

Brasão em tamanho
desproporcional.
Diminuir. Veja o modelo.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

DÁRMIA MARIA MENDES LEMOS

tamanho da fonte da
capa é padrão. tamanho
12 na cor preta. Utilize
a mesma fonte. Times
New roman ou Arial.

**OBTENÇÃO DE GORDURAS POLI-INSATURADAS ATRAVÉS DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE
TILÁPIA DO NILO (OREOCRHOMIS NILOTICUS, L.) E SEMENTES DE OITICICA PELO
MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COM URÉIA**

FORTALEZA

2015

DÁRMIA MARIA MENDES LEMOS

Tamanho da fonte 12.
Nada em negrito na
folha de rosto. Você
deve utilizar a mesa
fonte. times new roman
ou arial.

**OBTENÇÃO DE GORDURAS POLI-INSATURADAS ATRAVÉS DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE
TILÁPIA DO NILO (OREOCRHOMIS NILOTICUS, L.) E SEMENTES DE OITICICA PELO
MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COM URÉIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Produtos de origem vegetal.

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L576o Lemos, Dármia Maria Mendes.
Obtenção de gorduras poli-insaturadas através do óleo de vísceras de tilápia do nilo (*oreochromis niloticus*, L.) e sementes de oiticica pelo método de complexação com uréia / Dármia Maria Mendes
Lemos, - 2015.
70 f. il. color.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2015. 70 f. il. color. – (Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Alimentos)
Orientação: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carvalheiro. Coorientação: Prof. Dr. Maria Lúcia Nunes .
1. PUFA. 2. Óleos. 3. Vísceras. I. Título.

Na ficha catalográfica, você deve colocar o número total de folhas do seu trabalho menos duas folhas (folha da capa e a folha da própria ficha). Essas duas folhas não entram na contagem.
Exemplo:
Folhas totais: 50
Capa e folha da ficha: 2
Folhas na ficha catalográfica: 48

CDD 664

você esta usando fontes diferentes. Nada em negrito e tamanho 12.

A margem superior deve ser de 3 cm

DÁRMIA MARIA MENDES LEMOS

OBTENÇÃO DE GORDURAS POLI-INSATURADAS ATRAVES DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE TILÁPIA DO NILO (OREOCRHOMIS NILOTICUS, L.) E SEMENTES DE OITICICA PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COM URÉIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Produtos de origem vegetal.

Orientador: Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca.

Aprovada em : ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Osvaldo Beserra Carioca (orientador)
Universidade Federal do Ceará(UFC)

Prof. Dra. Maria Lúcia Nunes (UFC)

colocar o nome da universidade e sigla.

Prof. Dr. Francisco Sávio Macambira dos Santos
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Á Deus.

Aos meus pais, Otávio e Socorro, a minha irmã Kelciane, a minha filha Giovana e ao meu marido in memória Joel, por serem, minha fonte de motivação na realização des trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força, coragem e fé para cumprir esta etapa da minha vida;

Aos meus pais, por me terem dado o dom da vida;

A minha irmã, por me ajudar nas horas mais críticas;

A minha filha, por me fortalecer com seu olhar de amor verdadeiro quando mais precisei, por sua paciência inocente, que me isenta da culpa que sinto por minha ausência em sua vida e por sua existência, que me dá a certeza de que tudo sempre valerá a pena.

Ao meu marido, *in memória*, que apesar de sua ausência física esteve e estará sempre em meus pensamentos, agradeço por seu incentivo, compreensão e ânimo enquanto estava ao meu lado;

Ao meu orientador José Osvaldo Beserra Carioca, por sua paciência e compreensão;

A minha bolsista Aline Almeida por seu apoio.

Aos meus amigos e gestores do meu trabalho Reginaldo Sampaio de Oliveira, Helena Mourão, Elisângela Alves e Raimundo João da Silva por me propiciarem momentos agradáveis em sua companhia e permitirem que eu cursasse o mestrado mesmo trabalhando;

Aos colegas do PADETEC André, Eduardo, Elke, Natalia, Sérgio e Vitória pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Aos amigos de mestrado, em especial Luan Icaro, Edilberto, Kelvi, Livia, Natália Duarte pelo apoio, amizade e por acreditar que o mundo pode ser um lugar melhor.

A todos os familiares e amigos que de maneira direta ou indireta contribuíram para que essa caminhada se realizasse, o meu muito obrigado!

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”
(Henry Ford)

RESUMO

A Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) é um peixe de água doce que por sua facilidade de adaptação e ótimo sabor está se tornando um dos pescados mais consumidos no mundo, entretanto, sua cadeia produtiva gera vários resíduos orgânicos como vísceras, nadadeiras, cabeças que precisam de um descarte apropriado, pois esse material rico em lipídeos se jogado para a beira de rios, açudes ou no solo, pode contaminar o lençol freático trazendo um grave dano ambiental. O mercado está a cada dia buscando produtos diferenciados e até exclusivos, surge assim o mercado das gorduras poli-insaturadas. O objetivo deste trabalho foi aproveitar o óleo de vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) na obtenção de gorduras poli-insaturadas através do método de complexação com ureia. O processamento ocorreu no PADETEC localizado na Universidade Federal do Ceará-UFC, onde o óleo de vísceras foi extraído pelo método a quente indireto. O óleo bruto obtido bem como o óleo degomado, neutralizado e clarificado foram caracterizados nos seguintes parâmetros, Índice de Acidez, Ácidos graxos livres, Índice de peróxido, Índice de Iodo e Saponificação. Também foi avaliado o rendimento e a estabilidade das vísceras para extração do óleo. Uma amostra de óleo bruto e uma de óleo refinado foram submetidas à complexação com ureia para posteriormente serem levadas à cromatografia gasosa. Foram aplicadas as seguintes condições para complexação: Razão triglicerídio/uréia: 1:7, temperatura de reação:-20°C e tempo de reação de 10 horas. Foi aplicada a análise estatística dos parâmetros do óleo bruto, degomado, neutralizado, branqueado/clarificado, utilizou-se a análise de variância (ANOVA). Os resultados do rendimento ficaram sempre na faixa de 50%, já a estabilidade do óleo extraído das vísceras em horas diferentes mostraram um aumento gradativo a cada hora, mesmo com o congelamento. Os resultados dos testes físico-químicos mostraram resultados sem grande variação em todas as etapas de refino: Óleo bruto, degomado, neutralizado e branqueado/clarificado, fazendo lembrar da importância do congelamento das vísceras e rápido processamento das mesmas. Concluiu-se que a utilização de vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) mostrou-se uma alternativa viável devido aos resultados satisfatórios na avaliação de rendimento, estabilidade e características físico-químicas, sendo necessário apenas um processamento que vise manter a qualidade das vísceras até o momento de extração dos óleos para obtenção de um produto com boa qualidade nutricional e sensorial.

