

# ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO VEGETAL DE PALMA

## KINETICS STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF PALM VEGETABLE OIL

**Carolina Gonçalves Garcia<sup>1</sup>; Pedro Prates Valério<sup>2</sup>**

1 Graduada em Engenharia Química. Centro Universitário UNA, 2017. Belo Horizonte, MG. [carolina.g.garcia@hotmail.com](mailto:carolina.g.garcia@hotmail.com).

2 Doutor em Engenharia Química UFMG, 2017. Professor do Centro Universitário UNA. Belo Horizonte, MG. [pedro.valerio@prof.una.br](mailto:pedro.valerio@prof.una.br).

Recebido em: 04/04/2017 - Aprovado em: 02/10/2017 - Disponibilizado em: 30/11/2017

**RESUMO:** A palmeira *Elaeis guineensis* se destaca mundialmente, nos contextos econômicos e industriais. O óleo extraído da palma apresenta teores elevados de compostos nutracêuticos, dentre os quais carotenoides ( $1300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Seu processamento térmico contribui com reações de degradação e isomerização destes compostos, influenciando produtos finais. O presente estudo considera a cinética de degradação térmica ( $T = 403,15\text{K}$  a  $423,15\text{K}$ ) de carotenoides, presentes em óleo de palma. Em monitoramento, realizam-se análises laboratoriais baseadas em espectrofotometria. Em contextos industriais, resultados sugerem maior retenção do composto estudado quando o processamento é conduzido a temperaturas preferencialmente reduzidas, respeitando uma cinética de degradação de primeira ordem. Assumiu-se que as constantes de velocidade ( $k$ ) estimadas variaram com a temperatura absoluta ( $K$ ), de acordo com a Lei de Arrhenius. A energia de ativação para a degradação térmica dos carotenoides no óleo estudado foi estimada como sendo igual a  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Palavras-chaves:** Cinética. Processamento Térmico. Carotenoides. Óleo de Palma

**ABSTRACT:** The *Elaeis guineensis* palm stands out globally, in economic and industrial contexts. The oil extracted from the palm has high levels of nutraceutical compounds, among them carotenoids ( $1300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Its thermal processing contributes to reactions of degradation and isomerization of these compounds, influencing final products. The present study considers the thermal degradation kinetics ( $T = 403,15\text{K}$  to  $423,15\text{K}$ ) of carotenoids present in palm oil. Under monitoring, laboratory tests are performed based on spectrophotometry. In industrial contexts, results suggest higher retention of the studied compound when the processing is conducted at preferentially reduced temperatures, respecting first order degradation kinetics. It was assumed that the estimated rate constants ( $k$ ) varied with the absolute temperature ( $K$ ), according to the Arrhenius Law. The activation energy for the thermal degradation of the carotenoids in the studied oil was estimated to be equal to  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**KEYWORDS:** Kinetics. Thermal Processing. Carotenoids. Palm oil.

## 1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais se fazem relevantes na formulação e preparação de vários tipos de alimentos, atribuindo características sensoriais e tecnológicas distintas. Além disso, constituindo fontes concentradas de energia do gênero alimentício, são componentes nutricionais da dieta humana, fornecendo ácidos

graxos essenciais, energia e vitaminas lipossolúveis, além de ampla variedade de componentes minoritários, dentre os quais os carotenoides (O'BRIEN, 2004; HOFFMANN, 1989).

Como biomoléculas lipídicas, os óleos vegetais possuem elevada solubilidade em solventes orgânicos, com baixa solubilidade em água. São

formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre ácidos graxos e glicerol – álcool original. De forma geral, à temperatura ambiente, os triacilgliceróis denominam-se óleos, quando se encontram sob a forma líquida. Quando se encontram sob a forma sólida, são denominados gorduras (APOLINARIO *et al.*, 2011)

No contexto de fontes naturais de óleos vegetais, a palmeira *Elaeis guineensis* ocupa posição de destaque mundial, com produção próxima a 62,35 milhões de toneladas (safra de 2014/2015). Com uma produtividade média igual a 5 toneladas por hectare, a palma supera inúmeras oleaginosas cultivadas de forma intensiva (SHEIL *et al.*, 2009; SANTOS, 2008). Enfatizando sua produtividade em óleo, por área cultivada, esta se faz, em média, dez vezes mais elevada do que culturas como a soja (BASIRON, 2005). A palmicultura é caracterizada como uma atividade que possui diversos benefícios socioambientais, como a promoção da geração de emprego e renda; melhoria na renda dos trabalhadores e, conseqüentemente na sua qualidade de vida; aceleração do comércio local; redução do êxodo rural, com a fixação do homem no campo, com disponibilidade de emprego. Aproximadamente cinco milhões de famílias brasileiras exercem atividades profissionais relacionadas à cultura, incluindo as que se atrelam às indústrias químicas (HOMMA *et al.* 2000; LEVERMANN; SOUZA, 2014; BRITO, 2014). Sob a ótica do processamento de óleos vegetais, incluindo o intuito alimentício, determinados óleos brutos são submetidos a processos que envolvem temperatura. Os refinamentos químicos ou físicos de óleos vegetais exemplificam objetivos que, especificamente, tangem remoção de impurezas e compostos indesejáveis – preservam-se triacilgliceróis e determinados compostos minoritários (KELLENS; GRETY *apud* O'BRIEN; FARR, 2000).

Nesse mesmo sentido, a exposição de óleos vegetais a temperaturas elevadas, por períodos de tempo prolongados, tende a contribuir com oxidação e hidrólise de triglicerídeos, comprometendo propriedades nutricionais. Compostos, tais como ácidos graxos (linoléicos, palmítico, oléico), carotenoides e tocóis, entre outros antioxidantes, se degradam potencialmente, contextualizando transformações químicas e físicas. O processo de aquecimento deteriora óleos, provocando aumento de dienos e trienos conjugados de ligações insaturadas, aumentando índices de ácido tiobarbitúrico, peróxidos iodo e de refração, além de exercer influência sobre a viscosidade de moléculas de triacilglicerol (COSTA NETO; FREITAS, 1996).

