaller, all fractions were melted at 40°C. The experimental phase diagrams show that the stearins remained solid to temperatures higher (16 °C - 18 °C) than the oleins (14 °C - 15 °C). And all the stearins presented better oxidative stabilities than the oleins. Therefore, the fractionation of the jerivá kernel oil can be promising to produce fractions to be used in specific alimentary applications.

**Keywords:** Crystallization, Lipid, Stearin, Olein, Solid fat content



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de formação de triacilglicerol (esterificação).....	13
Figura 2 - Estrutura dos ácidos graxos essenciais .....	14
Figura 3 - Palmeira <i>Syagrus romanzoffiana</i> (a) frutos maduros (b) amêndoa de jerivá (c) .....	16
Figura 4 - Mecanismo de hidrogenação e de formação do isômero trans .....	18
Figura 5 - Reação de interesterificação .....	19
Figura 6 - Fracionamento do óleo de jerivá (a) a seco (b) com solvente .....	28
Gráfico 1 - Curvas de cristalização para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente.....	32
Gráfico 2 - Curvas de fusão para o fracionamento a seco e com solvente .....	36
Gráfico 3 - Conteúdo de Gordura Sólida de fusão para o fracionamento a seco e com solvente .....	39
Gráfico 4 - Diagrama de fases .....	40
Gráfico 5 - Tempo de indução do óleo e das frações obtidas pelo fracionamento a seco e com solvente.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento das frações oleína e estearina obtidas em diferentes condições.....	27
Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo e das frações obtidas pelo fracionamento a seco e com solvente .....	29
Tabela 3 - Temperatura inicial de cristalização ( $T_{\text{onsetc}}$ ), temperatura do pico de cristalização ( $T_{\text{pc}}$ ), temperatura final de cristalização ( $T_{\text{fc}}$ ) para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e no fracionamento com solvente .....	31
Tabela 4 - Entalpia de cristalização em J/g e em porcentagem para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente .....	33
Tabela 5 - Temperatura inicial de fusão ( $T_{\text{onsetf}}$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_{\text{pf}}$ ), temperatura final de fusão ( $T_{\text{ff}}$ ) para o óleo e as frações obtidas fracionamento a seco e com solvente.....	35
Tabela 6 - Entalpia de fusão em J/g e em porcentagem para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente .....	37

## SIGLAS E ABREVIATURAS

TAG	Triacilglicerol
AG	Ácido graxo
CGS	Conteúdo de gordura sólida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
PF	Ponto de fusão
T <sub>pc</sub>	Temperatura do pico de cristalização
T <sub>pf</sub>	Temperatura do pico de fusão
T <sub>onsetc</sub>	Temperatura inicial de cristalização
T <sub>onsetf</sub>	Temperatura inicial de fusão
T <sub>fc</sub>	Temperatura final de cristalização
T <sub>ff</sub>	Temperatura final de fusão
OJ	Óleo da amêndoa de jerivá
E/so-a	Estearina do fracionamento com solvente com agitação
E/sec	Estearina do fracionamento a seco
E/so-e	Estearina do fracionamento com solvente estático
O/so-a	Oleína do fracionamento com solvente com agitação
O/sec	Oleína do fracionamento a seco
O/so-e	Oleína do fracionamento com solvente estático

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1	Óleos vegetais.....	13
2.2	Jerivá ( <i>Syagrus romanzoffiana</i> ).....	15
2.3	Métodos para modificação de óleos e gorduras.....	17
2.3.1	Hidrogenação.....	17
2.3.2	Interesterificação.....	19
2.3.3	Fracionamento.....	19
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
3.1	Preparo e caracterização da matéria-prima.....	23
3.2	Processo de extração do óleo .....	23
3.3	Fracionamento a seco.....	24
3.4	Fracionamento com solvente.....	24
3.5	Perfil de ácidos graxos .....	25
3.6	Comportamento térmico e conteúdo de gordura sólida .....	25
3.7	Diagrama de fases .....	26
3.8	Estabilidade oxidativa.....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
4.1	Caracterização da matéria prima e extração do óleo .....	26
4.2	Fracionamento.....	27
4.3	Perfil de ácidos graxos .....	29
4.4	Comportamento térmico .....	30
4.4.1	Termogramas de cristalização .....	31
4.4.2	Termogramas de fusão .....	34
4.5	Conteúdo de gordura sólida .....	38
4.6	Diagrama de fases .....	40
4.7	Estabilidade oxidativa.....	41
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As gorduras e óleos vegetais são misturas complexas de triacilgliceróis (TAGs) e sua composição irá depender da espécie da qual é extraída. Os óleos vegetais, nos quais em geral predominam ácidos graxos insaturados, constituem o principal produto extraído de grãos e frutos de plantas oleaginosas, sendo utilizados em produtos alimentícios, fármacos ou na produção de biodiesel (BOOTELLO et al., 2011; JORGE, 2009; REDA; CARNEIRO, 2007).

No Brasil encontra-se uma grande diversidade de óleos vegetais, embora ainda pouco aproveitada, sendo as palmeiras da família *Arecaceae* consideradas como fontes abundantes de óleos. Dentre elas, a palmeiras *Syagrus romanzoffiana* que é uma espécie comumente conhecida no Brasil como jerivá, gerivá, coqueiro ou coco-babão, amplamente usada no paisagismo, apresenta um fruto amarelado e oval com endocarpo rígido e uma única amêndoa. Seus frutos são comestíveis e sua amêndoa é caracterizada por apresentar alto teor de lipídios (LORENZI et al., 2010). Estudos com esse fruto revelaram uma quantidade relevante de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e de compostos bioativos como carotenoides, fenólicos e tocoferóis em sua composição (COIMBR; JORGE, 2013).

Os óleos vegetais podem ser usados in natura como ingredientes na elaboração de alimentos, ou ainda serem modificados para melhorar suas características tecnológicas ou nutricionais, bem como a funcionalidade em diferentes temperaturas e aplicações. Tais modificações irão alterar algumas de suas características físicas e químicas. Entre as tecnologias que podem ser usadas para modificar óleos e gorduras, o fracionamento se apresenta como uma alternativa interessante por ser um processo físico que não promove alterações a nível molecular.

O fracionamento é um processo que consiste na cristalização do óleo em condições controladas de temperatura seguida de uma separação física de duas frações que ocorre por filtração ou centrifugação. As frações são obtidas com características distintas, uma denominada oleína com menor temperatura de fusão, e outra denominada estearina com maior temperatura de fusão.

O fracionamento pode ser aplicado em óleos vegetais, como o óleo de jerivá, visando a obtenção de matérias-primas lipídicas empregadas na elaboração de alimentos, tais como

margarinas, maioneses, coberturas, recheios e bolos. Além disso, impulsionado pela crescente mudança nos hábitos da população mundial, e com preocupações sobre o efeito negativo dos ácidos graxos *trans* que são formados no processo de modificação por hidrogenação, foi proposto o Projetos de Lei (PL N.º 7.681-A, de 2017) que proíbe o uso de gorduras vegetais hidrogenadas na fabricação de alimentos. Com isso, o fracionamento é um processo a ser considerado por trazer vantagens sob o ponto de vista nutricional, sendo capaz de modificar o estado físico do lipídio sem à formação de ácidos graxos *trans*.

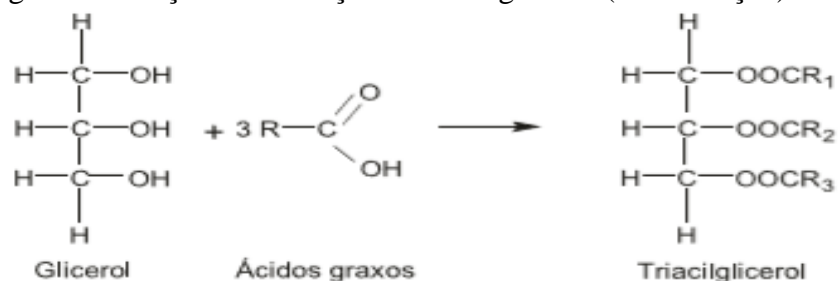
Este trabalho teve como objetivo fracionar o óleo da amêndoa de jervá visando à obtenção de frações com características químicas e térmicas distintas usando processos de fracionamento a seco e com solvente.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Óleos vegetais

Óleos e gorduras são alimentos essenciais da dieta e são considerados umas das principais fontes energéticas do organismo, constituídos principalmente por triacilgliceróis (TAGs), que são formados pela ligação de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol (FIGURA 1). Os óleos e gorduras também podem conter compostos minoritários tais como fosfolipídios, clorofilas e compostos bioativos como os carotenoides, tocoferóis e esteróis. Esses compostos são característicos de cada óleo e influenciam o sabor, o odor, a cor e a atividade antioxidante (JORGE, 2009).

Figura 1 - Reação de formação de triacilglicerol (esterificação)



Fonte: JORGE (2009).

Os óleos são obtidos de matéria-prima vegetal ou animal, em geral formados predominantemente por ácidos graxos insaturados, sendo líquidos em temperatura ambiente. São importantes fontes de ácidos graxos essenciais (FIGURA 2), que não são produzidos pelo organismo e devem ser ingeridos na alimentação (DOLLAH et al., 2015).



Fonte: FARIAS (2012).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, podendo ser saturados ou insaturados e ter diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica, o que influencia contribuições benéficas ou malélicas na dieta. Assim, o ácido oleico, por exemplo, é conhecido por diminuir os níveis de colesterol no corpo, contribuindo para a prevenção de doenças cardiovasculares, de modo que é um ácido graxo desejável na dieta (JORGE, 2009; KIM et al., 2018).

Os óleos vegetais comestíveis têm sido analisados quanto a sua importância na indústria de alimentos, na nutrição e na saúde. Assim tem-se preocupado com a qualidade desses óleos quanto à sua composição, a qual é afetada por fatores como processamento, método de extração, modificação, estado de oxidação e níveis de compostos com atividade antioxidante. As propriedades físicas e químicas de um óleo ou gordura são de importância crítica na determinação do seu uso, sendo característico para cada tipo de óleo e gordura usado de várias formas como alimentos (ALBERDI-CEDEÑO et al., 2017).