Palavras-chave: PUFA. Óleo. Vísceras .

ABSTRACT

Tilapia of the Nile (*Oreochromis niloticus*) is a freshwater fish that for its ease of adaptation and great taste is becoming one of the most consumed fish in the world, however, its production chain generates various organic waste as guts, fins, heads. They need a proper disposal because this material rich in lipids was thrown to the banks of rivers, ponds or on the ground can contaminate the water table bringing a serious environmental damage. The market is every day looking for different and even unique products, thus arises the market for polyunsaturated fats. The objective was to seize the oil viscera of Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) in getting polyunsaturated fats through complexation method with urea. Processing took place at Padetec located at the Federal University of Ceará UFC, where the oil was extracted by the viscera hot indirect method. The crude oil obtained and the degummed oil, neutralized and clarified were characterized on the following parameters, Acid Value, free fatty acids, peroxide index, iodine and saponification Index. It also assessed the performance and stability of the viscera for oil extraction. A crude oil sample and a refined oil underwent complexing with urea to be taken posteriormente gas chromatography. Complexing the following conditions were applied: triglyceride ratio urea / 1: 7, reaction temperature: 20 ° C and time of 10 hours reaction. Statistical analysis of the crude oil was applied parameters, degummed, neutralized, bleached / clarified, was used analysis of variance (ANOVA). The yield results were always in the range of 50%, since the stability of oil extracted from the offal at different times showed a gradual increase every time, even with freezing. The results of physicochemical tests showed results with little variation in all refining steps: Crude oil, degummed, neutralized and bleached / clarified, reminding of the importance of freezing the viscera and fast processing of the same. It was concluded that the use of Nile Tilapia viscera (*Oreochromis niloticus*) proved to be a viable alternative due to satisfactory results in performance evaluation, stability and physicochemical characteristics, requiring just a process aimed at maintaining the quality of the viscera until the moment of extraction of oils to obtain a product with good nutritional and sensory quality.

Keywords: PUFA. Oil. Viscera.

Respeite a margem.
Margem direita de 2 cm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>).....	16
Figura 2-	Processos metabólicos dos ácidos graxos ômega-3 e ômega-6.....	23
Figura 3-	Oiticica (<i>Licania Rigida Benth</i>).....	26
Figura 4-	Folhas e frutos de Oiticica (<i>Licania Rigida Benth</i>).....	27
Figura 5-	Processo de extração e purificação do óleos das vísceras da Tilápia do Nilo.....	32
Figura 6-	Reação geral para a alcoólise de um triacilglicerol.....	33
Figura 7-	Estrutura hexagonal dos cristais/adutos de uréia.....	39
Figura 8-	Formação de cristais de ureia.....	39
Figura 9-	Etapas de refino de óleo bruto de vísceras de Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis Niloticus</i>).....	44
Figura 10-	Fluxograma do processo de complexação com ureia.....	48

regule as margens

GRÁFICOS

Gráfico 01 – Produção de pescado nacional em 2010 e 2011 discriminada por região.....	18
Gráfico 02- Produção mundial de tilápia no ano de 2012.....	22
Gráfico 03 – Variação do índice de acidez com o tempo de armazenamento.....	52

LISTA DE TABELAS

margem

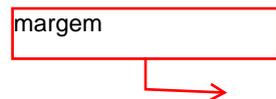


Tabela 1-	Fontes alimentares de ácidos graxos essenciais.....	22
Tabela 2-	Fração lipídica do óleo de tilápia, obtido por centrifugação da silagem e de prensagem da farinha de resíduos da industrialização de tilápia	25
Tabela 3-	Composição química da torta de oiticica.....	28
Tabela 4-	Características físico-químicas do óleo de oiticica.....	28
Tabela 5-	Cronograma de horas para extração do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo.....	43
Tabela 6-	Resultado do rendimento e estabilidade do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo.....	51
Tabela 7-	Resultados da análise de ácidos graxos livres(AGL) e acidez em ácido oleico.....	54
Tabela 8-	Resultados da análise de Índice de Peróxido.....	55
Tabela 9-	Resultados da análise do Índice de Iodo.....	56
Tabela 10-	Resultados da análise do índice de saponificação.....	57
Tabela 11-	Resultados das análises físico-químicas do óleo de oiticica.....	57
Tabela 12-	Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo degomado.....	60
Tabela 13-	Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo (%) obtidos por complexação com uréia.....	61
Tabela 14-	Perfil lipídico do óleo bruto de oiticica.....	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	Tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	15
2.1.1	<i>Tilapicultura mundial e nacional</i>	17
2.2	Óleos e gorduras	20
2.2.1	<i>Óleo de Tilápia do Nilo</i>	23
2.3	Oiticica (<i>Licania Rigida Benth.</i>)	25
2.4	Refino de óleos e gorduras	29
2.4.1	<i>Degomagem</i>	30
2.4.2	<i>Neutralização</i>	30
2.4.3	<i>Lavagem</i>	31
2.4.4	<i>Branqueamento/clarificação</i>	31
2.4.5	<i>Desodorizaçã</i>	31
2.5	<i>Alcoólise Química</i>	33
2.6	Métodos de separação de ácidos graxos	36
2.6.1	Separação por fluido supercrítico	36
2.6.2	Separação enzimática	37
2.6.3	Extração por nitrato de prata aquoso	37
2.6.4	Destilação molecular	38
2.6.5	Método de complexação da ureia	38
2.7	Cromatografia gasosa	40
3	METODOLOGIA	42
3.1	Reagentes e soluções utilizadas	42
3.1.1	<i>Amostras de vísceras</i>	42
3.1.2	<i>Extração do óleo de vísceras de tilápia</i>	42
3.1.3	<i>Rendimento do Óleo Bruto extraído</i>	43
3.1.4	<i>Estabilidade do óleo extraído das vísceras em horas</i>	43
3.2	Refino do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo	43
3.2.1	<i>Degomagem</i>	44
3.2.2	<i>Neutralização</i>	45
3.2.3	<i>Lavagem</i>	45
3.2.4	<i>Secagem</i>	45

Regularize e padronize o espaçamento entre linhas de todo o seu sumário. Você deve utilizar espaçamento de 1,5.