A partir da extração do fruto da palmeira oleaginosa (*Elaeis guineensis*), obtém-se o óleo de palma. No Brasil, o óleo da palma é conhecido, em sua forma bruta, como azeite de dendê (BASIRON, 2005). Esse mesmo óleo bruto, e sua fração oléina, apresentam composição diferenciada quando comparados a outros óleos vegetais, contendo proporções praticamente iguais de ácidos graxos saturados e insaturados. Destaca-se o teor elevado de ácido palmítico (C<sub>16</sub>), que por ser saturado confere estabilidade térmica e oxidativa. Ainda, ressalta-se teor reduzido de ácido linoléico (C<sub>18:2</sub>) e ácido linolênico (C<sub>18:3</sub>), ambos relativamente sensíveis à oxidação (MALACRIDA; JORGE, 2003; CODEX, 2011; KHAN *et al.*, 2011).

O óleo de palma é uma das mais ricas fontes naturais de carotenoides (500 – 1500 ppm). Tais carotenoides são pigmentos sintetizados por bactérias, algas e plantas fotossintetizantes, sendo responsáveis pela coloração vermelho-alaranjadas característica do óleo em questão. Os carotenoides, em função de suas ações químicas (antioxidantes) e propriedades de preservação, contribuem para a estabilidade dos óleos que os contêm. Tais compostos bioativos possuem atividade pró-vitáminica A e se fazem amplamente estudados em contextos que também envolvem a

indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, entre outras – consideram-se aspectos, dentre os quais: retenção, estabilidade e alterações no processamento e estocagem; propriedades físico-químicas; implicações na saúde humana; biodisponibilidade e relação entre função biológica e estrutural (COPPER, 2004; KRINSKY; JOHNSON, 2005; VALÉRIO; CREN, 2017; TRENTINI *et al.*, 2017). Os carotenoides apresentam, entre suas propriedades, a capacidade de sequestrar espécies reativas de oxigênio, atuando como antioxidantes, inclusive nos próprios alimentos, protegendo as células contra danos oxidativos. É sabido que, ao longo do processamento térmico de matérias-primas contendo teores dos compostos em questão, alterações, tais quais degradações e isomerizações, tendem a ocorrer influenciando a perda de suas propriedades (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Diante disso, ressaltando a importância econômica e industrial dos óleos vegetais extraídos da palma, enquanto matéria-prima para processamento verifica-se ser essencial a exploração de temas que envolvam estudos cinéticos e degradações térmicas de compostos alvo, nele presentes. Nesse sentido, estudos que descrevem a cinética da degradação de carotenoides em produtos vegetais, além de limitados, geram informação de extrema utilidade que possibilitam prever alterações nutricionais e a retenção de carotenoides em óleos processados, preservando suas características nutracêuticas e essenciais ao longo do processamento (ACHIR *et al.*, 2010; LEMMENS *et al.*, 2010; ZEB; MURCOVIC, 2011). Ainda, particularmente, no contexto de engenharia, cinéticas reacionais se tornam relevantes, em larga escala, no projeto de equipamentos nos quais reações serão conduzidas (LEVENSPIEL, 2000).

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de degradação térmica de

carotenoides, em óleo vegetal de palma, determinando os parâmetros cinéticos relacionados à degradação destes compostos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ÓLEO DE PALMA

No contexto comercial e mundial de óleos, a Palmeira *Elaeis guineensis* se posiciona com destaque entre as principais fontes de óleos comestíveis. Particularmente, na safra 2015/2016, a produção mundial de óleo de palma superou 62 milhões de toneladas métricas. Nesse mesmo cenário, em razão do crescimento populacional, observa-se a manutenção de incrementos na demanda e consumo de óleos vegetais (USDA, 2016).

No que se refere ao cultivo intensivo, o óleo de palma apresenta elevada produtividade (cinco toneladas de óleo por hectare), quando comparado a culturas como a soja (0,5 toneladas de óleo por hectare). Também, apresenta menores custos de produção, em comparação com canola ou girassol, também utilizando quantidades mais reduzidas de fertilizantes e pesticidas, por tonelada cultivada. Na indústria alimentícia, o óleo de palma e palmiste estão presentes em produtos como margarinas, biscoitos, tortas e sorvetes. De forma geral, na indústria química, também são aplicados, como ingredientes, na formulação de materiais para higiene e limpeza, dentre os quais sabões, detergentes e cosméticos, além de lubrificantes, óleos, glicerina, ácidos e bicombustíveis (LEVERMANN; SOUZA, 2014).

O dedeneiro, ou palma do dendê, apesar de sua origem africana, é uma palmeira que se desenvolve em regiões tropicais, com clima úmido e quente, justificando plantações em países com clima tropical (SAMBANTHAMURTHI; SUDRAM, 2000; BRASIL, 2006). Seus frutos são pequenas nozes (Figura 1), alongadas e angulosas, e possuem polpa (mesocarpo) fibrosa, envolvendo o endocarpo. A coloração do

mesocarpo varia do amarelo ao vermelho-alaranjado, em função dos carotenoides presentes (QUIJANO, 1997).

Figura 1 - Fruto da palma



Fonte - ANGARITA (2008).

Do fruto, são extraídos dois tipos de óleo – do mesocarpo se extrai o azeite de dendê ou óleo de palma bruto; do endocarpo se extrai o óleo de palmiste. O rendimento, em óleo, dos cachos representa 22% para polpa bruta e 2% para palmiste (QUIJANO, 1997).