Além de questões nutricionais, a composição em ácidos graxos nos óleos e gorduras influenciam suas características tecnológicas, tais como faixas de fusão, resistência oxidativa

e textura (CHALEEPA; ULRICH, 2011; NUNES, 2013). Mudanças de estado físico, como a fusão e a cristalização, são características importantes sob o ponto de vista tecnológico e são determinantes nas aplicações dos óleos e gorduras, sendo relacionadas diretamente com as composições químicas dos lipídios (TAN; CHE MAN, 2002).

A industrialização de oleaginosas constitui-se em uma importante atividade do agronegócio Brasileiro pela utilização dos seus produtos na formulação de alimentos, de cosméticos e de fármacos. Existem uma diversidade de fontes de óleos vegetais, e as principais são: soja, palma, canola, girassol, milho, amendoim, algodão, farelo de arroz, oliva, babaçu, gergelim e linhaça (COIMBRA; JORGE, 2011; JORGE, 2009). Entretanto, devido a ampla distribuição e diversidade existem ainda muitas espécies que são pouco conhecidas e aproveitadas, pois muitos estudos ainda são direcionados para espécies mais comuns, embora existam muitas espécies potenciais, como o jerivá. Estudos relacionados a essas fontes lipídicas alternativas são importantes para agregar valor às espécies e explorar seus usos em formulações de produtos alimentícios (COIMBRA; JORGE, 2013; SANTOS et al., 2017).

## **2.2 Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*)**

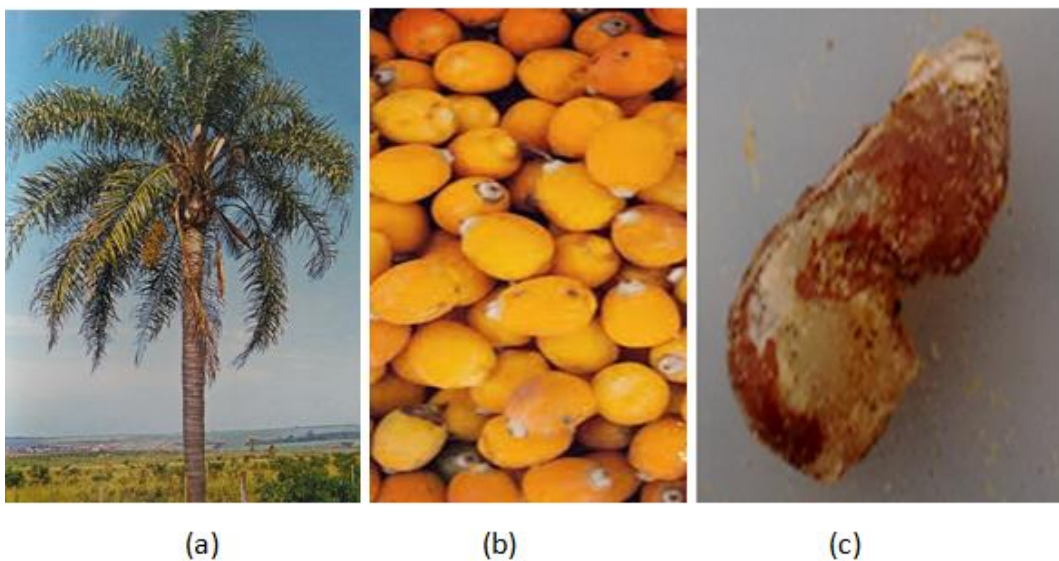
A palmeira jerivá pertence à família *Arecaceae* e é frequentemente encontrada no Brasil como uma palmeira nativa. A espécie varia de 7 a 15 m de altura e é composta por tronco único de 20 a 50 cm de diâmetro. É uma espécie frutífera de grande potencial agrícola, utilizada em arborização de ruas e avenidas por ser bastante decorativa. Seu uso alimentício é variado ao consumo dos frutos in natura (somente a semente, visto que a polpa apresenta alto teor de fibras, o que torna inviável ao consumo in natura, devido à palatabilidade), de sucos e sorvetes obtidos a partir da polpa, obtenção do palmito a partir do tronco, produção de farinhas a partir da polpa e extração de óleos da polpa e da amêndoa. O estudo deste óleo vem tendo crescente interesse por causa de suas características naturais de sabor e aroma agradáveis (DE MARTINS et al., 2015; LORENZI et al., 2010)

Os frutos do jerivá são amarelos e ovalados, com aproximadamente 2 a 4 cm de comprimento. A parte externa do fruto é carnosa e composta por uma mucilagem adocicada que envolve uma única amêndoa esbranquiçada na parte interna. A fenologia da espécie é



anual, floresce no período do verão e ocorre por um período contínuo, podendo estender-se por até seis meses. A frutificação ocorre durante o ano todo, considerando os frutos verdes e maduros, e o pico de maturação dos frutos ocorre principalmente nos meses de março e novembro, produzindo anualmente grande quantidade de frutos (BEGNINI; SILVA; CASTELLANI, 2013; LORENZI et al., 2010). Na Figura 3 são ilustrados a palmeira jerivá, os frutos maduros e a amêndoa.

Figura 3 - Palmeira *Syagrus romanzoffiana* (a) frutos maduros (b) amêndoa de jerivá (c)



Fonte: Do autor (2019).

Estudos sobre os frutos de jerivá indicam que óleos extraídos da amêndoa apresentam maior teor de ácidos graxos saturados do que de ácidos graxos insaturados, mas com considerável quantidade de monoinsaturados além de alto teor de componentes fenólicos, enquanto que óleos obtidos da polpa apresentam um teor maior de ácidos graxos insaturados e de componentes de alta atividade antioxidantes, como carotenoides e tocoferóis. Entre os ácidos graxos saturados e insaturados no óleo da amêndoa tem-se predominância do ácido láurico (C12:0) e do ácido oleico (C18:1) respectivamente. O teor de lipídios nas amêndoas de jerivá é consideravelmente maior que na polpa, sendo de aproximadamente 50% e 8% respectivamente (COIMBRA; JORGE, 2011; GOUDEL, 2013; LESCANO et al., 2018; MOREIRA et al., 2013).

Existem poucas informações sobre a viabilidade de o óleo de jerivá ser usado como matéria-prima para utilização na alimentação e como fonte de nutrientes e compostos bioativos. Entretanto alguns estudos revelam que o jerivá pode ser uma fonte interessante de óleo para a produção de biodiesel (FALASCA et al., 2012; MOREIRA et al., 2013). Ainda assim, podem ser realizadas modificações nesse óleo com intuito de obter produtos com características físicas e químicas mais adequados para determinada aplicação na elaboração de alimentos.

### **2.3 Métodos para modificação de óleos e gorduras**

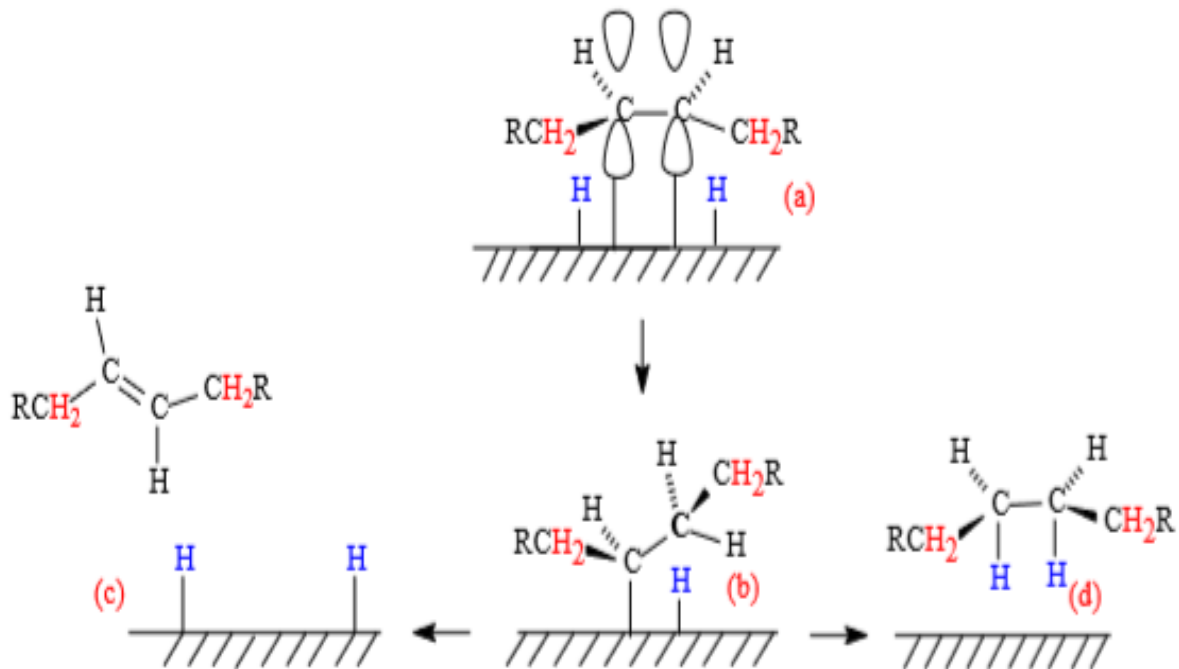
Óleos e gorduras podem apresentar limitadas aplicações como ingredientes em formulações alimentícias em sua forma original. No entanto, os métodos de modificação de óleos e gorduras viabilizam a obtenção de novos produtos com características de fusão, textura e estabilidade específicas, adequando o produto para ter um melhor desempenho tecnológico nas variadas aplicações (CHALEEPA; ULRICH, 2011; LUCCAS, 2001). Para isso, podem ser empregadas tecnologias de modificação baseadas em processos químicos como a hidrogenação e a interesterificação, ou físicos como o fracionamento (KELLENS et al. 2007; RAMLI; SIEW; CHEAH, 2008).

#### **2.3.1 Hidrogenação**

A hidrogenação é uma forma de modificação de óleos e gorduras usada para aumentar a temperatura de fusão e reduzir os teores de ácidos graxos insaturados. A reação (FIGURA 4) é realizada em altas temperaturas e pressões na presença de hidrogênio gasoso e catalisador sólido (comumente níquel), o qual deve ser totalmente removido no final do processo, o que consequentemente gera resíduo. Na modificação, o hidrogênio se adiciona às duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados, gerando produtos saturados. Com o aumento de saturação ocorre um aumento no conteúdo de gordura sólida e na temperatura de fusão do óleo, melhorando também a consistência e a estabilidade oxidativa dos produtos. Entretanto, a reação apresenta desvantagens quando as duplas ligações são reposicionadas ou convertem-se

as configurações da forma *cis* para a forma mais estável *trans* (AZEVEDO, 2001; JORGE, 2009).