3.2.5	<i>Branqueamento/Clarificação</i>	45
3.2.6	<i>Filtração</i>	46
3.3	Análises Físico-Química dos Óleos	46
3.3.1	<i>Índice de Umidade por Karl Fischer</i>	46
3.3.1	<i>Índice de Acidez (AOCS Ca 5a – 40)</i>	46
3.3.2	<i>Índice de Saponificação (AOCS Cd 3 – 25)</i>	46
3.3.3	<i>Índice de Iodo pelo Método de Wijs (A.O.C.S. Cd 1 – 25)</i>	47
3.3.4	<i>Índice de Peróxido(AOCS Cd 8 – 53)</i>	47
3.3.5	<i>Metodologia da alcoólise química</i>	47
3.3.6	<i>Metodologia de complexação com Ureia, utilizando ésteres metílicos de óleo de vísceras de tilápia do Nilo</i>	47
3.3.7	<i>Esterificação dos EMAG para cromatografia gasosa</i>	48
3.3.8	<i>Determinação dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo e de semente de Oiticica</i>	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Análise das condições de coleta, armazenamento e tempo de extração do óleo de vísceras de Tilápia	51
4.2	Rendimento do óleo extraído do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo	52
4.3	Análises físico-químicas do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo submetido as etapas de refino	53
4.3.1	Teor de umidade	53
4.3.2	<i>Porcetagem de Ácidos Graxos Livre (AGL)</i>	53
4.3.3	<i>Índice de Peróxido</i>	55
4.3.4	<i>Índice de Iodo</i>	55
4.2.4	<i>Índice de Saponificação</i>	56
4.3	Análises físico-químicas do óleo Oiticica, submetido as etapas de refino	57
4.4	Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de vísceras de Tilápia do Nilo e oiticica	58
5	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

As questões sustentáveis atualmente estão sendo discutidas com muito interesse por autoridades do mundo inteiro, pois a busca por fontes de alimentos e energias alternativas, ecológicas e sustentáveis é a chave para a manutenção do planeta em perfeito equilíbrio. Para tanto é necessário trilhar um longo caminho e ultrapassar obstáculos no âmbito técnico e econômico.

A busca de novas aplicações para matérias-primas regionais consolida os enormes esforços de todos os governos, os quais vêm investindo em programas de desenvolvimento de diversos setores do agronegócio brasileiro em busca de alternativas para acabar com o desperdício de materiais advindo do processamento de alimentos (SPA, 2012).

Um exemplo disso é o que acontece na cadeia produtiva do pescado, em que pelo menos um terço da captura mundial não é empregado para o consumo direto na alimentação humana, seguindo para elaboração de rações ou é desperdiçada como resíduo (RODRIGUES, 2013).

O ideal seria utilizar a matéria-prima em toda sua extensão e recuperar os subprodutos, evitando a formação de resíduos. A política é fazer com que todo empresário dê destino ao material residual de suas indústrias para que estes se transformem em uma nova fonte de renda e se possa eliminar a poluição ambiental.

Os óleos vegetais vêm sendo utilizados como precursores na síntese de novos produtos, sendo importantes fontes renováveis de matéria prima e abundante no mundo, oferecendo a possibilidade de muitas modificações estruturais, sendo também materiais diversificados e biodegradáveis. Além disso, existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais como coco, mamona, sementes de oiticica, algodão, canola, girassol, oliva, linhaça, dentre outros (SILVA, 2013).

O óleo vegetal possui grande importância no mercado consumidor na aplicação industrial, cujos derivados são sintetizados pela atuação de reações na molécula do grupo hidroxila, se comparados, o óleo de pescado e o de oiticica possuem perfis de ácidos graxos semelhantes (MONTE, 2010).

No entanto, surge o problema no tocante ao destino dos resíduos sólidos gerados por estas atividades. Estes resíduos não possuem descarte ambientalmente adequado, sendo lançados em mananciais, enterrados ou deixados sobre o solo, provocando danos ao meio ambiente (SPA, 2012).

Sabe-se que o óleo de pescados e de oiticica são constituídos de ácidos graxos essenciais, os quais não são sintetizados pelo organismo humano, e apresentam grande importância nutricional e farmacêutica (PAIM *et al.*, 2012).

O mercado mundial proporciona hoje uma vasta gama de suplementos alimentares como ω -6 e ω -3. Os ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs), também denominados de ácidos graxos ω -6 e ω -3, auxiliam na regulação do organismo humano, na prevenção de doenças já que ajudam na funcionalidade de certos órgãos. Dentre os AGPIs destacam-se os ácidos graxos eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA) (PAIM *et al.*, 2012).

Portanto, o aproveitamento das gorduras de origem animal e vegetal para produção de gorduras poli-insaturadas poderá contribuir significativamente para diminuir o grande problema de eliminação de resíduos, material poluente e de difícil descarte (DIAS, 2009).