Os constituintes majoritários do óleo de palma são os triacilgliceróis (95%), compostos por cerca de 40,4% a 56,9% de ácidos graxos saturados e 43,0% a 62,5% de ácidos graxos insaturados, todos em sua configuração *cis* (SUNDRAM; SAMBANTHAMURTHI; TAN, 2003; GEE, 2007). Entre os principais ácidos graxos presentes na composição do óleo em questão estão o oléico (36,0 a 47,0%), o palmítico (35,0 a 47,0%) e o linoléico (6,5 a 15,0%). A composição em ácidos graxos e antioxidantes, apresentada na Tabela 1 a seguir, torna o óleo de palma bruto amplamente utilizado na produção de alimentos (BRASIL, 1999; LODY, 2009).

Tabela 1 - Composição, em ácidos graxos, do óleo de palma bruto

Ácido graxo	%
Láurico 12:0	<0,4
Mirístico 14:0	0,5 – 2,0
Palmítico 16:0	35,0 – 47,0
Esteárico	3,5 – 6,5
Oléico 18:1	36,0 – 47,0
Linoléico 18:2	6,5 – 15,0
Linolênico 18:3	< 0,5
Araquídico 20:0	< 1,0
Saturados	40,4 – 56,9
Insaturados	43,0 – 62,5

Fonte - BRASIL (1999).

O óleo de palma bruto contém ainda componentes denominados minoritários, separados em dois grupos: o primeiro grupo engloba derivados de ácidos graxos, como gliceróis, ésteres, fosfatídeos, esteróis; o segundo grupo engloba compostos entre os quais hidrocarbonetos, alcoóis alifáticos, esteróis livres, tocotrienóis, tocoferóis, traços de metais e pigmentos. Os carotenoides e os isômeros de vitamina E (tocoferóis, tocotrienóis e derivados), são as duas classes de compostos minoritários com maior relevância (SAMBANTHAMURTHI; SUDRAM, 2000; LODY, 2009; CODEX, 2011).

## 2.2 CAROTENOIDES

Entre óleos vegetais que possuem carotenoide em sua composição, podem-se citar o óleo pequi e buriti. Contudo, frente às fontes mencionadas, a palma se evidencia como fonte natural do composto, apresentando concentrações que variam de 500 a 2000 ppm (LODY, 2009; CURVELO *et al.*, 2011; CODEX, 2011).

Os carotenoides são formados por 40 átomos de carbono, sendo classificados como tetraterpenos insaturados, constituídos por uma cadeia de hidrocarbonetos contendo entre 9 e 13 ligações conjugadas, compostas por oito unidades isoprênicas de cinco carbonos (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA, 2004).

Carotenoides são considerados compostos lipofílicos ou apolares, o que os torna insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, como álcool, clorofórmio, acetona, acetato de etila, éter etílico e éter de petróleo. Os compostos em questão se destacam por sua diversidade estrutural, ampla distribuição e por suas várias funções, incluindo as biológicas. Existem na natureza, aproximadamente, 600 tipos de carotenoides. Esses são encontrados ampla variedade de algas, fungos, bactérias e leveduras. Animais são incapazes de biossintetizar os tetraterpenóides, dependendo, portanto, da obtenção por meio da ingestão (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

De forma geral, carotenoides são encontrados na natureza, principalmente, na forma *trans*, sendo divididos entre carotenos e xantofilas. Na classe dos carotenos, destacam-se o  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno e licopeno, xantofilas possuem oxigênio na cadeia, na forma de hidroxila, epóxi ou carboxila (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; NASCIMENTO, 2006).

Os carotenoides possuem capacidade de sequestrar espécies reativas de oxigênio, fazendo com que o elétron desemparelhado do radical se estabilize por ressonância. Dessa forma, atuam como antioxidantes, protegendo as células de danos oxidativos. Também, relata-se sua interação por meio de transferência de elétrons, remoção de íons de hidrogênio e remoção de radicais livres (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

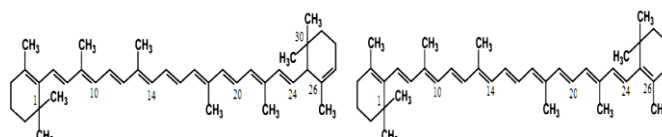
Atividades de pró-vitamina A são atribuídas aos carotenoides compostos por um anel  $\beta$ -ionana não substituído, fixado a uma cadeia lateral poliênica contendo onze carbonos. A estrutura corresponde a uma molécula de vitamina A, na forma de retinol. A deficiência prolongada de vitamina A é causa de grave doença carencial, potencialmente fatal em seres humanos. O  $\beta$ -caroteno apresenta maior atividade

vitamínica A, sendo o mais abundante em alimentos (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999; SOUZA; VILAS BOAS, 2002).

As moléculas de carotenoides possuem um sistema extenso de ligações duplas conjugadas, o que confere uma propriedade de cromóforo – responsável pela pigmentação. À medida que o número de duplas ligações aumenta, aumenta a intensidade da cor, em função do deslocamento de absorção da molécula vermelho. As estruturas insaturadas dos carotenoides tornam as matérias-primas que os contêm susceptíveis à oxidação e isomerizações, durante etapas de processamento térmico e armazenamento. Agentes como ácidos, luz e calor contribuem adicionalmente com isomerização para a forma *cis* (principalmente, 9-,13- e 15-*cis*), reduzindo suas propriedades (SAMBANTHAMURTHI; SUDRAM, 2000; PAPA, 2007; RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Retomando atenção ao Óleo de Palma, os principais carotenoides presentes em seu óleo são o  $\alpha$ -caroteno e o  $\beta$ -caroteno (Figura 2). Sua ocorrência depende da origem e variedade dos frutos, assim como com o genótipo e o grau de amadurecimento, além das condições de processamento e estocagem. Juntos, os compostos mencionados respondem por aproximadamente 90% dos carotenoides totais no fruto (BASIRON, 2005; CODEX, 2003).

Figura 2 - Estrutura química: (a)  $\alpha$ -caroteno e (b)  $\beta$ -caroteno



Fonte - Próprio autor.