Figura 4 - Mecanismo de hidrogenação e de formação do isômero *trans*



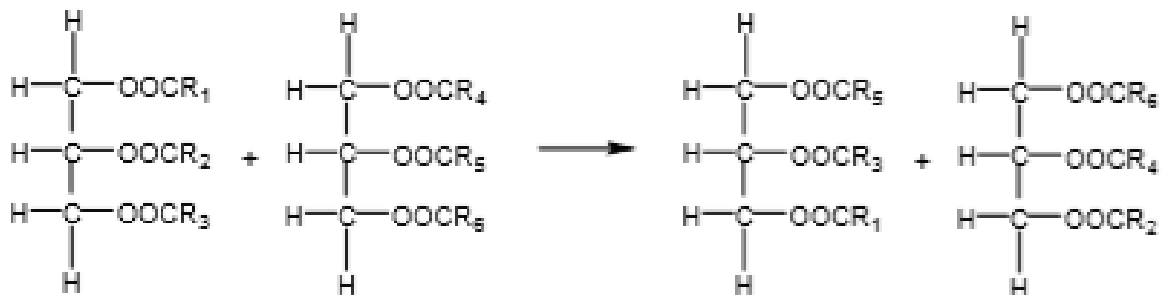
Fonte: PINHO; SUAREZ (2013).

Os isômeros *trans* apesar de mais estáveis, raramente são formados na natureza, sendo a gordura hidrogenada a principal fonte de ácidos graxos *trans* nos alimentos. O excesso desses na dieta é associado a implicações negativas na saúde, principalmente doenças cardiovasculares (LUCCAS, 2001; PINHO; SUAREZ, 2013). Devido ao aumento de produtos hidrogenados, e seus efeitos negativos na saúde, teve-se uma crescente preocupação com o seu consumo elevado, levando à elaboração do Projeto de Lei no Senado para vedar a gordura *trans* em alimentos (PLS n° 478, de 2015) e um Projeto de Lei (N.º 7.681-A, de 2017). Com isso, cria-se uma demanda pela busca de matérias-primas e tecnologias para substituir as gorduras hidrogenadas nos alimentos, preservando suas características sensoriais e melhorando as nutricionais.

### 2.3.2 Interesterificação

A modificação pelo método de interesterificação consiste na mudança de posição dos ácidos graxos na estrutura triacilglicerol (FIGURA 5). O processo pode ser realizado na presença de diferentes catalisadores, sendo os sais alquílicos de metais alcalinos os mais comumente empregados. Os ácidos graxos permanecem inalterados e após a redistribuição tem como resultado produtos com propriedades físicas, tal como a consistência, diferente da matéria-prima original, mas sem afetar o grau de saturação, apesar de poder haver baixos níveis (cerca de 1%) de ácidos graxos *trans* (AZEVEDO, 2001; JORGE, 2009; LUCCAS, 2001; SILVA et al., 2018).

Figura 5 - Reação de interesterificação



Fonte: JORGE (2009).

### 2.3.3 Fracionamento

O fracionamento é um processo físico de modificação de óleos ou gorduras que separa os triacilgliceróis com características pretendidas a partir de cristalização em temperatura controlada a fim de obter um produto com ponto de fusão e estabilidade adequada, tendo como vantagem a não formação de subprodutos com isomeria *trans* e sem utilização de catalisadores (CHALEEPA; ULRICH, 2011).

O processo baseia-se na cristalização do óleo por resfriamento e separação das frações, uma de menor ponto de fusão denominada oleína e outra de maior ponto de fusão denominada estearina. O objetivo do fracionamento é a modificação das propriedades físicas do óleo,

como o ponto de fusão e textura, bem como a redução do grau de insaturação (GANDRA, 2011; KELLENS et al., 2007; SONWAI et al., 2017). O fracionamento é um método amplamente utilizado para modificar o óleo de palma, em que entre as diversas aplicações, a fração líquida (oleína de palma) é utilizada como óleo, enquanto a fração sólida (estearina de palma) é empregada nas formulações de margarinas e substitutos de manteiga de cacau (RAMLI; SIEW; CHEAH, 2008).

A oleína apresenta menor ponto de fusão, sendo em geral mais concentrada em ácidos graxos insaturados que o óleo de partida. Por outro lado, a estearina é mais concentrada em ácidos graxos saturados e tem maior ponto de fusão que o óleo (KELLENS et al., 2007; SONWAI et al., 2017).

O fracionamento é realizado em duas etapas principais: a cristalização, onde o óleo ou gordura já fundido é arrefecido e mantido na temperatura de cristalização durante um período para a formação dos cristais a partir dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão; e a separação das frações, que irá depender das características dos cristais formados, sendo a filtração a mais utilizada, apesar de poder ser usada centrifugação, peneiração e decantação (KELLENS et al., 2007; LUCCAS, 2001).

A cristalização é dividida em nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação é o processo em que os primeiros cristais estáveis são formados na mistura de triacilgliceróis fundidos. Nesta etapa os cristais são pequenos, resultantes da agregação de moléculas de triacilgliceróis de temperaturas próximas aos seus pontos de fusão. A nucleação pode ser homogênea se os cristais são formados em todo óleo, ou heterogênea se os cristais formam aglomerados na superfície do óleo ou nas paredes do recipiente (BOOTELLO et al., 2011; RODRIGUES-RACT et al., 2010).

Uma vez que os núcleos são formados, eles crescem com maiores incorporações de moléculas de triacilgliceróis na fase cristalina, o que irá parar quando a concentração dos triacilgliceróis mais saturados atingir a sua solubilidade constante na fase líquida. Devido às atrações existentes entre os cristais, ocorrem aglomerações e a formação de agregados, o que contribui para facilitar a separação das fases. Essa aglomeração de cristais pode ainda ocasionar um arraste de oleína para dentro dos cristais e diminuir a eficiência da separação. As características de transferência de calor do recipiente utilizado no fracionamento e a

eficiência da técnica de separação determinam em grande parte a qualidade das frações obtidas (BOOTELLO et al., 2011; CHALEEPA; SZEPES; ULRICH, 2010; KELLENS et al., 2007; RODRIGUES-RACT et al., 2010).

A principal dificuldade no fracionamento é a separação completa das frações, devido ao arraste da fração sólida na fração líquida. Alguns fatores podem afetar o crescimento dos cristais durante o fracionamento, como a própria composição do óleo, a viscosidade, a intersolubilidade, a velocidade de agitação e o resfriamento, uma vez que um resfriamento muito rápido pode levar a formação de vários cristais pequenos difíceis de serem separados, enquanto que um resfriamento muito lento pode levar a formação de cristais grandes pela atração entre eles. A temperatura de cristalização irá depender principalmente das propriedades térmicas e composição de triacilgliceróis do óleo (BOOTELLO, 2011; CHALEEPA; ULRICH, 2011; GANDRA, 2011; RODRIGUES-RACT et al., 2010).

Existem três diferentes tipos de fracionamento: a seco, com tensoativos e com solvente. O fracionamento a seco é o que apresenta maiores vantagens por ser um método simples, econômico, não necessita de nenhum tipo de reagente, tendo total recuperação do óleo. Entretanto o fracionamento com solvente e com tensoativos diminui o tempo de operação e pode formar produtos com características mais bem definidas (GANDRA, 2011; KELLENS et al., 2007; SONWAI et al., 2017).

O fracionamento a seco é o processo de modificação mais simples, sem uso de reagentes químicos. O método consiste simplesmente no aquecimento do óleo bruto para fusão dos triacilgliceróis seguida da cristalização controlada do óleo. A cristalização pode ser realizada em diversos equipamentos de refrigeração com o uso ou não de agitação, seguida da separação das frações estearina e oleína. Os óleos resfriados podem apresentar altas viscosidades, o que limita o grau de cristalização, uma vez que com o aumento da viscosidade mais difícil é a transferência de calor, bem como a separação dos sólidos, havendo sempre a possibilidade de inclusão de uma fração na outra. Entretanto, a otimização das condições de fracionamento a seco é capaz de produzir frações estáveis e com bom rendimento, tornando o processo a seco viável (CHALEEPA; ULRICH, 2011; KELLENS et al., 2007).

No fracionamento com solvente o óleo é aquecido para completa fusão dos triacilgliceróis e misturado com solvente quente, sendo os mais utilizados a acetona ou

hexano. A mistura é então resfriada até a temperatura de cristalização do óleo. O processo pode ser realizado com ou sem agitação, devendo esta ser ajustada para não comprometer a transferência de calor e evitar a dissolução dos cristais. O uso de solventes reduz a viscosidade do óleo o que melhora a transferência de calor e contribui para a formação de cristais mais estáveis. A solubilização do óleo no solvente ajuda a aumentar a solubilidade dos triacilgliceróis na micela óleo-solvente. Assim a temperatura de cristalização deve ser inferior quando se utiliza solvente (BOOTELLO et al., 2015; KELLENS et al., 2007; ROSSELL, 1985; SONWAI et al., 2017).

O fracionamento utilizando detergentes foi desenvolvido com objetivo de reduzir a viscosidade do óleo para melhor separação das frações. O agente tensoativos (lauril sulfato de sódio) junto com um eletrólito (sulfato de magnésio) é adicionado ao óleo e o processo segue para a etapa de cristalização. A mistura é então separada por centrifugação e as frações obtidas são lavadas para remoção total do tensoativo. Este método tem como desvantagem a geração de resíduos e altos custos do processo (DEFFENSE, 1985; KELLENS et al., 2007).