De acordo com as justificativas descritas acima o presente trabalho tem como objetivo utilizar óleo das vísceras de tilápia e o óleo de oiticica para a produção de gorduras poli-insaturadas pelo método de complexação com ureia, haja vista, que estas matérias-primas são fontes renováveis e estratégicas para o desenvolvimento do estado do Ceará.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

Tilápia é a denominação usual para grande parte das espécies pertencentes à família Cichlidae, que são oriundas da África, e distribuem-se originalmente do centro-sul da África até o norte da Síria (POPMA; PHELPS, 1998). São amplamente cultivadas em mais de 100 países das regiões tropical e subtropical (ROMANA-EGUIA *et al.*, 2004) ocupando diversos nichos ecológicos. Aproximadamente 22 espécies de tilápias são cultivadas comercialmente no mundo, destacando-se a tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*), a tilápia mossâmbica (*O. mossambicus*), a tilápia azul (*O. aureus*), além de *O. macrochir*, *O. hornorum*, *O. galilaeus*, *Tilapia zillii* e *T. rendalli*, como as espécies de maior preferência para o cultivo (EL-SAYED, 1999).

Pesquisas relacionadas ao cultivo de tilápia datam do início do século XIX, quando despertaram o interesse devido sua capacidade de adaptação e características ideais para a piscicultura rural. A partir de 1924 o cultivo de tilápia se intensificou no Quênia, no entanto foi na Malásia onde se obteve os melhores resultados e se iniciaram seu progressivo cultivo, desde então a tilápia mostrava sua adaptação em países tropicais (CASTILLO, 2001).

Em 1939, a tilápia *O. mossambicus* foi a primeira espécie a ser exportada e introduzida, inicialmente na Indonésia e posteriormente, nas décadas de 1950 e 1960, em vários outros países, principalmente nas Américas (LOVSHIN, 1997). Porém, essa espécie demonstrou baixo desempenho para utilização na aquicultura, e o entusiasmo por esta cultura como fonte de alimento diminuiu com o problema de superpopulação e reprodução precoce em viveiros (POPMA; PHELPS, 1998). Entretanto, no final dos anos 70, a espécie *Oreochromis . niloticus* (Figura 1), oriunda do leste africano, demonstrou alto potencial para a aquicultura, em vários sistemas de criação (LAZARD;ROGNON, 1997).

Figura 1- Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).



Fonte: elaborada pelo autor.

Segundo Günther, (1889) e Lineaus, (1766) a classificação taxonômica da tilápia-do-Nilo é a seguinte:

Reino: Animalia

Filo: Chordata

Subfilo: Vertebrata

Classe: Osteichthyes

Ordem: Perciformes

Família: Cichlidae

Subfamília: Pseudocrenilabrinae

Gênero: Oreochromis

Espécie: *O. niloticus*

A tilápia do Nilo é uma espécie apropriada para a agricultura de subsistência, sendo a sua distribuição expandida nos últimos anos, nos países em desenvolvimento (RODRIGUES, 2013). Essa espécie vem se destacando no Brasil como um dos peixes de maior potencial para a piscicultura brasileira. De acordo com Brasil (2000, *apud* NOGUEIRA, 2009), a tilápia apresenta inúmeras particularidades desejáveis, destacando-se:

- Alimenta-se dos níveis primários da cadeia trófica;
- Aceita uma grande variedade de alimentos;

- Responde com a mesma eficiência a ingestão de proteínas de origem vegetal e animal;
- Apresenta resposta positiva à fertilização (adubação) dos viveiros;
- Bastante resistente às doenças, ao superpovoamento e aos reduzidos teores de oxigênio dissolvido;
- Desova durante todo o ano nas regiões mais quentes do país;
- O seu cultivo gera, aproximadamente, três empregos por hectare de lâmina de água cultivada, considerando-se os empregos gerados na propriedade, na extensão rural, na indústria de equipamentos, de insumos e de processamento e na distribuição do pescado, entre outros setores da cadeia produtiva piscícola;
- É um peixe muito aceito no mercado consumidor brasileiro e com forte demanda internacional.

A tilápia possui, ainda, boas características organolépticas e nutricionais, como: carne saborosa, baixo teor de gordura (0,9 g/100 g de carne) e de calorias (172 Kcal/100 g de carne), ausência de micro espinhas na forma de “Y” (mioceptos), o que facilita a filetagem e rendimentos de file na ordem de 35% a 40%, apresentando potencial para a industrialização (BRASIL, 2000, *apud* Nogueira, 2009). Além disso, as tilápias são extremamente tolerantes às condições adversas do meio e às enfermidades (DIAS, 2009).

Mas não é só a produção de tilápia que cresceu nos últimos anos, o consumo desta também vem crescendo e dados de Matsuda (2013) mostram que o consumo anual é de 1kg per capita ao ano. Nos últimos anos e entre os fatores que contribuíram para essa expansão, está a mudança na cultura da tilápia, que passou a ser criada em cativeiro, deixando de se alimentar de lodo e outros peixes menores e passando a receber apenas ração. Dessa forma, o peixe, que antes não era tão apreciado devido ao sabor terroso, hoje é comercializado em restaurantes de alto padrão, sendo conhecido por um público diversificado. Fatores como sabor, frescor, textura e as qualidades nutricionais que a tilápia agrega, também contribuem para aumentar a popularidade do produto (MAZZA, 2012).

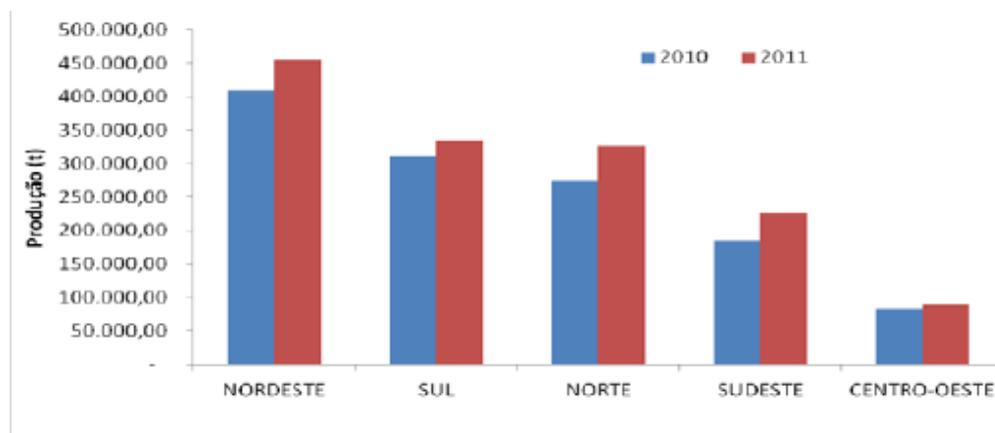
2.1.1 Tilapicultura mundial e nacional

O Brasil detém 13% da água doce do mundo além de um litoral de mais de 7.300 km . Este potencial justifica o crescimento da aquicultura brasileira, já que no ano de 2011 o País produziu aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de pescado (MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA,2011). A atividade gera um PIB pesqueiro de R\$ 5 bilhões,

mobiliza 800 mil profissionais entre pescadores e aquicultores e proporciona 3,5 milhões de empregos diretos e indiretos. O potencial brasileiro é enorme e o país pode se tornar um dos maiores produtores mundiais de pescado (MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA, 2011).