Ressalta-se que fatores como tipo de carotenoide, assim como concentração e condições ambientais, determinam o comportamento cinético de degradação. Considerando estudos sobre a degradação térmica de carotenoides, em matrizes e temperaturas diversas, autores sugerem-na como seguindo cinética de primeira ordem (HENRY; CATIGNANI; SCHWARTZ, 1998; AHMED; SHIVARE; SANDHU, 2002), em alguns casos ordem zero (MÍNGUEZ-MOSQUEIRA; JARÉN-GALÁN; GARRIDO-FERNANDEZ, 1994) e superior a 1 (ACHIR *et al.*, 2010; SAMPAIO *et al.*, 2013).

Frente ao exposto, considerando que a exposição de carotenoides a temperaturas elevadas contribui com degradações, isomerizações e mudanças estruturais, observa-se a natural demanda científica no sentido da avaliação da cinética de degradação do óleo de palma, fonte natural de  $\beta$ -caroteno (OLIVEIRA, 2003; GIBON; DE GREYT; KELLENS, 2007).

### 2.3 PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Matérias-primas oleaginosas são obtidas, basicamente, por meio das etapas de processamento: produção de óleo bruto e co-produtos, e purificação. A produção de óleos brutos envolve etapas, dentre as quais armazenamento, higienização, preparo e extração propriamente dita. Os óleos podem ser obtidos por prensagem mecânica ou extração com solvente. A purificação, por sua vez, envolve etapas como degomagem, desacidificação (química ou física), clarificação e desodorização. Plantas industriais destinadas ao processamento de matérias-primas oleaginosas originam, portanto, óleos de natureza bruta e refinada, para posterior utilização nas indústrias químicas (GUEDES, 2006; PIMENTA; ANDRADE; ANTONIASSI, 2012; DA SILVA, 2009; BRASIL, 2006).

O refino físico de óleos vegetais merece breve destaque, consistindo em um processo de esgotamento, no qual, sob pressões reduzidas e temperaturas elevadas, removem-se impurezas. No entanto, essas condições de processo também facilitam a ocorrência de volatilização e degradação de compostos minoritários de interesse industrial, como os carotenoides (O'BRIEN, 2004).

O processo de obtenção dos óleos vegetais, claramente, se faz uma importante etapa produtiva, relacionada à qualidade do produto final. Sob o enfoque industrial, torna-se razoável ressaltar que o processamento térmico de produtos já formulados pode envolver etapas adicionais – branqueamento, cozimento, pasteurização, enlatamento e secagem, são usuais em indústrias alimentícias; esterilização é um exemplo de etapa que faz comum em indústrias farmacêutica e de cosmético. Sendo assim, torna-se possível extrapolar o conhecimento no sentido relevância de informações relacionadas à retenção de carotenoides em produtos finais (MAIANI *et al.*, 2009; ARCHANJO; TONETO; PEREIRA-JÚNIOR, 2012).

### 2.4 REFINO DO ÓLEO DE PALMA

Considerando-se o óleo de palma bruto, obtido após o processamento de matérias-primas, segundo ANVISA (2005), sua utilização no contexto alimentício e humano é dependente do parâmetro acidez ( $\leq 2\%$ ). Nesse contexto, surge o refino e o fracionamento, de matérias-primas, em indústrias químicas (RITTNER, 1996; TRUJILLO-QUIJANO, 1997).

O refino do óleo de palma bruto é feito através de um pré-tratamento com adição de ácido cítrico (natural) denominado degomagem ( $T = 363,15 - 373,15K$ ). Na sequência, o óleo é tratado com adsorventes, etapa denominada branqueamento, para a remoção dos fosfolipídios e metais. Finalmente, etapas de desodorização / desacidificação ocorrem

simultaneamente, com objetivo principal relacionado à remoção de odores indesejáveis, ácido graxo livre (AGL) e peróxidos. Em função de a desacidificação ser realizada de forma física (destilação), com pressão absoluta abaixo de 3 mmHg ( $T = 513,15 - 533,15K$ ), a etapa tende a incidir sobre destruição de carotenoides e tocoferóis. Complementarmente, submeter o óleo de palma refinado à etapa de fracionamento visa ampliação da utilização industrial. O processo é reversível, sem alterações químicas dos triglicerídios, sendo baseado na separação parcial e combinação de frações (oleína e estearina), a partir da diferença no ponto de fusão dos triglicerídeos, como advento tecnológico industrial (TRUJILLO-QUIJANO, 1997; RITTNER, 1996).

Segundo Sampaio *et al.* (2013), a produção de óleo de palma requer tecnologias alternativas às usuais, como forma de se reduzirem AGL, retendo, ao máximo, compostos biológicos.

### 3 METODOLOGIA

O presente trabalho se caracteriza como estudo teórico, envolvendo revisão bibliográfica e procedimentos experimentais de ordem quantitativa, no sentido dos objetivos, podendo ser descrito como explicativo. Quanto à amostra, esta consiste em óleo vegetal, extraído da palma, adquirido no comércio comum, da cidade Belo Horizonte, MG. Como instrumentos de coleta de dados iniciais, realizaram-se estudos de artigos científicos.

#### 3.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Para a realização do estudo relacionado à cinética de degradação térmica do óleo de palma, 0,2 g da amostra de óleo foi pesado em duplicata. Cada replicata foi acondicionada em tubos rosqueáveis (com proteção luminosa) previamente identificados. O processamento térmico das amostras, realizado em

chapa aquecedora elétrica, considerou as seguintes condições de temperatura: 403,15 K, 413,15 K e 423,15 K. Os tempos de aquecimento, replicados para cada uma das temperaturas mencionadas, foram definidos como sendo: 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Como forma de se assegurar que a reação ocorresse em condições isotérmicas, o monitoramento dos tempos mencionados apenas se iniciou após cada uma das temperaturas determinadas serem atingidas. O monitoramento térmico foi realizado utilizando-se termômetros digitais, imersos em tubos controle, espaçados fisicamente no sistema de aquecimento, os quais também continham o óleo em estudo (BANSAL *et al.*, 2010).