Estudos têm reportado que o fracionamento pode ser usado com eficiência para modificar certas características químicas e físicas de óleos vegetais, mesmo aqueles ainda não usuais pela indústria. Ullah et al., (2016) relataram o processo de fracionamento a seco do óleo de chia, obtendo frações que apresentaram consideráveis diferenças na composição de ácidos graxos, sendo observado enriquecimento de ácidos graxos ômega 3 e 6 na fração oleina. Chaleepa e Ulrich (2011) estudaram o fracionamento em emulsão a fim de reduzir a viscosidade do óleo de coco. O fracionamento em emulsão foi capaz de produzir estearinas com maior ponto de fusão e CGS que o óleo não fracionado. A utilização do fracionamento do óleo de coco com solvente também foi investigada como relatado recentemente por Sonwai et al. (2017). Nesse processo, o CGS e o ponto de fusão das frações estearinas foram maiores, podendo encontrar uso em aplicações alimentares onde essa temperatura de fusão específica é desejada, como gorduras de confeitaria sofisticadas.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Preparo e caracterização da matéria-prima

Os frutos de jerivá (de queda) foram coletados no mês novembro de 2017 na região de Lavras – Minas Gerais no estágio maduro, quebrados em uma prensa hidráulica (MA 098 - Marcon) sendo as amêndoas manualmente separadas e pesadas.

O teor de umidade das amêndoas foi determinado por meio de uma balança determinadora de umidade (i-Thermo 163L - BEL Engineering) a 105 °C. O extrato etéreo (teor de lipídios) foi determinado por extração com solvente utilizando extrator Soxhlet (TE044 - Tecnal) com éter etílico como solvente durante 3 horas, de acordo com Zenebon, Pascuet e Tiglea (2008). As determinações foram realizadas em base seca, e as análises foram realizadas em duplicata.

#### 3.2 Processo de extração do óleo

A extração do óleo foi feita por esmagamento das amêndoas em prensa contínua Expeller (Home Up Gourmet Yoda) em temperatura ambiente. Em seguida o óleo foi centrifugado durante 5 minutos a 4000 rpm (força centrífuga relativa de 2150 g) com intuito de separar os finos do óleo. O rendimento e a recuperação de extração foram expressos como a porcentagem de óleo segundo as Fórmulas 1 e 2, respectivamente:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa do óleo}}{\text{massa da amêndoa}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{rendimento}}{\text{teor de lipídios}} \times 100 \quad (2)$$



### 3.3 Fracionamento a seco

Inicialmente o óleo de jervá foi aquecido em banho-maria (HH-S3 - Warmnest) a 60°C e mantido nessa temperatura durante 15 minutos para assegurar que todos os TAGs presentes ficassem completamente fundidos. Em seguida, o óleo foi resfriado em BOD (T-34 - THELGA) na temperatura de 14,5 °C e mantido nessa temperatura durante 24 horas. A separação das frações foi realizada por centrifugação (K14-4000 - Kasvi) por 2 minutos a 4000 rpm. A oleína e a estearina foram pesadas para avaliação do rendimento. A temperatura e o tempo desse processo foram determinados por pré-testes, vislumbrando obter quantidades relevantes das duas frações.

### 3.4 Fracionamento com solvente

O fracionamento foi realizado em um reator de vidro encamisado de 100 ml, conectado a um banho ultratermostático (Q214M - Quimis) com circulação de água. Foram utilizadas as condições de fracionamento estabelecidas por Sonwai (2017) para o óleo de coco, com modificações definidas através de testes prévios. Foram realizados testes em diferentes temperaturas entre 10 e 6 °C utilizando uma massa de 30 g de óleo aquecida previamente a 70 °C em banho-maria (HH-S3 - Warmnest) por 15 min e arrefecida a 50 °C antes de ser misturada com 20 ml de acetona quente (50 °C).

A temperatura em que os cristais se formaram em quantidades significantes e se mantiveram estáveis foi à 6,5 °C, na qual foram realizados dois fracionamentos: um por 5 horas com agitação a 20 rpm e outro por 7 horas sem agitação. Após formação dos cristais as frações foram separadas por peneiração (72 mesh) e a acetona foi evaporada. As oleínas e estearinas foram pesadas para avaliação do rendimento.

### 3.5 Perfil de ácidos graxos

A determinação dos AG foi baseada na preparação dos ésteres metílicos por reação de transesterificação com metanol em meio alcalino, seguida da análise por cromatografia gasosa, conforme AOCS método Ce 2-66.

A composição foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo gasoso (GC-2010 - Shimadzu), coluna capilar SPTM-2330 (30 m x 0,25 mm x 0,20  $\mu$ m) e detector de ionização em chama. As condições cromatográficas usadas foram split de 1:100, temperatura inicial da coluna de 140 °C, aquecimento de 140 °C para 250 °C por 3 min em uma taxa de 5 °C/min por 25 min. Utilizou-se hélio como gás de arraste a 1 mL/min e detector/injetor a uma temperatura de 260°C. A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando os tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de AG (Supelco FAME 37) com os tempos de retenção dos picos observados utilizando o software Openchrom. A quantificação foi feita através da porcentagem da área de cada pico em relação ao somatório das áreas de todos os picos identificados.

### 3.6 Comportamento térmico e conteúdo de gordura sólida

O perfil de fusão e o conteúdo de gordura sólida (CGS) do óleo e das frações foram determinados por Calorimetria Diferencial de Varredura, com base nas porcentagens de área a 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 °C. Utilizou-se as condições estabelecidas por Márquez, Pérez e Wagner (2013), com modificações, em que a amostra foi aquecida em banho-maria (HH-S3 - Warmnest) a 60 °C por 15 min e deixada a 4 °C por 24 h. O comportamento térmico foi determinado usando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC-60A - Shimadzu) acoplado ao controlador de fluxo (FC-60A). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio tampadas e foi realizado o resfriamento até -50 °C a 10 °C/min, mantendo nessa temperatura por 10 min. As amostras foram aquecidas até 80 °C a 5 °C/min, usando amplitude de modulação de +-1 °C a cada 60 seg. O nitrogênio líquido foi utilizado para o resfriamento.

As medições das temperaturas de início, fim e os picos de cristalização e fusão foram obtidas usando o programa SciDAVis. A deconvolução dos picos e a integração para determinação do perfil de fusão foi feita no software MagicPlot (Student version)

### **3.7 Diagrama de fases**

Para construção de diagramas de fases experimental, as amostras foram colocadas em tubos de vidro de 5 ml tampados e mantidos invertidos em temperaturas de 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20 °C por 24 horas. Foi avaliada visualmente a mudança de fases sendo descrita como sólido, líquido espesso ou líquido. Materiais que não fluíam foram nomeados como sólido, materiais que fluíram parcialmente foram nomeados como líquido espesso e os materiais que fluíram completamente foram nomeados como líquidos (ROCHA, 2013).

### **3.8 Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa foi estimada por medição do tempo de indução oxidativa em aparelho Rancimat (873 - Biodiesel Rancimat) a 110 °C usando uma amostra de 3 g de óleo, fluxo do ar de 20 L/h e 50 mL de água destilada, de acordo com AOCS método Cd 12b-92.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização da matéria prima e extração do óleo**

O teor de umidade nas amostras de amêndoa de jervá foi de 4,93 %. Segundo Torres (2002) a semente de jervá é caracterizada por apresentar umidade menor comparado a outras espécies, o que pode ter influência na estabilidade, qualidade e composição da matéria prima, sendo que um baixo teor de umidade facilita a extração do óleo.

O teor de lipídios na amêndoa de jervá, expresso como extrato etéreo, foi de 45,74 %, sendo inferior ao encontrado por Coimbra e Jorge (2011) de 56,37 %, mas superior ao obtido por Lescano et al. (2018) de 40.68 %. Essas diferenças podem ser explicadas por ser uma

matéria-prima de origem vegetal e dependente da área geográfica, da época da colheita e das condições de armazenamento.

A partir de uma amostra de 1600 g de amêndoas de jerivá, foram extraídos 682 g de óleo por prensagem. Logo, essa massa de óleo correspondeu a 42,63 % de rendimento, bem como uma recuperação de 93,2 % considerando o teor de lipídios de 45,74 g/100. Isso revela o potencial da amêndoa de jerivá como fonte de óleo vegetal devido ao elevado teor de óleo.

## 4.2 Fracionamento

Os rendimentos de todas as frações obtidas após os processos de fracionamento são apresentados na Tabela 1. Os rendimentos em estearina variaram de aproximadamente 37 a 28 %, sendo maior no fracionamento a seco. Isso pode estar relacionado ao maior tempo de cristalização, apesar dos processos serem diferentes. Sonwai et al. (2017) relataram um aumento das estearinas obtidas a partir do óleo de coco com o aumento do tempo de cristalização. Apesar disso, neste trabalho, o fracionamento com solvente apresentou rendimentos similares quando o tempo de cristalização passou de 5 para 7 horas. Nesse caso, a agitação pode ter influenciado a formação dos cristais, contribuindo para um processo mais rápido. Os efeitos da agitação foram avaliados por Grall e Hartel (1992) e relataram que a taxa de nucleação e crescimento de cristais aumentaram quando os tempos de cristalização diminuía ao se utilizar agitação. Ao aumentar a agitação aumentava-se a massa de cristais, porém com maior efeito nas frações sólidas a temperaturas mais baixas e menor efeito a temperaturas elevadas. Em geral a transferência de calor e a homogeneidade da mistura aumentarão com a agitação, mas uma alta velocidade de agitação pode ocasionar a destruição dos cristais formados (CALLIAUW; GIBON; GREYT, 2007).