Segundo levantamento estatístico divulgado pelo MPA em 2011, a produção nacional de pescados foi de 1.431.974,4 t, registrando-se um incremento de aproximadamente 13,2% em relação a 2010, sendo o nordeste a região com maior produção como mostra no gráfico 1.

Gráfico 1- Produção de pescado nacional em 2010 e 2011 discriminada por região



Fonte: MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA (2011).

Uma das espécies mais cultivadas é a tilápia do Nilo responsável por 263,505,1 toneladas, produção essa advinda da soma da aquicultura continental e da pesca extrativista continental (MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA, 2011). Segundo a FAO (2014) a produção mundial de tilápia do Nilo foi de 3 197 330 em 2012 como observa-se no gráfico 2.

Gráfico 2: Produção mundial de tilápia no ano de 2012.



Fonte: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION , 2014.

Como citado acima o nordeste é a região que mais produz pescados no Brasil, sendo o Ceará o estado responsável por grande parte dessa produção gerando um total equivalente de 98,256, 6 toneladas no ano de 2011(MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA,2011). A maior parte produzida é a Tilápia do Nilo, só entre fevereiro de 2011 e igual período de 2012, a produção de tilápia no Ceará registrou um incremento de 50%, conforme dados da Associação Cearense de Aquicultores. Para todo o ano de 2012, a expectativa era que a taxa de expansão fosse mantida, com a produção passando de 20 mil toneladas em 2011 para 30 mil toneladas em 2012 (ASSOCIAÇÃO CEARENSE DE AQUICULTORES, 2012).

Segundo Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará, (2012) o Ceará chegou a esse patamar devido à ampliação da área para produção de tilápia, a partir de direcionamentos do governo federal, que normatizou o parque aquícola do açude Castanhão, localizado no município de Nova Jaguaribara o que faz com que o Ceará responda por 20% do total produzido no país, porém a tilápia é produzida em 60 açudes no Estado, distribuídos em 57 municípios, com destaque para Nova Jaguaribara, Orós e Pentecostes. Estima-se que a produção de tilápia envolva, diretamente, cerca de mil piscicultores em todo o Ceará. Mesmo com a grande quantidade de açudes produtores de tilápia, o açude Castanhão merece destaque, pois se trata do maior reservatório hídrico do Estado do Ceará (6,3 bilhões de m³), produzindo atualmente cerca de 1.600 toneladas/ano do peixe Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus L.*) cultivada em tanques-rede, com capacidade para produzir algo em torno de 35.000 toneladas/ano (SERPA, 2014). A única desvantagem dessa grande produção é que são gerados resíduos como o material visceral que compõe cerca de 10% do peixe, os quais são

descartados no solo gerando contaminação do meio ambiente já que esse material é rico em lipídeos. O material visceral entra em decomposição gerando mau cheiro e o material líquido rico em lipídeos penetra no solo contaminando o lençol freático e conseqüentemente o próprio açude.

Assim, medidas de aproveitamento dos resíduos de pescado devem ser realizadas urgentemente para minimizar os impactos ambientais.

2.2 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente de misturas de triglicerídeos, isto é, ésteres de ácidos graxos e glicerol onde os três resíduos de ácidos graxos podem ser idênticos ou não (MORETTO; FETT, 1998). Os óleos diferem das gorduras por apresentarem-se líquidos a temperatura de 25 °C, enquanto as gorduras apresentam-se na forma sólida ou pastosa a essa mesma temperatura (BRASIL, 2005). Essa diferença deve-se, exclusivamente, à natureza do ácido ou ácidos graxos aos quais o glicerol está esterificado (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Além dos glicerídeos que podem ser mono, di e triglicerídeos, os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que são denominadas não-glicerídeos e que constrói cerca de 5% em óleos brutos e 2% em óleos refinados. Entre os grupos dessas substâncias têm-se os fosfatídeos ou fosfolipídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos insolúveis, clorofila, vitaminas lipossolúveis, lactonas e metilcetonas (FARIA, 2002). Os ácidos graxos são os principais componentes dos óleos e gorduras, podendo estar na forma livre ou fazendo parte das moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos e chegam a apresentar até 96% do peso total destas moléculas; contribuindo de forma significativa nas suas propriedades mais características (MORETTO; FETT, 1998). Constituem-se de cadeias retas de hidrocarbonetos, terminadas em um grupo carboxila numa ponta, e em um grupo metila na outra e diferem-se pelo número de átomos de carbono, bem como pela colocação e a natureza de suas ligações químicas.

A extensão da cadeia dos ácidos graxos pode variar de 4 a 30 átomos de carbono. O termo cadeia curta refere-se aos ácidos graxos com 6 carbonos ou menos, como por exemplo o ácido butírico encontrado na manteiga. Ácidos graxos de cadeia média contêm entre 8 e 12 átomos de carbono, e usualmente são encontrados em gorduras sintéticas. Ácidos graxos de cadeia longa contêm até 27 átomos de carbono (MAHAN, 1994). Quando saturados, os ácidos graxos apresentam apenas ligações simples entre carbonos e possuem

pouca reatividade química. As ligações simples contribuem para as cadeias carbônicas retas dos ácidos graxos saturados, já os ácidos graxos insaturados contêm uma ligação (monoinsaturados) ou mais ligações duplas (poliinsaturados) no seu esqueleto carbônico e possuem maior reatividade, as ligações insaturadas contribuem para a rotação dos ácidos graxos insaturados. Torna-se importante salientar, ainda, que o estado de saturação ou insaturação constitui uma importante característica química, assim como nutricional, face ao papel exercido por certos ácidos graxos nos processos metabólicos e imunitários (FRANCO, 1999).