Nesse sentido, à medida que cada um dos tempos de aquecimento foi atingido, as amostras processadas termicamente foram retiradas do sistema. Como forma de se interromper a degradação térmica, as amostras foram imediatamente imersas em banho de gelo e subsequentemente armazenadas sob refrigeração ( $4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até o momento das análises (MALHEIRO *et al.*, 2009).

#### 3.2 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CAROTENOIDES TOTAIS

Os carotenoides totais foram determinados segundo associação dos métodos 958.05 (AOAC, 1997) e 122/IV (IAL, 2008). Sendo assim, os óleos de palma tratados termicamente foram diluídos em solvente éter de petróleo (grau espectrofotométrico), seguido de leitura em espectro visível a 452 nm conforme a metodologia, assim utilizando éter de petróleo como solvente. Os cálculos dos carotenoides totais foram realizados considerando a absorbância máxima e o valor de absorvidade 2500. Os resultados se expressam em função de equivalente de  $\beta$ - caroteno em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de óleo (DAVIES *apud* GOODWIN, 1976).

### 3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os dados cinéticos experimentais foram apresentados na forma adimensional  $C/C_0$  nos diferentes intervalos de tempo de aquecimento ( $C$  corresponde à concentração de carotenoides medida após tratamento, e  $C_0$  corresponde à concentração inicial em  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de óleo). A Equação 1 atribui o processo de degradação é apresentada a seguir:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

A partir da Equação 1 é possível observar que a taxa de degradação  $dC/dt$  é proporcional a  $n$ -ésima ( $n^{\text{th}}$ ) potência da concentração, para qualquer tempo, sendo  $n$  a ordem de reação e  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante da velocidade de reação. Aplicando-se o método de integração na Equação 1, entre  $C$  e  $C_0$  em um intervalo de tempo zero (0) até  $t$ , tem-se a Equação 2.

$$\int_{C_0}^C C^{-n} dC = -k \int_0^t dt \quad (2)$$

A Equação 2 não se aplica para  $n=1$ , pois o termo  $1/(1-n)$  se tornaria um indeterminado.

A ordem de reação ( $n$ ) e a constante da velocidade de reação  $k$  (Equações 3 e 4) foram estimadas por regressão linear. Considera-se a constante da velocidade de reação variando com a temperatura absoluta  $T$ , de acordo com a equação 5, de Arrhenius. Calcula-se o fator pré-exponencial  $k_0$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e a energia de ativação  $E_a$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).  $R$  corresponde à constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), indicada na Equação 5.

$$C = [C_0^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)} \quad (n \neq 1) \quad (3)$$

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (n = 1) \quad (4)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

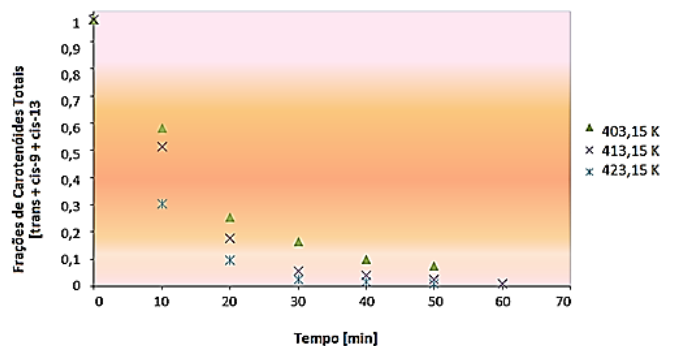
Através do estudo de parâmetros cinéticos, como ordem de reação, energia de ativação e constante da velocidade de reação, é possível obter informações relacionadas às mudanças que ocorrem nos parâmetros de qualidade durante o processamento térmico. O tempo de meia vida será determinado a partir da Equação 6, conforme a ordem de reação.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad (6)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados experimentais, é possível verificar a redução do teor de carotenoides, sempre ao longo de 60 minutos. A Figura 3 apresenta a média das medidas referentes ao teor de carotenoides, para cada uma das amostras, nos tempos monitorados.

Figura 3 - Teor carotenoides em função de equivalente de  $\beta$ -caroteno



Fonte - Próprio autor.

É possível observar que a redução no teor dos compostos estudados foi acentuada para as temperaturas 403,15 K; 413,15 K e 423,15 K, em função do tempo. Tal qual observado por Maiani *et al.* (2009) o processamento térmico diminui o teor de carotenoides na matriz estudada. Observa-se também o desaparecimento da cor, característica dos compostos alvo, ao longo do experimento, para todas as temperaturas. Em seu estudo sobre a cinética de degradação de  $\beta$ -caroteno e luteína em óleos, Achir *et*



al. (2010) observaram, durante aquecimento, que a concentração de trans- $\beta$ -caroteno sempre diminuiu em função do tempo (BURTON; INGOLD, 1984; DI MASCIO; KAISER; SIES, 1989).

Após 20 minutos de processamento, o teor de carotenoides foi reduzido a aproximadamente 25%, 17% e 1%, para as temperaturas 403,15K, 413,15K e 423,15K. Após 30 minutos, a retenção correspondeu a 17% para a temperatura igual a 403,15K. Comportamento semelhante foi observado no estudo conduzido por Achir *et al.* (2010), quando o teor de trans- $\beta$ -caroteno tendeu à acentuada redução, a partir dos primeiros minutos de processamento, para todas as temperaturas operadas no tratamento. Os autores observaram valores próximos a 20% e 50%, após 30 minutos de processamento a  $T = 413,15K$ .

As duas principais alterações em carotenoides, decorrentes do processamento, são a isomerização e a oxidação. A oxidação ocorre na presença de oxigênio, metais, enzimas, lipídios insaturados e outras moléculas pró-oxidantes. Considerando atmosfera contendo oxigênio, no presente estudo, sugere-se a oxidação como principal causa da degradação observada (SCOTT, 1992; QUIRÓS; COSTA, 2006; BURTON; INGOLD, 1984).