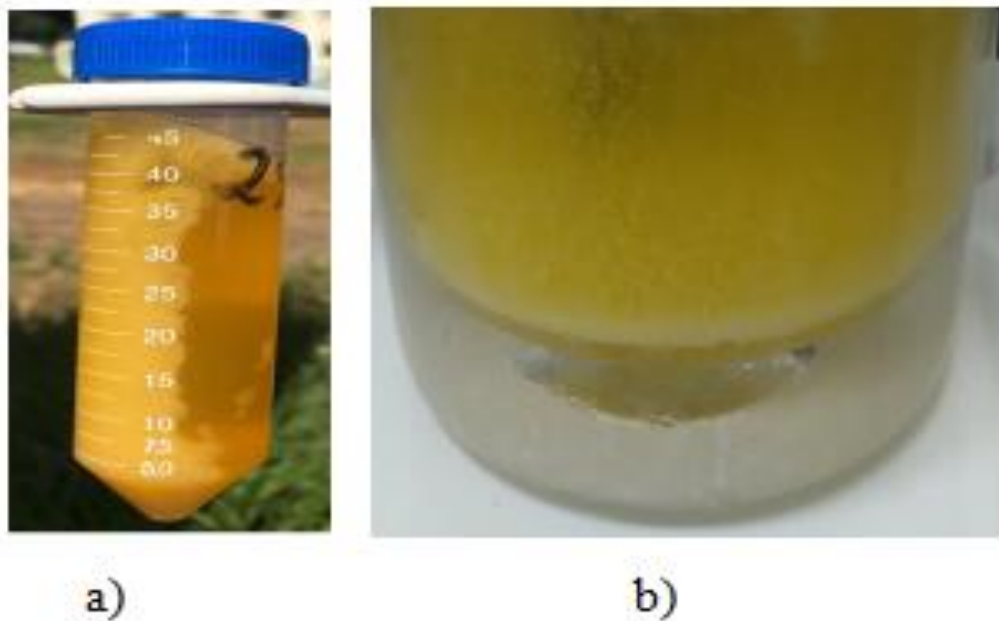
Tabela 1 - Rendimento das frações oleína e estearina obtidas em diferentes condições

Fracionamento	Condições do fracionamento		Rendimento oleína	Rendimento estearina (%)
	Temperatura (°C)	Tempo (horas)		
A seco	14,5	24	63,17	36,83
solvente / estático	6,5	7	71,82	28,18
solvente / agitação	6,5	5	70,76	29,24

Fonte: Do autor (2019).

No fracionamento a seco os cristais cresceram aglomerados na parede do recipiente (processo heterogêneo) diferente do fracionamento com solvente, em que os cristais cresceram dispersos no óleo (processo homogêneo), como ilustrado na Figura 6. Normalmente, o resfriamento lento em altas temperaturas resulta em cristais maiores, enquanto que o resfriamento rápido em baixas temperaturas forma cristais menores em maior quantidade (CHALEEPA; SZEPEŠ; ULRICH, 2010; RODRIGUES-RACT et al., 2010; SILVA; ESCOBEDO; GIOIELLI, 2008). No fracionamento com solvente há um meio com menor viscosidade devido à presença do solvente e há uma melhora na transferência de calor. Isso faz com que haja uma alta taxa de nucleação e um rápido crescimento de cristais facilitando a dispersão dos cristais no meio. Assim, com o uso de solventes, os cristais crescem de forma mais estável e rápida do que no processo a seco (ROSSELL, 1985).

Figura 6 - Fracionamento do óleo de jerivá (a) a seco (b) com solvente



Fonte: Do autor (2019).

### 4.3 Perfil de ácidos graxos

Os ácidos graxos constituem as unidades básicas dos lipídios e sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos e para a verificação do efeito de processamento. A distribuição dos ácidos graxos nos TAGs é aleatória, sendo que cada ácido graxo pode ser distribuído nas posições sn-1, sn-2 e sn-3 (RIBEIRO et al., 2009).

Foram identificados nove ácidos graxos no óleo de jervá e nas frações obtidas, que incluem sete ácidos graxos saturados, um ácido monoinsaturado e um ácido poli-insaturado (TABELA 2).

Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo e das frações obtidas pelo fracionamento a seco e com solvente

Ácidos graxos		OJ	E/so-a	E/sec	E/so-e	O/so-a	O/sec	O/so-e
<b>Caproíco</b>	<b>C6:0</b>	0,5	0,4	0,6	1,2	0,6	0,5	0,7
<b>Caprílico</b>	<b>C8:0</b>	9,1	8,3	9,3	9,8	9,7	9,1	9,3
<b>Capríco</b>	<b>C10:0</b>	7,0	6,6	7,2	6,6	7,0	7,0	7,3
<b>Laúrico</b>	<b>C12:0</b>	37,4	38,3	38,9	38,0	36,4	37,2	37,7
<b>Mirístico</b>	<b>C14:0</b>	10,0	10,5	10,2	9,4	9,4	9,8	9,5
<b>Palmítico</b>	<b>C16:0</b>	7,8	8,2	7,6	7,6	7,7	7,8	7,2
<b>Estearíco</b>	<b>C18:0</b>	1,6	1,9	1,7	2,9	2,2	1,7	2,1
<b>Oléico</b>	<b>C18:1</b>	21,3	20,5	19,8	20,0	21,5	21,5	20,4
<b>Linoléico</b>	<b>C18:2</b>	5,3	5,1	4,8	4,5	5,5	5,3	4,8
<b>ΣSaturados</b>		73,4	74,3	75,4	75,4	73,1	73,1	73,8
<b>ΣInsaturados</b>		26,6	25,7	24,6	24,6	26,9	26,9	26,2

OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019)

O óleo de jervá apresentou 73,4 % de ácidos graxos saturados e 26,6 % de ácidos graxos insaturados. Os principais ácidos graxos no óleo foram os ácidos láurico (37,4 %),

mirístico (10,0 %) e oleico (21,3 %) o que está de acordo com os relatados na literatura por Coimbra e Jorge (2011), Moreira et al. (2013) e Vallilo et al. (2001).

Em geral, houve alguma concentração de AG saturados na estearina, com conseqüente diminuição dos ácidos graxos insaturados. O oposto foi observado nas frações oleína. As variações individuais de cada AG foram diversificadas, não sendo observada tendência na concentração mais expressiva de algum AG em específico. As composições das oleínas foram mais similares ao óleo do que a das estearinas, o que pode indicar a presença de cristais nas oleínas devido a deficiências no processo de separação. Entretanto, deve-se considerar que a temperatura de fusão (ou cristalização) de um óleo ou gordura é dependente da configuração dos TAGs, e não simplesmente da composição em ácidos graxos. Marikkar et al. (2013) relataram variações pouco expressivas na composição em ácidos graxos de frações de óleo de coco, e Mo et al. (2016) nas frações de óleo de palma, mas ainda assim essas frações apresentaram características bem distintas quando à composição dos TAGs e às características térmicas. De fato, análise por calorimetria diferencial de varredura revelaram diferentes composições em TAGs com base nas faixas de fusão das frações e do óleo de amêndoa de jerivá, conforme relatado a seguir.

#### **4.4 Comportamento térmico**

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica usada em análises de comportamento térmico de óleos e gorduras. Os eventos térmicos que ocorrem são verificados pelas mudanças de entalpia e de transições de fases dos TAGs. Vários parâmetros podem ser calculados para descrever o comportamento térmico e avaliar as modificações que ocorreram, como a temperatura do pico de cristalização ( $T_{pc}$ ) e fusão ( $T_{pf}$ ), que correspondem ao efeito térmico máximo em que a maior proporção de TAGs cristalizaram ou fundiram; as temperaturas iniciais que correspondem ao ponto em que as espécies começam a se cristalizar ( $T_{onsetc}$ ) ou a se fundirem ( $T_{onsetf}$ ); as temperaturas finais de cristalização ou fusão ( $T_f$ ), que é o ponto onde a curva retorna à linha base após conclusão dos eventos; e a entalpia (J/g) de cristalização e fusão que se refere à quantidade de energia consumida por unidade de massa nesses eventos. A presença de diferentes TAGs pode ser indicada pela existência de mais de

um pico exotérmico ou endotérmico nas curvas de cristalização e fusão, respectivamente (RIBEIRO et al., 2009; TAN; CHE MAN, 2002).

#### 4.4.1 Termogramas de cristalização

As temperaturas iniciais de cristalização das estearinas foram superiores às das oleínas e as temperaturas finais das estearinas indicam que estas retomaram primeiramente à linha base após a cristalização do que as oleínas (TABELA 3). Então, as estearinas devem conter mais TAGs de maior ponto de fusão do que as oleínas.

A oleína obtida a seco (O/sec) iniciou a cristalização primeiro que o óleo, apresentando maior  $T_{onsetc}$ . Isso pode indicar que essa oleína ocluiu uma quantidade razoável de TAGs de maior ponto de fusão (fase cristalina) dentro da matriz líquida durante o processo de fracionamento. Segundo Kellens et al. (2007) a aglomeração de cristais na oleína pode causar um arraste de oleína para dentro dos cristais e diminuir a eficiência da separação.

Tabela 3 - Temperatura inicial de cristalização ( $T_{onsetc}$ ), temperatura do pico de cristalização ( $T_{pc}$ ), temperatura final de cristalização ( $T_{fc}$ ) para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e no fracionamento com solvente

Amostras	$T_{onsetc}$ (C°)	$T_{pc1}$ (°C)	$T_{pc2}$ (°C)	$T_{fc}$ (°C)
<b>OJ</b>	15,8	8,3	-	-0,6
<b>E/so-a</b>	18,0	15,6	6,7	2,9
<b>E/sec</b>	16,3	13,4	6,4	1,9
<b>E/so-e</b>	19,0	16,7	9,9	1,0
<b>O/so-a</b>	13,7	10,6	4,2	-0,6
<b>O/sec</b>	16,1	8,0	-	0,1
<b>O/so-e</b>	14,5	10,6	3,4	-2,1

OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

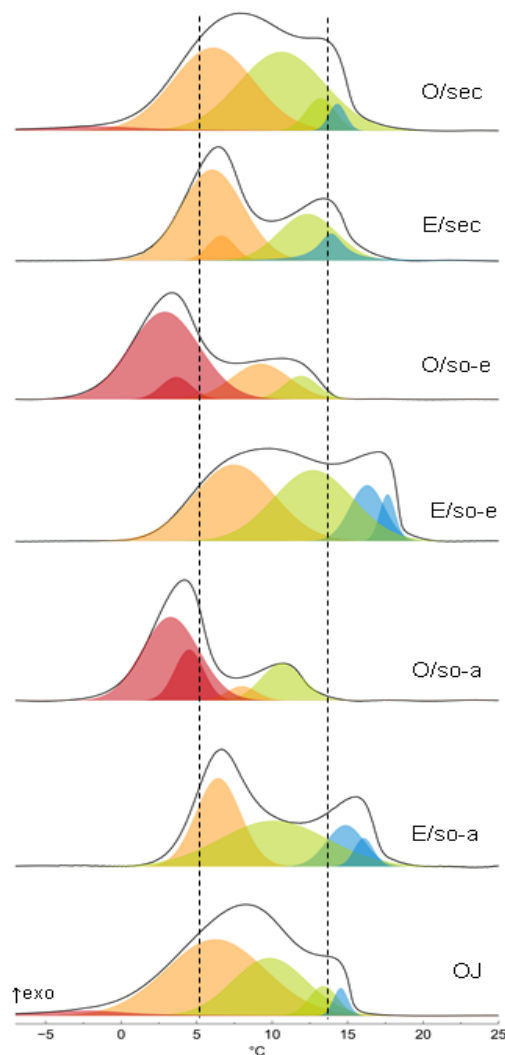
Fonte: Do autor (2019).