A classe de ácidos graxos ômega-3 (w-3 ou n-3), ômega-6 (w-6 ou n-6) e ômega-9 (w-9 ou n-9) consistem de ácidos graxos insaturados contendo de 18 a 22 carbonos e sua designação ômega tem relação com a posição da primeira dupla ligação, contando a partir do grupo metílico final da molécula de ácido graxo. Os ácidos graxos n-3 apresentam a primeira dupla ligação entre o terceiro e o quarto átomo de carbono, enquanto os ácidos graxos n-6 têm a primeira dupla ligação entre o sexto e o sétimo átomo de carbono e os ácidos graxos n-9 apresentam a primeira dupla ligação entre o nono e décimo átomo de carbono (BELDA; POURCHET-CAMPOS, 1991). Os principais ácidos graxos n-3 são o ácido linolênico 18:3, o ácido eicosapentaenóico (EPA) 20:5 e o ácido docosahexaenóico (DHA) 22:6, enquanto os principais n-6 são o ácido linoléico 18:2 e o ácido araquidônico 20:4, na classe n-9 têm-se o ácido oléico 18:1 como principal componente (SUÁREZ-MAHECHA *et al.*, 2002).

Existem dois ácidos essenciais na nutrição humana: o ácido alfa-linolênico 18:3n-3 que forma parte das famílias dos ácidos graxos ômega-3 e o ácido linoléico 18:2n-6 que forma parte das famílias dos ácidos graxos ômega-6. Eles não podem ser sintetizados pelo organismo humano, sendo necessário serem introduzidos na dieta. Na tabela 1 estão destacadas fontes alimentícias dos ácidos graxos essenciais (SIRIWARDHANA *et al.*, 2004).

Tabela 1 – Fontes alimentares de ácidos graxos essenciais.

Ácidos graxos ômega-6		Ácidos graxos ômega-3	
Linoléico	Gama-linolênico	Alfa-linolênico	Docosahexaenóico Eicosapentaenóico
Óleo de algodão	Óleo de groselha	Óleo de soja	Sardinha
Óleo de Amendoim	Vegetais	Óleo de noz	Salmão
Óleo de uva	Legumes	Linhaça	Atum
Óleo de girassol		Vegetais	Cavala
		Legumes	Peixes brancos

Fonte: Sydney-Smith (2005).

Os efeitos benéficos dos ácidos graxos poliinsaturados, na saúde humana podem ser obtidos através de uma alimentação equilibrada, que proporcione uma relação adequada de ácidos graxos poliinsaturados n-6 e n-3. Segundo a Food and Agriculture Organization (1994) e o Institute of Medicine (2002) a relação entre n-3 e n-6 de 5:1 a 10:1 é considerada satisfatória.

Segundo uma pesquisa realizada pela FAO no ano 1994 estima-se que as dietas de certas comunidades ocidentais incluíam proporções médias de n-6 e n -3, em torno de 20:1 a 25:1, bastante diferentes do consumo de nossos antepassados e das recomendações atuais. Frente a isso, em vista da evolução industrial, a emergência por alimentos processados e a hidrogenação dos óleos vegetais reduziram ainda mais a concentração de ácidos n-3.

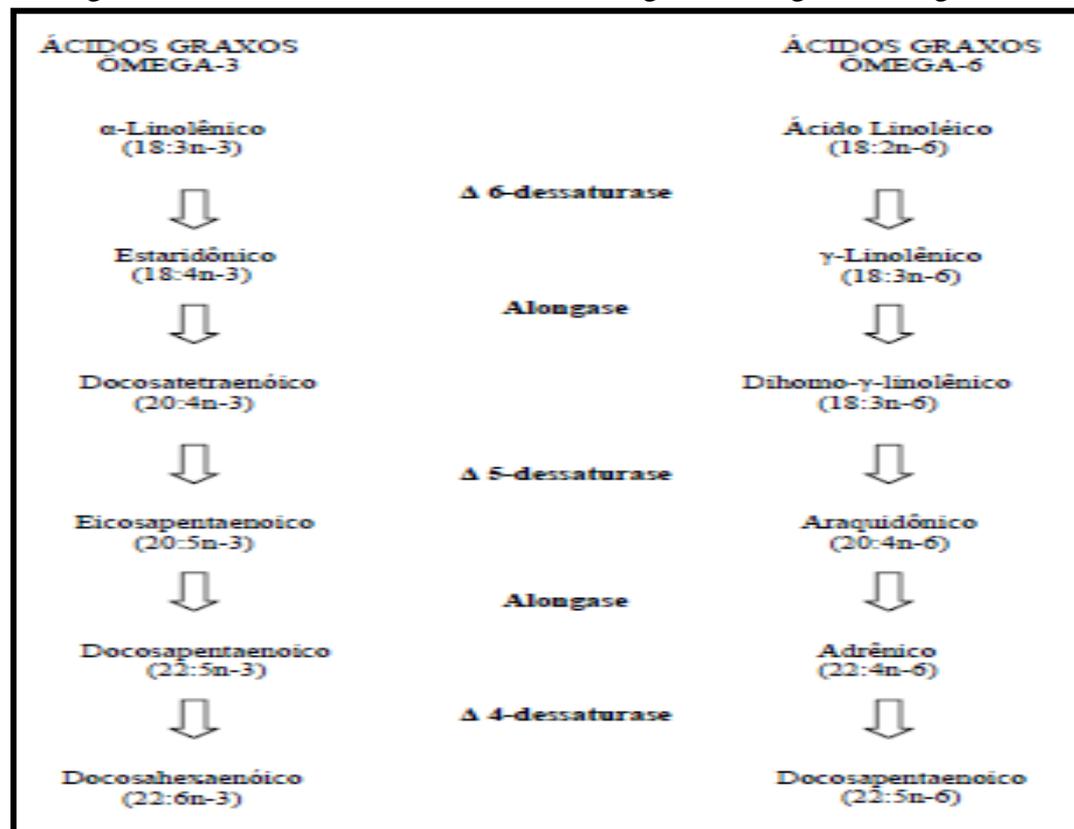
Os ácidos graxos poliinsaturados essenciais desempenham um importante papel no organismo humano, participam do metabolismo e transporte de gorduras, da manutenção da função e integridade das membranas celulares, modulação dos receptores de hormônios e função imune, além de serem precursores dos eicosanóides (prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos), um grupo de componentes semelhantes ao hormônio, que participam da regulação da pressão sanguínea, frequência cardíaca, dilatação vascular, coagulação sanguínea, lipólise, respostas imunológicas e sistema nervoso central (MARTIN *et al.*, 2006).