Ressalta-se a avaliação visual e prévia do modelo cinético, quanto às diferentes parcelas de concentração do composto estudado, para a modelagem. Tal comparação seguiu-se de comparação entre os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos para as ordens 0, 1 e 2 (KEBEDE *et al.*, 2015).

O coeficiente de determinação, também chamado de  $R^2$ , é uma medida do ajuste de um modelo estatístico linear generalizado, em relação aos valores observados. O valor de  $R^2$  varia entre 0 e 1, quanto maior esse valor mais explicativo o modelo e melhor ele se ajusta à amostra analisada (RODRIGUES, 2014).

A Tabela 2 apresenta os valores de ( $R^2$ ) calculados para cada temperatura, e os modelos cinéticos de ordem zero, primeira ordem, e segunda ordem.

Tabela 2 - Valores de ( $R^2$ ) obtidos para cada modelo cinético

$T$ (K)	Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2
403,15	0,78	0,97	0,90
413,15	0,72	0,97	0,69
423,15	0,59	0,91	0,87

Fonte - Próprio autor.

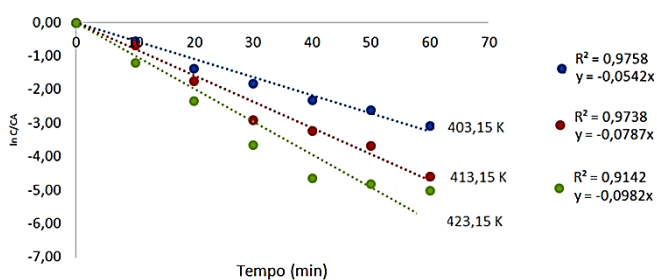
Analisando os valores de ( $R^2$ ) obtidos, nota-se que os dados obtidos melhores se ajustam ao modelo linear de primeira ordem.

Conforme se pode observar na Figura 4, os dados obtidos mostram que a reação de degradação dos carotenoides se ajusta ao modelo cinético de primeira ordem. Em reações de primeira ordem, a concentração do reagente diminui exponencialmente com o tempo numa velocidade determinada pela constante  $k$  (ATKINS, 2004).

A constante da velocidade de reação  $k$ , independente das concentrações envolvidas, se faz constantemente dependente da temperatura. É válido ressaltar que, em sistemas líquidos,  $k$  pode depender de parâmetros dentre os quais força iônica e natureza do solvente. Essas outras variáveis tendem a exercer efeito reduzido sobre a velocidade específica de reação, quando comparadas com a temperatura (FOGLER, 2002).

Com base nos dados experimentais, e nas temperaturas definidas, consideraram-se ajustes lineares e consequente estimativa dos valores correspondentes às constantes da velocidade de reação  $k$  (FOGLER, 2002). A Figura 4 apresenta regressões lineares para as concentrações adimensionais em função dos tempos e temperaturas de processamento.

Figura 4 - Concentração adimensional de carotenoides em função do tempo e temperatura de processamento



Fonte - Próprio autor.

Considerando-se a equação de Arrhenius, estimaram-se os valores do fator pré-exponencial ( $k_0$ ) e da energia de ativação ( $E_a$ ). Particularmente, a energia de ativação foi determinada multiplicando-se o coeficiente angular obtido para a reta plotada pela constante universal  $R$  (8,314 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Os parâmetros cinéticos estimados, relacionados à degradação dos carotenoides em óleo de palma, ao longo do aquecimento, podem ser observados na Tabela 3.

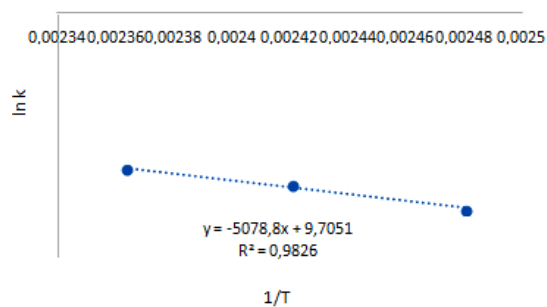
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da degradação dos carotenoides equivalentes de  $\beta$ - caroteno ao longo do aquecimento

T (K)	Regressão Linear	Coefficiente de determinação	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (min <sup>-1</sup> )
403,15	$y = 0,050x + 0,144$	$R^2 = 0,981$	0,050	12,8
413,15	$y = 0,075x + 0,120$	$R^2 = 0,975$	0,075	8,8
423,15	$y = 0,075x + 0,120$	$R^2 = 0,934$	0,087	7,1

Fonte - Próprio autor.

A partir das inclinações de cada uma das retas, os valores das constantes de velocidade foram estimados para cada uma das temperaturas. Com base nos valores de  $k$ , outra regressão foi proposta, considerando  $\ln(k)$  versus  $1/T$  (Figura 5).

Figura 5 - Linearização da velocidade específica em função do inverso da temperatura



Fonte - Próprio autor.

Conforme descrito no item 3.3, assumiu-se que as constantes de velocidade ( $k$ ) estimadas variaram com a temperatura absoluta ( $K$ ), dentro de precisão experimental. Valor igual a 42 kJ.mol<sup>-1</sup> foi estimado para a energia de ativação. O valor estimado para  $\ln(k_0)$  foi igual a 9,7 min<sup>-1</sup>. O valor da energia de ativação se aproxima do obtido por Achir *et al.* (2010), quando relacionando tal energia de ativação à degradação de isômeros do composto  $\beta$ -caroteno (48  $\pm$  6 kJ.mol<sup>-1</sup>) em Oleína de Palma.