Analisando a Gráfico 1, verifica-se que as curvas de cristalização apresentaram perfis distintos em diferentes faixas de temperatura. Depois de deconvoluídas, as curvas revelaram alguns eventos associados à cristalização de diferentes TAGs. Para facilitar as discussões, os



termogramas foram divididos em três faixas de temperatura que foram associadas à eventos envolvendo TAGs de maior, médio e menor ponto de fusão. Em um primeiro evento, os TAGs de maior ponto fusão se cristalizam em temperaturas maiores que 15 °C (azul); em um segundo momento, os TAGs de médio ponto de fusão se cristalizam em temperaturas próximas 10 °C (verde e laranja); e em temperaturas menores que 5 °C (vermelho) cristalizaram os TAGs de menor ponto de fusão.

Gráfico 1 - Curvas de cristalização para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente



OJ: óleo da amêndoa de jerivá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 4 - Entalpia de cristalização em J/g e em porcentagem para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente

Amostras	Entalpia (J/g)			Entalpia (%)		
	Baixo PF	Médio PF	Alto PF	Baixo PF	Médio PF	Alto PF
<b>OJ</b>	0,5	9,5	0,8	4	88	8
<b>E/so-a</b>	0,0	4,2	0,6	0	81	19
<b>E/sec</b>	0,0	4,0	0,5	0	90	10
<b>E/so-e</b>	0,0	4,4	1,0	0	81	19
<b>O/so-a</b>	4,2	1,0	0,0	81	19	0
<b>O/sec</b>	0,3	7,5	0,2	4	93	3
<b>O/so-e</b>	5,5	2,3	0,0	70	30	0

OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático; PF: ponto de fusão.

Fonte: Do autor (2019).

Quando a temperatura do óleo é reduzida (da direita para a esquerda no Gráfico 1), o óleo cristaliza em três etapas distintas: um pico de cristalização pequeno que se inicia próximo a 15°C de entalpia igual a 0,8 J/g (8 % da entalpia total) associado a TAGs de maior ponto de fusão, o qual está sobreposto a picos de cristalização mais amplos de entalpia 9,5 J/g (88 % da entalpia total) associados a TAGs de médio ponto de fusão (TABELA 4). A sobreposição de picos ou o aparecimento de pico amplo é devido à cristalização de mais de uma estrutura de triacilglicerol na mesma faixa de temperatura devido à complexidade das estruturas desses compostos (TAN; CHE MAN, 2002).

A curva de cristalização da oleína do fracionamento a seco (O/sec) apresentou similaridade à curva do óleo, mas com diferenças em relação às entalpias em cada faixa de temperatura, isto é, com diminuição da área associada aos ácidos graxos de maior ponto de fusão (0,2 J/g, com 3 % de entalpia total) e aumento daquela associada aos ácidos de médio ponto de fusão (7,3 J/g, com 93 % de entalpia total) (TABELA 4).

Os picos de cristalização das oleínas do fracionamento com solvente (O/so-e e O/so-a) ocorreram em temperaturas mais baixas, com entalpia maiores 5,5 J/g (70 % da entalpia total) e 4,2 J/g (81 % da entalpia total) respectivamente, indicando predominância de TAGs de

menor ponto de fusão, além de diminuição da área associada aos triacilgliceróis de maior e médio ponto de fusão (TABELA 4).

As estearinas (E/so-e, E/sec e E/so-a) começaram a cristalizar em temperatura mais alta, com picos de entalpia maior 4,2 J/g (81 % de entalpia total), 4,0 J/g (90 % de entalpia total), 4,4 J/g (81 % de entalpia total) respectivamente, relacionados aos TAGs de médio ponto de fusão, com diminuição da área associação aos TAGs de menor ponto de fusão (TABELA 4).

Portanto, mesmo com a semelhança na composição dos ácidos graxos (TABELA 2), foram observadas diferenças nos termogramas entre o óleo e as frações, reforçando a hipótese de que as características de fusão e cristalização não dependem apenas da composição em ácidos graxos, mas também da disposição desses ácidos graxos no TAG, como também observado para frações obtidas no fracionamento com solvente de óleo de coco (SONWAI et al., 2017).

#### **4.4.2 Termogramas de fusão**

No óleo, o processo de fusão se iniciou em 17,2 °C ( $T_{onset}$ ) e continuou até 36,0 °C ( $T_f$ ), apresentando apenas um pico principal endotérmico em 30,9 °C. O perfil da curva de fusão das frações foi parecido com o do óleo, mas com diferenças com relação às temperaturas de início, final e a temperatura do pico de fusão (TABELA 5).

A temperatura final de fusão ( $T_{ff}$ ) das estearinas E/s (36,6 °C), E/e (37,6 °C) e E/a (37,4 °C) foram maiores do que aquelas das oleínas O/s (35,2 °C) O/e (35,4 °C) e O/a (35,0 °C) indicando que as oleínas devem ter uma maior proporção de triacilgliceróis de menor ponto de fusão em relação às estearinas.

Tabela 5 - Temperatura inicial de fusão ( $T_{onsetf}$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_{pf}$ ), temperatura final de fusão ( $T_{ff}$ ) para o óleo e as frações obtidas fracionamento a seco e com solvente

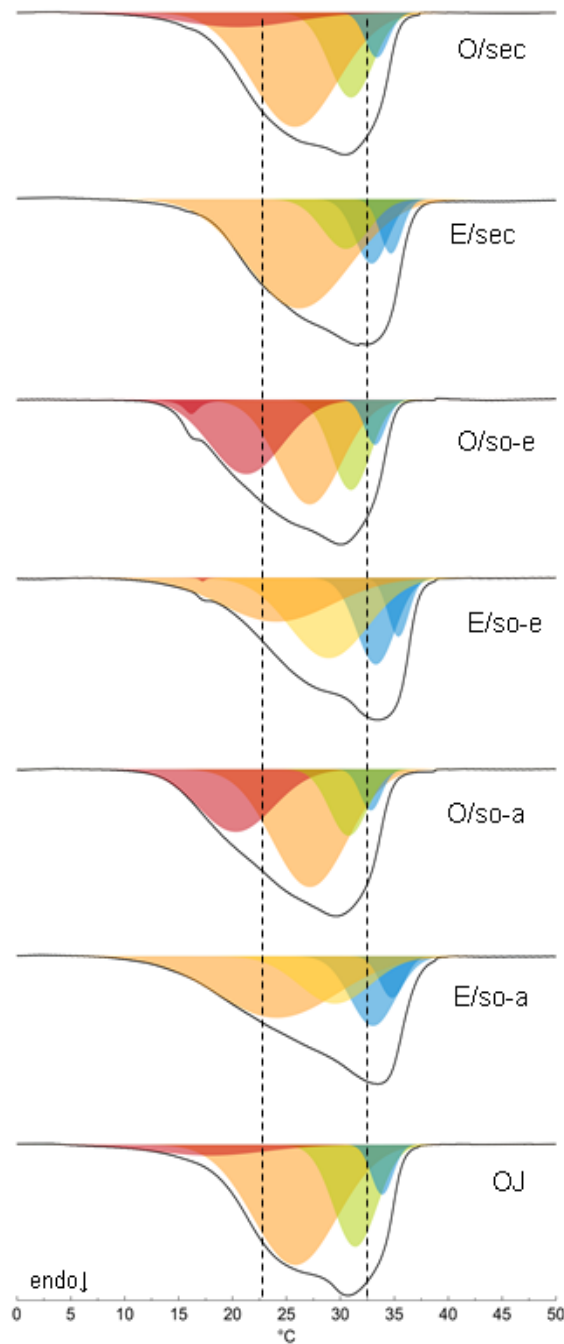
<b>Amostras</b>	<b><math>T_{onsetf}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{pf}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{ff}</math> (°C)</b>
<b>OJ</b>	17,2	30,9	36,0
<b>E/so-a</b>	12,7	33,4	37,4
<b>E/sec</b>	16,4	31,9	36,6
<b>E/so-e</b>	17,5	33,4	37,6
<b>O/so-a</b>	13,2	29,7	35,0
<b>O/sec</b>	16,7	30,3	35,2
<b>O/so-e</b>	13,7	30,1	35,4

OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

Depois de deconvoluídas, as curvas de fusão (GRÁFICO 2) também apresentaram eventos distintos que foram agrupados em três faixas de temperaturas e associados a triacilgliceróis com diferentes pontos de fusão. Em uma primeira faixa de temperatura, triacilgliceróis de menor ponto fusão fundiram em menores temperaturas, próximo a 20 °C (vermelho), predominantemente nas oleínas. Em uma segunda faixa triacilgliceróis de médio ponto de fusão fundiram em temperaturas próximas 25 °C (verde e laranja). E em outra faixa de temperatura maior que 30 °C (azul) fundiram triacilgliceróis de maior ponto de fusão, com maior predominância nas estearinas.

Gráfico 2 - Curvas de fusão para o fracionamento a seco e com solvente



OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 6 - Entalpia de fusão em J/g e em porcentagem para o óleo e as frações obtidas no fracionamento a seco e com solvente

Amostras	Entalpia (J/g)			Entalpia (%)		
	Baixo PF	Médio PF	Alto PF	Baixo PF	Médio PF	Alto PF
<b>OJ</b>	0,5	6,4	0,5	7	86	6
<b>E/so-a</b>	0,0	4,9	1,9	0	72	28
<b>E/sec</b>	0,0	5,5	1,4	0	80	20
<b>E/so-e</b>	0,0	5,1	2,1	0	71	29
<b>O/so-a</b>	2,0	4,8	0,4	28	67	5
<b>O/sec</b>	0,8	6,5	0,5	10	83	6
<b>O/so-e</b>	2,5	4,4	0,4	34	60	6

OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático, PF: ponto de fusão.

Fonte: Do autor (2019).