Os ácidos linoléico e alfa-linolênico sofrem processos de dessaturação e alongamento para formar os demais ácidos graxos das famílias n-6 e n-3. São metabolizados pelos mesmos sistemas de enzimas, estando sujeitos à inibição do competidor. Os sistemas enzimáticos têm preferência pelos ácidos graxos n-3 e não existe nenhuma interconversão entre eles. As séries de ácidos graxos essenciais n-6 e n-3 competem entre si pela mesma

enzima para dessaturação a delta-6-dessaturase, assim como, seus principais derivados os ácidos araquidônico e eicosapentaenóico (EPA) também apresentam concorrência por um único sítio para dessaturação, realizada pela enzima delta-5-dessaturase. Ambas as enzimas são chaves metabólicas clássicas e comuns para as duas vias metabólicas e apresentam maior afinidade pelos substratos mais altamente insaturados. Logo, devido essa natureza competitiva, cada ácido graxo pode interferir no metabolismo do outro, apresentando implicações nutricionais (WAITZBERG; BORGES, 2002).

O ácido linoléico (28:2 n-6) forma o gama-linolênico (18:3 n-6) que é convertido em ácido araquidônico (20:4 n-6). Em outra rota o ácido alfa-linolênico (18:3 n-3) é convertido, de forma lenta em ácido eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA), como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Processos metabólicos dos ácidos graxos ômega-3 e ômega-6



Fonte: Carvalho *et al.*, (2003).

2.2.1 Óleo de Tilápia do Nilo

Os peixes são importantes constituintes na dieta de inúmeros grupos populacionais, visto que possuem uma grande gama de nutrientes, com significativo valor nutricional, como proteínas de alta qualidade, vitaminas, sais minerais e lipídios insaturados.

O processamento de pescado utilizado para consumo humano gera uma grande quantidade de resíduos. Estes podem ser empregados na alimentação de animais, através da fabricação de silagem e farinha de pescado, podendo-se obter o óleo de pescado como um subproduto destes processos. Esse óleo pode ser refinado e utilizado na alimentação humana, em cosméticos ou ser empregado na fabricação de biodiesel, também pode ser usado na fabricação de ração dos próprios peixes, já que é fonte de gorduras insaturadas precursoras do EPA e DHA.

O óleo de pescado é obtido industrialmente através de digestão e tratamento térmico da matéria não aproveitável no processamento do pescado e atualmente responde por aproximadamente 2% da produção total mundial de óleos e gorduras. É largamente utilizado em produtos alimentícios, rações para animais e também em bens como detergentes, tintas e cosméticos (BOSCOLO; HAYASHI; MEURER, 2007).

Pode-se dividir os lipídeos de peixes em dois grupos, os provenientes do ambiente marinho e os de água doce, diferindo em sua composição de ácidos graxos. Os peixes de água salgada possuem uma composição relativamente complexa, com grande proporção de ácidos graxos com cadeia carbônica de C18, C20 e C22, enquanto os de água doce contêm menores teores de C20 e C22 insaturados e maiores teores de C16 e de C18 insaturado. Essas diferenças são atribuídas à alimentação e às condições ambientais e sazonais. Peixes de água doce, como é o caso da tilápia, geralmente contêm baixas proporções de ácidos graxos poli-insaturados w-3 e w-6 em relação a peixes marinhos, porém os mesmos ainda possuem grande quantidade de ácidos graxos linolênico e linoleico que são considerados ácidos graxos essenciais e são precursores dos ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa como o ácido graxo araquidônico (AA- C20:4), ácido graxo eicosapentaenoico (EPA-C20:5) e ácido graxo docosahexaenoico (DHA-C22:6). (CREXI, SOUZA-SOAREZ, PINTO, 2009).

Outros fatores, além da temperatura da água, contribuem para a grande variação na composição da parte comestível dos peixes, como a espécie, o sexo e grau de maturidade sexual, o tamanho, o local de captura, a natureza da alimentação e a estação do ano. Com o aumento da produção de tilápia e sua industrialização em grande escala para a produção de filés para o mercado interno e também para a exportação, produz-se uma grande quantidade de resíduos, que se compõe basicamente de vísceras, cabeças, nadadeiras, pele e espinho, visto que o rendimento do filé é de 35%, e o restante 65% é um material de ótima qualidade nutricional, para que estes resíduos possam ser armazenados, estes devem ser parcialmente desengordurados, a fim de minimizar a oxidação (VISENTANIER, 2003).

Tabela 2 - Fração lipídica do óleo de tilápia, obtido por centrifugação da silagem e de prensagem da farinha de resíduos da industrialização de tilápia.

Ácidos graxos	Óleo bruto (g/100g)	
	Silagem de tilápia	Farinha de tilápia
Dodecanóico C12	0,11	
Mirístico C14	4,74	1,96
Pentadecanóico C15	0,81	
Palmítico C16	33,19	22,59
Palmitoléico C16:1	9,94	4,44
Margárico C17	0,56	0,66
Esteárico C18	5,60	8,22
Oléico C18:1	28,60	38,81
Linoléico C18:2	16,30	12,34
Linolênico C18:3	3,10	2,34
Octadecatetraenóico C 18:4	1,50	
Araquídico C20	1,30	0,45
Cis-11-eicosenóico C 20:1	1,60	0,83
Ecosapentanóico C 20:5	<0,01	0,31
Docosahexanóico C 22:6	<0,01	0,64

Fonte: Boscolo, (2007).