Os tempos de meia vida calculados indicam resistência relativamente reduzida ao aquecimento. Nesse sentido, é razoável sugerir que, a partir da perspectiva de processamento industrial da matéria-prima em questão, a estrutura altamente insaturada dos carotenoides naturalmente presentes torna os compostos consideravelmente sensíveis a reações de degradações térmicas (ZEB; MURKOVIC, 2010; CASAL *et al.*, 2010; ZEB; MURKOVIC, 2011). Contudo, tendo em vista que processamentos térmicos se fazem operações unitárias essenciais, os processos que se fizerem indispensáveis industrialmente, devem ser conduzidos a temperaturas preferencialmente reduzidas, frente a temperaturas elevadas por tempo reduzido, visando máxima retenção de carotenoides (ACHIR *et al.*, 2010).

## 5 CONCLUSÃO

O estudo experimental da cinética de degradação térmica dos carotenoides, no óleo de palma, possibilitou reforçar a relação existente entre processamento e degradação de carotenoides, em função da temperatura. Na busca por maior retenção, sugerem-se processos conduzidos a temperaturas

reduzidas por tempos prolongados, frente a temperaturas elevadas por tempos reduzidos. No contexto de engenharia, dados cinéticos aplicados em larga escala se tornam relevantes no projeto de equipamentos, nos quais reações serão conduzidas. Os resultados obtidos podem ser considerados para sugestões tecnológicas alternativas aos processos térmicos, usuais de óleos ricos em carotenoides.

## REFERÊNCIAS

- ACHIR, N. *et al.*. Kinetic study of  $\beta$ -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 112, p. 349-361, 2010.
- AOAC – INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. Ed; Gaithersburg : AOAC International, 1997.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) -. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial. Brasília, DF. 23 de setembro de 2005.
- AHMED, J.; SHIVARE, U. S.; SANDHU, K. S. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids and Visual Color of Papaya Puree. **Journal of Food Science**, vol. 67, pp. 2692 – 2695, 2002.
- ANGARITA, E. E. Y. **Avaliação do impacto energético e ambiental da cogeração no balanço energético e no ciclo de vida do biodiesel de óleo de palma africana**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2008.
- APOLINARIO, P. P. *et al.*. Metabolismo, oxidação e implicações biológicas do ácido docosaheptaenoico em doenças neurodegenerativas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.34, n.8 p.1409-1416, 2011.
- ARCHANJO, A. B. *et al.*. Métodos de esterilização utilizados na indústria farmacêutica, farmácias, laboratórios e clínicas veterinárias. **PUBVET**, Londrina, V. 6, N. 36, Ed. 223, Art. 1482, 2012.
- ATKINS, P. J. **Físico-química**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2 v., 2004.
- BANSAL, G. *et al.*. Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes. **Food Chemistry**, London, v. 121, n.2, p. 338-347, 2010.
- BASIRON, Y. **Palm oil**, vol. 2, 6th ed., John Wiley and Sons, pp. 333 – 429, 2005.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento. **Dendeicultura da Bahia**. Documento Técnico, Bahia-Sergipe, p. 1-10, 41 agosto, 2006.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**.
- BRITO, M. Palma no Brasil: a corda está quase no limite. **Agro analysis**, v. 34, n. 8, p. 25-26, 2014.
- BURTON, G.W.; INGOLD, K.U. Beta-Carotene: an unusual type of lipid antioxidant. **Science**, Washington, v.224, n.4649, p.569-573, 1984.
- CASAL, S. *et al.*. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.48, n.10, p.2972-2979, 2010.
- CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standard for named vegetable oils**, CODEX STAN 210 (Amended 2003 – 2005). Roma, 2003.
- CODEX STAN 210 Amendment. Codes Standard for Named Vegetable Oils. **Codex Alimentarius Commission**, 8, 11-24, 2011.
- COPPER, D. A. Carotenoids in health and disease: recent scientific evaluations, research recommendations and the consumer. **Journal of Nutrition**, Philadelphia, v. 134, n.1, p. 221S-224S, 2004.
- COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. **Boletim CEPPA**. 1996.