Todas as oleínas tiveram suas curvas deslocadas para temperaturas mais baixas em relação ao óleo (GRÁFICO 2), enquanto que as estearinas tiveram suas curvas deslocadas para as temperaturas mais elevadas. Essas mudanças são atribuídas a alterações na composição dos triacilgliceróis, sendo que triacilgliceróis de maior ponto de fusão estão presentes em maiores quantidades nas estearinas (E/so-a, E/sec e E/so-e) apresentando entalpias de 1,9 J/g (28% de entalpia total), 1,4 J/g (20% de entalpia total) e 2,1 J/g (29% de entalpia total), o que aumenta o ponto de fusão dessas. Já as oleínas obtidas com solvente (O/so-a e O/so-e) tiveram maiores proporções de triacilgliceróis de menor ponto de fusão com entalpias de 2,0 J/g (28% de entalpia total) e 2,5 J/g (34% de entalpia total) respectivamente (TABELA 6).

Mesmo com a similaridade da curva de fusão da oleína do fracionamento a seco (O/sec) com o óleo teve diferenças em relação às entalpias em cada faixa de temperatura, com aumento daquela associada aos ácidos de menor ponto de fusão (área vermelha) com entalpia de 0,8 J/g (10% de entalpia total) (TABELA 6).

A presença de apenas uma transição endotérmica encontrada pode ser característica da constituição do óleo de jervá, o qual deve apresentar triacilgliceróis mais semelhantes quando

comparados a outros óleos, como o de palma, que apresenta termogramas de fusão com um maior número de eventos endotérmicos (TAN; CHE MAN, 2002; ZALIHA et al., 2004).

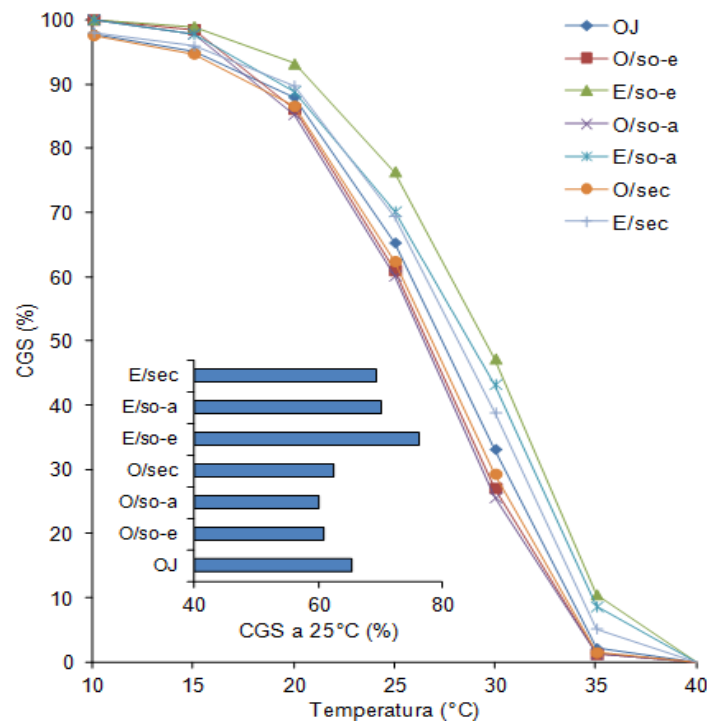
Não há nenhum relato que forneça as alterações composicionais detalhadas das frações de óleo de jervá. No entanto, mudanças no comportamento térmico semelhantes foram relatadas no fracionamento com solvente de gorduras vegetais por Yantya, Marikkar e Shuhaimia (2013).

#### **4.5 Conteúdo de gordura sólida**

O conteúdo de gordura sólida (CGS) é expresso pela porcentagem de triacilgliceróis sólidos em uma dada temperatura, podendo ser apresentado em curvas com medidas em diferentes temperaturas. A complexidade da curva irá depender da variedade de triacilgliceróis presentes no óleo ou gordura (RODRIGUES-RACT et al., 2010; MEMOM, 1996).

As curvas de CGS (GRÁFICO 3) mostram uma redução relevante do conteúdo de gordura sólida com o aumento da temperatura, especialmente entre 25 e 35 °C, que é a faixa de temperatura de fusão dos principais triacilgliceróis das amostras. As curvas das oleínas mostraram um CGS praticamente nulo a 35 °C, enquanto que o CGS das estearinas ainda era de cerca de 10 %. Em praticamente toda a faixa de temperatura, as oleínas tiveram CGS inferior ao óleo, enquanto que as estearinas tiveram maior CGS, o que poderia ser esperado considerando as porcentagens de entalpia associadas aos triacilgliceróis de menor, médio e maior ponto de fusão apresentadas anteriormente (TABELA 6). Isso pode ser verificado ainda com mais clareza na temperatura ambiente de 25 °C (Gráfico de barras, FIGURA 9), com destaque para a estearina do fracionamento com solvente sem agitação (E/so-e). A curva dessa estearina apresentou CGS acima dos demais produtos em toda a faixa de temperatura, corroborando as porcentagens de entalpia associadas a um maior conteúdo de triacilgliceróis de maior ponto de fusão e um menor conteúdo de triacilgliceróis de menor ponto de fusão (TABELA 6).

Gráfico 3 - Conteúdo de Gordura Sólida de fusão para o fracionamento a seco e com solvente



OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

O aumento e a diminuição do CGS nas frações estearina e oleína, respectivamente, comparada ao óleo é o que se espera após a cristalização fracionada, como relatado para o fracionamento a seco de óleo de palma (ZALIHA et al., 2004), em que o CGS das estearinas foram todos superiores aos do óleo com total fusão acima de 45 °C e o CGS das oleínas inferiores ao do óleo com total fusão a 20 °C. Isso ocorre porque a fração oleína geralmente contém um teor mais alto de triacilgliceróis de menor ponto de fusão do que o óleo e a fração estearina.

O perfil de CGS não é dependente apenas do nível de saturação ou insaturação dos ácidos graxos. Bootello et al. (2016) estudaram o comportamento térmico de óleos vegetais com a mudança de posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis e observaram que o teor de sólidos tende a aumentar quando os ácidos graxos saturados são mais simetricamente distribuídos entre as posições externas do triacilglicerol e concluíram que as propriedades



físicas dos óleos estudados dependem claramente da distribuição de ácidos graxos nos triacilgliceróis, além da própria composição dos ácidos graxos.

As curvas de CGS das frações obtidas neste trabalho revelam que as estearinas e as oleínas apresentam perfis distintos, possibilitando obter frações que cubram faixas variadas de gordura sólida em função da temperatura. Com o aumento do conteúdo de gordura sólida, o lipídio tende a ter uma textura mais firme, o que é pertinente a algumas aplicações na formulação de alimentos, principalmente com um maior conteúdo próximo a 25 °C, o que contribui para que a fração tenha uma maior resistência à fusão em condições ambiente quando comparadas com o óleo não fracionado (SONWAI et al., 2017).

#### 4.6 Diagrama de fases

Um diagrama de fases experimental (GRÁFICO 4) foi obtido para o óleo de amêndoa de jervá e suas frações, onde três fases foram identificadas de acordo com a aparência visual das amostras: sólido, líquido espesso e líquido.

Gráfico 4 - Diagrama de fases



OJ: óleo da amêndoa de jervá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

O diagrama de fases mostra que as estearinas permaneceram sólidas até temperaturas mais elevadas (16 e 18 °C) quando comparadas às oleínas (13 a 15 °C). Este comportamento novamente corrobora a distribuição dos triacilgliceróis de menor e maior ponto de fusão nas frações, como amplamente discutido nas caracterizações por DSC.

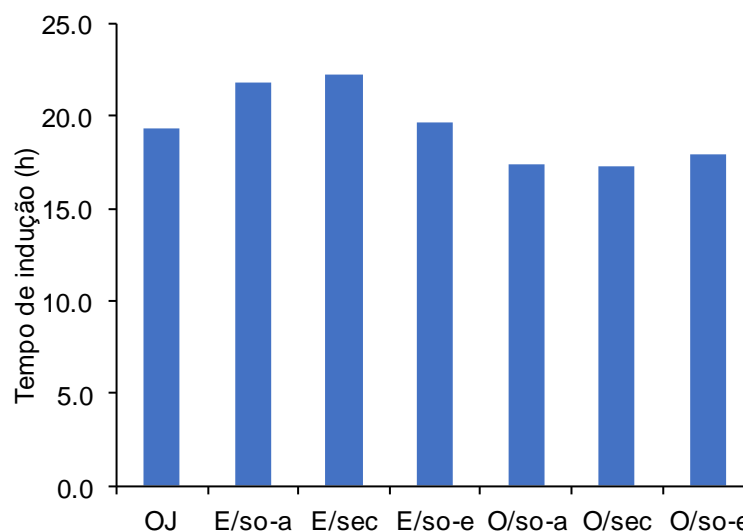
A oleína obtida do fracionamento na BOD (O/sec) apresentou comportamento semelhante ao óleo, o que está de acordo com os perfis térmicos de cristalização e fusão obtidos por DSC (GRÁFICOS 1 e 2), reforçando que pode ter havido a presença de cristais na fase líquida nesse processo. Já o fracionamento com solvente permitiu um crescimento mais eficiente dos cristais, os quais se tornaram mais firmes e com menor oclusão de fase líquida ao final do fracionamento, possibilitando uma filtração mais efetiva e frações de composição mais distinta.

A oleína e a estearina do fracionamento com solvente sem agitação (O/so-e e E/so-e) foram as que mais se diferiram do óleo no diagrama de fases, estando a oleína visualmente solidificada até 14 °C e a estearina até 18 °C.

#### **4.7 Estabilidade oxidativa**

A oxidação lipídica ocorre em dois estágios. No primeiro, são formados peróxidos e hidroperóxidos a partir de ácidos graxos insaturados. No segundo, esses produtos se decompõem para dar origem a compostos de menor massa molecular, em geral voláteis, tais como ácidos carboxílicos e aldeídos, os quais são responsáveis por aromas desagradáveis conhecidos como ranço. Testes acelerados de oxidação são amplamente usados para avaliar a estabilidade oxidativa de um lipídio. Entre os mais usados, um método baseado na medida da condutividade elétrica de um volume de água que recolhe os vapores formados na oxidação acelerada da amostra com aquecimento e fluxo de ar resulta no índice de estabilidade oxidativa ou tempo de indução, dado em horas. Esse tempo se refere ao período necessário para a oxidação forçada da amostra atingir o segundo estágio (KIM et al., 2018). O tempo de indução do óleo de amêndoa de jerivá e das frações estão expressos no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Tempo de indução do óleo e das frações obtidas pelo fracionamento a seco e com solvente



OJ: óleo da amêndoa de jerivá; E/so-a: estearina do fracionamento com solvente com agitação; E/sec: estearina do fracionamento a seco; E/so-e: estearina do fracionamento com solvente estático; O/so-a: oleína do fracionamento com solvente com agitação; O/sec: oleína do fracionamento a seco; O/so-e: oleína do fracionamento com solvente estático.

Fonte: Do autor (2019).

O óleo apresentou um tempo de indução de 19,4 horas, resultado semelhante para o óleo relatado por Moreira et al. (2013). As estearinas tiveram tempo de indução um pouco maior que o óleo (E/so-a = 21.9 h, E/sec = 22.2 h, E/so-e = 19.6h), enquanto que as oleínas tiveram estabilidades oxidativas ligeiramente menores (O/so-a = 17.4 h, O/sec = 17.3 h, O/so-e 17.9 h).

Em geral, a estabilidade oxidativa de um óleo está relacionada com sua composição de ácidos graxos e TAG, bem como pela presença de constituintes com propriedades antioxidantes. Apesar da semelhança no perfil de ácidos graxos (TABELA 2) das frações, foi possível encontrar diferenças nos seus tempos de indução. Todas as estearinas (ligeiramente mais saturadas) apresentaram maiores estabilidades oxidativas que as oleínas (ligeiramente mais insaturadas). No fracionamento a seco de óleo de chia foi relatado que aproximadamente 70 % da estabilidade oxidativa depende do perfil de ácidos graxos e 30 % depende de substâncias antioxidantes e de compostos voláteis (ULLAH et al., 2016).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho a cristalização fracionada foi aplicada ao óleo de jervá obtendo diferentes frações. Dependendo da temperatura de cristalização, duração e uso ou não de solvente, essas frações apresentaram composições diversificadas em relação aos ácidos graxos e ao comportamento térmico. As oleínas apresentaram menores temperaturas fusão (O/so-a 29,7 °C; O/sec 30,3 °C e O/so-e 30,1 °C) e menores CGS e enquanto que as frações estearinas apresentam maiores CGS e maior temperatura de fusão E/so-a (33,4 °C), E-sec (31,9 °C) e E/so-e (33,4 °C). O elevado CGS nas estearinas em altas temperaturas (25 e 30°C) dá uma maior resistência à fusão a estas frações. Em geral, as estearinas foram mais resistentes à oxidação que o óleo não fracionado com tempos de indução de E/so-a (22,7 horas), E/sec (23,5 horas) e E/so-e (17,9 horas), comparadas ao tempo de indução de 19,8 horas para o óleo de jervá. Já as oleínas apresentaram comportamento oposto com tempos de indução de O/so-a 17,4 horas), O/sec (17,3 horas) e O/so-e (16,2 horas). Portanto o fracionamento do óleo de amêndoa de jervá pode ser utilizado para produzir frações com características especiais requeridas para aplicações alimentares específicas, sendo que nos fracionamentos com solvente foi possível obter frações mais distintas que no fracionamento a seco.

## REFERÊNCIAS

ALBERDI-CEDEÑO, J. et al. A new methodology capable of characterizing most volatile and less volatile minor edible oils components in a single chromatographic run without solvents or reagents. Detection of new components. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1135-114, 2017.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS.

AZEVEDO, A. B. A. **Extração e fracionamento da gordura de cupuaçu das sementes com fluidos supercríticos**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2001.

BEGNINI, R. M.; SILVA, F. R. da; CASTELLANI, T. T. Fenologia reprodutiva de *Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassman (Arecaceae) em Floresta Atlântica no sul do Brasil. **Biotemas**, v. 26, n. 4, p. 53-60, 2013.

BOOTELLO, M. A. et al. Dry Fractionation and Crystallization Kinetics of High-Oleic High-Stearic Sunflower Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 10, p. 1511-1519, 2011.

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

BOOTELLO, M. A. et al. Effect of the distribution of saturated fatty acids in the melting and crystallization profiles of high-oleic high-stearic oils. **Grasas Y Aceites**, v. 67, n. 3, e. 149, p. 1-7, 2016.

CALLIAUW, G. H.; GIBON, V.; GREYT, W. F. J. de. Principles of palm olein fractionation: a bit of science behind the technology. **Lipid Technology**, v. 19, n. 7, p. 152-155, 2007.

CHALEEPA, K.; SZEPES, A.; ULRICH, J. Effect of additives on isothermal crystallization kinetics and physical characteristics of coconut oil. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 163, p. 390–396, 2010.

CHALEEPA, K.; ULRICH, J. Emulsion Fractionation of Coconut Oil: A New Fractionation Technology. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, p. 557–562, 2011.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the Pulp and Kernel Oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 8, p. C1156-C1161, 2011.

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

DEFFENSE, E. Fractionation of palm oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 62, n. 2, p. 376-385, 1985.

DE MARTINS, V. C. et al. The chemical characterization of Jerivá (*Syagrus romanzoffiana* Cham.) fruit pulp. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2422-2437, 2015.

DOLLAH, S. et al. Enzymatic interesterification on the physicochemical properties of Moringa oleifera seed oil blended with palm olein and virgin coconut oil. **Grasas Y Aceites**, v. 66, n. 2, p. 1-10, 2015.

FALASCA, S. L.; MIRANDA DEL FRESNO, C.; ULBERICH, A. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14843-14848, 2012.

FARIAS, E. S. et al. Perfil dos ácidos graxos do óleo da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aublet) de Roraima por cromatografia gasosa (CG). 52º Congresso Brasileiro de Química. Química e inovação: caminho para a sustentabilidade. Recife. 2012

GANDRA, K. M. **Formulação de gorduras zero trans para recheio de biscoitos utilizando redes neurais**. 2011. 178 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2011.

GOUDEL, F. et al. Fruit biometry and seed germination of *Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassm. **Acta Botanica Brasilica**, v. 27, n.1, p. 147-154, 2013.

GRALL, D. S.; HARTEL, R. W. Kinetics of butterfat crystallization. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n. 8, p. 741–747, 1992.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-reitora de Graduação. 2009. 165 p.

KELLENS, M.; Gibon, V.; Hendrix, M.; De Greyt, W. Palm oil fractionation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 336–349, 2007.

KIM, Da-So, et al. Chemical Characterization and Oxidative Stability of Medium- and Long-Chain Fatty Acid Profiles in Tree-Borne Seed Oils. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, Article ID 2178684, p. 1-9, 2018.

LESCANO, C. H. et al. Nutritional and chemical characterizations of fruits obtained from *Syagrus romanzoffiana*, *Attalea dubia*, *Attalea phalerata* and *mauritia flexuosa*, **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 2, p. 1284-1294, 2018.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.

LORENZI, H. et al. **Flora brasileira Lorenzi: Arecaceae (palmeiras)**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2010. 368 p.

MARIKKAR, J. M. N.; SARAF, D.; DZULKIFL, M. H. Effect of Fractional Crystallization on Composition and Thermal Behavior of Coconut Oil. **International Journal of Food Properties**, v. 16, n. 6, p. 1284-1292, 2013.

MÁRQUEZ, A. L.; PÉREZ, M. P.; WAGNER, J. R. Solid Fat Content Estimation by Differential Scanning Calorimetry: Prior Treatment and Proposed Correction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p.467–473, 2013.

MEMOM, K. P. **Solid Fat Index Determination by Fourier Transform (FTIR) Spectroscopy**. Dissertação (Mestrado em Ciência). Department of Food Science McGill University, Montreal, 1996.

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

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

NUNES, C. A. **Tecnologia de óleos e gorduras para engenharia de alimentos**. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 69 p.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n.1, p. 47-62, 2013.

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

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p. 60-67, 2007.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Instrumental Methods for the Evaluation of Interesterified Fats. **Food Analytical Methods**, v. 2, n. 4, p. 282-302, 2009.

- ROCHA, J. C. B. et al. Thermal and rheological properties of ornanogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. **Food Research International**, v. 50, p. 318-323, 2013.
- RODRIGUES-RACT, J. N. et al. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de girassol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 258-267, 2010.
- ROSSELL, J. B. Fractionation of lauric oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 385-390, 1985.
- SANTOS, M. F. G. et al. Quality Characteristis of Fruits and Oils of Palms Native to the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 39, p. 1-6, 2017.
- SILVA, R. C. da; ESCOBEDO, J. P.; GIOIELLI, L. A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e óleo de soja. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 330-335, 2008.
- SILVA, T. L. T. da et al. Sensory and Technological Evaluation of Margarines With Reduced Saturated Fatty Acid Contents Using Oleogel Technology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 6, p. 673-685, 2018.
- SONWAI, S. et al. Characterization of Coconut Oil Fractions Obtained from Solvent Fractionation Using Acetone. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 9, p. 951-961, 2017.
- TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v. 76, n. 1, p. 89-102, 2002.
- TORRES, I.C. Estudo sobre propagação por semente com jerivá (*Syagrus romanzoffiana* (Cham.) Glassm.). **Ensaio de Aferição de Metodologia de Análise entre Laboratórios de Sementes da Rede Semente Sul**. Florianópolis, 2002. 23p.
- ULLAH, R. et al. Fractionation of Chia Oil for Enrichment of Omega 3 and 6 Fatty Acids and Oxidative Stability of Fractions. **Food Science Biotechnoly**, v. 25, n. 1, p. 41-47, 2016.
- VALLILO, M. I. et al. Composição química e o perfil de ácidos graxos das sementes de quatro espécies de palmeiras cultivadas no estado de São Paulo. **Revista do Instituto Florestal**, v. 13, n. 2, p. 147-154, 2001.
- YANTYA, N. A. M.; MARIKKAR, J. M. N.; SHUHAIMIA, M. Effect of fractional crystallization on the composition and thermal properties of engkabang (*Shorea macrophylla*) seed fat and cocoa butter. **Grasas y Aceites**, v. 64, n.5, p. 546-553, 2013.



ZALIHA, O. et al. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemisgry**, v. 86, p. 245-250, 2004.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1.ed. eletrônica. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.