- CURVELO, F. M. *et al.*. Qualidade do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*): matéria-prima para fritura de acarajés. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, vol. 70, p. 641-646, 2011.
- DAVIES, B. H. Carotenoids. In: GOODWIN, T. W. (Ed). **Chemistry And Biochemistry of Plant Pigments**. London: Academic Press, Cap.19, p. 38-65, 1976.
- DA SILVA, I. C. C. **Uso de Processos Combinados Para Aumento Do Rendimento da Extração e da Qualidade do Óleo de Macaúba**. Escola de Química. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, v.1, n.1, p.99, 2009.
- DI MASCI, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v.274, n.2, p.532-538, 1989.
- FOGLER, S. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., Editora LTC, 2002.
- GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, vol. 109 373–379, 2007.
- GIBON, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M. Palm Oil Refining. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 109, pp. 315 – 335, 2007.
- GUEDES, A. MO. M. **Estudo da extração de óleo da polpa do tucumã para fins alimentícios**. 2006. 77P. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.
- HENRY, L. K.; CATIGNANI, G. L.; SCHWARTZ, S. J. Oxidative Degradation Kinetics of Lycopene, Lutein and 9-cis and All-trans  $\beta$ -carotene. **J Am Oil Chem Soc.**, vol. 75, pp. 823 – 829, 1998.
- HOFFMANN, G. **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their high Fat Products**, Academic Press. New York, pp. 384, 1989.
- HOMMA, A. K. O. *et al.*. P. Bases para uma política de desenvolvimento da cultura do dendê na Amazônia. In: VIÉGAS, I. J. M.; MÜLLER, A. A. (Ed.). **A cultura do dendezeiro na Amazônia brasileira**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, p. 11-30., 2000.
- IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ - **Normas Analíticas; métodos químicos e físicos para a análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- KEBEDE B. T. *et al.*. Investigating chemical changes during shelf-life of thermal and high pressure high-temperature sterilised carrot purees: A 'fingerprinting kinetics' approach. **Food Chem.**, 2015.
- KELLENS, M.; DE GREYT, W. Deodorization. In: O'BRIEN, R. D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (eds.), **Introduction to fats and oil technology**. 2nd edition. AOCS press, Champaign, Illinois, pp. 618, 2000.
- KHAN, M. I. *et al.*. Studies on chemical and sensory parameters of coconut oil and its olein blends with sesame oil and palmolein during wheat flour-based product frying. **Journal of Food Science and Technology**, 48, 175-182, 2011.
- KRINSKY, N. I.; JOHNSON, E. J. Carotenoid actions and their relation to health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, Elmsford, v. 26, n. 6, p. 459-516, 2005.
- LODY, R. **DENDÊ: símbolo e sabor da Bahia**. São Paulo: Editora SENAC, p.148, 2009.
- LEMMENS, L. *et al.*.  $\beta$ -Carotene Isomerization Kinetics during Thermal Treatments of Carrot Puree. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n.58, pp.6816–6824. 2010.
- LEVENSPIEL, O., **Engenharia das Reações Químicas**, Tradução da 3ª ed., Editora Blucher, 2000.
- LEVERMANN, R. A.; SOUZA, J. P. M. Óleo de palma: o crescimento da indústria global. **Agro analysis**, v. 34, n. 8, p. 25-26, 2014.
- MAIANI, G. *et al.*. Carotenoids: actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. **Molecular nutrition e food research**, Weinheim, v.53, n.2, p.194-218, 2009.
- MALHEIRO, R. *et al.*; Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of olive oil. **Food Chem. Toxic.**, Oxford, v.47, n.1, p.92-97, 2009.
- MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal Food Technology**, 6, 245-249, 2003.
- MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I.; JARÉN-GALÁN, M.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. Competition between the process of biosynthesis and degradation of carotenoids during the drying and peppers. **J. Agri. Food Chem.**, vol. 42, pp. 645 – 648, 1994.
- NASCIMENTO, P. **Avaliação da retenção de carotenoides de abóbora, mandioca e batata doce**. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista,

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2006.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2. Ed. Boca Raton: CRC, 616p., 2004.

OLIVEIRA, J. T. G. **Melhor Dosagem e Dose Econômica de TBHQ nos Óleos de Milho e Canola**. Tese. Piracicaba, Mestrado (engenharia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), 75p. 2003.

PAPA, D. **Fracionamento do óleo de palma com dióxido de carbono supercrítico**. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

PIMENTA, T. V.; ANDRADE, M. H. C.; ANTONIASSI, R. Extração, Neutralização e Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba (*Acrocomia Aculeata*). In: **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2012 – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, v.1, p.4031-4040, 2012.

QUIJANO, J. A. T. Óleo de Palma: Um produto Natural. **Revista Óleos & Grãos**, Mar/Abr. pp. 19 – 23, 1997.

QUIRÓS, A. R.; COSTA, H. S. R. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A review. **Journal of food composition and analysis**, San Diego, v. 19, n.2-3, p.97-111, 2006.

RITTNER, H. **Óleo de Palma: processamento e utilização**. H. Rittner: São Paulo, 1996.

RODRIGUES, M. I. **Planejamento de experimentos e otimização de processos** - 3ª. Ed., Campinas/SP, 2014.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in food**. Washington, DC: OMNI Research, 64p., 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in food**. Washington, DC: International Life Sciences Institute Press, p.64., 2001.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenóides em Alimentos**. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, p. 101., 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B; KIMURA, M. Harvest plus handbook for carotenoid analysis. Washington, DC e Cali: **International Food Policy Research Institute e**

**International Center for Tropical Agriculture**, p.58., 2004.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUDRAM, K.; TAN, Y.: Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, vol. 39, p. 507-558, 2000.

SAMPAIO, K. A. *et al.*. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemistry Society**. v.90, pp. 191–198. 2013.

SANTOS, A. M. **Análise do potencial do biodiesel de dendê para a geração elétrica em sistemas isolados da Amazônia**. 2008. 224 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SCOTT, K. J. Observations on some of the problems associated with the analysis of carotenoids in foods by HPLC. **Food Chemistry**, London, v.45, n. 5, p. 357-364, 1992.

SHEIL, D. *et al.*. The impacts and opportunities of oil palm in Southeast Asia: what do we know and what do we need to know? Bogor: **CIFOR**, 80p. 2009.

SOUZA, W. A. VILAS BOAS, O. M. G. “A Deficiência de Vitamina A no Brasil: um panorama”. **Rev. Panam Salud Publica**, 12 (3), 2002.

SUNDRAM, K.; SAMBANTHAMURTHI, R.; TAN, Y. Palm fruit chemistry and nutrition. **Asia pacific Journal of Clinical Nutrition**, vol. 12, p. 355-362, 2003.

TRENTINI C. P. *et al.*. Oil extraction from macaúba pulp using compressed propane. **J Supercrit Fluids**. 126:72–78. doi: 10.1016/j.supflu.2017.02.018, 2017.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Óleo de palma: um produto natural. **Revista Óleos & Grãos**, p.19-23, mar/abr 1997.

USDA – United States Department of Agriculture. **Foreign Agricultural Service. Oilseeds: world markets and trade**. Washington, DC, 36 p. 2016.

VALÉRIO P.P.; CREN E.C. Kinetic Predictions of Total Carotenoids Retention in Macauba Oil Under Interesterification Conditions. **Sodebras Journal**. 12(141):219–224, 2017.

ZEB, A.; MURKOVIC, M. Determination of thermaloxidation and oxidation products of  $\beta$ -carotene in corn oil triacylglycerols. **Food Research International**, v.10,p.1-11, 2011.

ZEB, A.; MURKOVIC, M. Characterisation on the effects of  $\beta$ -carotene on the oxidation of

triacylglycerols using HPLC-ESIMS. **European Journal of science and technology**, Weinheim, v.112, n.11, p.1218-1228, 2010.