Como pode-se observar na referida tabela, os ácidos graxos são predominantemente os insaturados, com maior quantidade de oleico. Podemos observar com a análise que com relação aos ácidos graxos saturados, o palmítico e o esteárico compreendem a maior fração.

No Brasil, o óleo de tilápia é usado basicamente para a produção de rações e contém os mesmos tipos de ácidos graxos que outros óleos e gorduras, diferindo apenas em seu conteúdo. Entretanto, necessita ser purificado para ser utilizado de maneira mais nobre, como na alimentação humana.

Como o óleo bruto de pescado contém os mesmos tipos de compostos ou impurezas presentes em outros óleos e gorduras brutas, destinados para fins comestíveis, estas substâncias podem ser removidas pelos mesmos processos que são utilizados para os óleos vegetais.

2.3 Oiticica (*Licania Rigida Benth.*)

A Oiticica (*Licania rígida Benth*), da família Chysobalanaceae, é uma espécie nativa do nordeste brasileiro, ocorrendo principalmente nos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Piauí e Ceará. É uma árvore ciliar encontrada principalmente a beira dos rios de água temporários do Semi-árido Nordeste. Tem grande importância pelo aspecto ambiental, pois é uma espécie arbórea perene com grande copa e tronco curto que preserva as margens dos

rios e riachos da região da caatinga além de fornecer sombra ao homem e a diversos animais. (DINIZ *et al.*, 2008).

A árvore pode atingir uma altura de até 20 m fazendo com que sua copa fique a pouca distância do solo, proporcionando a área onde se encontra mais frescor e uma colheita manual mais fácil. Por ser xerófila tem algumas características específicas como perenidade de suas folhas grossas e ásperas, revestidas de cutícula espessa que protege a sua superfície contra a evaporação. As flores são creme amareladas, aglomeradas em longos cachos (Fig. 3).

Figura 3- Oiticica (*Licania Rigida Benth*)



Fonte: Azevedo (2015).

Os frutos são ovais alongados às vezes redondos, medindo de 4 a 6 cm de comprimento, com cerca de 2 cm de diâmetro, peso médio de 4 a 7 g de coloração verde quando na maturação e coloração castanha no amadurecimento (Fig. 4). As sementes de seus frutos drupáceos, fusiformes, são os mais rápidos meio de sua regeneração. As amêndoas apresentam como caracteres externos, tegumento de coloração verde, esmaecendo-se à medida que a semente perde água. Quando desprovida do tegumento e com teor de água elevado, observa-se coloração branca amarelada, tornando-se escuras quando secas. O escurecimento evidenciado nas sementes pode ser o resultado da oxidação do óleo em contato com o ar.

Quanto às características internas, a semente é exalbuminosa, possui tecido de reserva oleaginoso de consistência firme e com coloração branca amarelada. O embrião apresenta tamanho grande e formato linear, sendo os cotilédones carnosos (crassos), dobrados com nervuras e o eixo hipocótilo-radícula curto. A dobra dos cotilédones proporciona a existência de um espaço aerífero, indicando que este espaço confere à semente a capacidade de boiar, de modo que seja facilmente transportada pelas enxurradas, visto que, não por acaso, o habitat preferido pela espécie são os aluviões que margeiam os rios e riachos (DINIZ NETO *et al.*, 2014; DUQUE, 2004; MELO *et al.*, 2006).

Figura 4- Folhas e frutos de Oiticica (*Licania Rigida* Benth).



Fonte: CENTRO NORDESTINO DE INFORMAÇÕES SOBRE PLANTAS (2015).

A semente de oiticica constitui cerca de 70 % do fruto, dessas sementes conseguimos extrair 60 a 63 % de óleo rico em ácido graxo licânico e linolênico (PINTO, 1963 *apud* BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007).

A torta da semente de oiticica, depois de extraído o óleo, apresenta a seguinte composição química, considerando-se resultados antigos (Tabela 3).

Tabela 3: Composição química da torta de oiticica

Componentes	Composição (%)
Nitrogênio total	2,11
Fósforo (P ₂ O ₅)	2,67
Cálcio (CaO)	4,54
Potássio (K ₂ O)	2,17
Umidade	10,75
Matéria seca	89,25
Proteína	6,64
Extrato etéreo	21,29
Fibras	27,50
Extrato não azotado	29,41
Matérias minerais	4,41

Fonte: Pinto (1963) *apud* Beltrão (2007).

O óleo da oiticica apresenta alta secatividade e outras propriedades, como índice de refração médio de 1,515 (25 °C) e 1,509 (40 °C), tempo de gelatinização médio de 22 min a 280-300 °C (Tabela 2). Quanto à composição química, salienta-se entre seus ácidos graxos o licânico (70 a 80%) e o linolênico (10 a 12%), com pequenas quantidades de ácido oléico, palmítico e esteárico (PINTO, 1963).

Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo de oiticica.

	Valores extremos	Valores médios
Densidade (a 25 °C)	0,958 a 0,971 g cm ³	0,960 g cm ³
(a 40 °C)	0,947 a 0,960 g cm ³	0,953 g cm ³
Refração (a 25 °C)	1,510 a 1,518	1,515
(a 40 °C)	1,504 a 1,512	1,509
Título	45 a 54 °C	52 °C
I. acidez (com)	0,3 a 1,7 mL	1,0 mL
I. saponificação	186 a 203 mgKOH/g	194 mgKOH/g
I. iodo	133 a 152 cg I ₂ por 100 g	140 cg I ₂ por 100 g
Insaponificáveis	0,4 a 0,9 %	0,50%
T. gelatinação (a 280-300)	18 a 24 min	22 min

Fonte: Pinto (1963) *apud* Beltrão (2007).

O óleo de oiticica tem atividade secante por isso é utilizado na fabricação de tintas para automóveis, tintas para impressoras e vernizes (DUQUE, 2004).

O óleo de oiticica apresenta-se como líquido transparente ou gordura conforme a temperatura ambiente; aquecido a 230 °C, durante alguns minutos, torna-se permanentemente líquido e fornece rápida secagem tornando as películas lisas e resistentes. Quando estabilizado o produto recebe o nome comercial de "óleo polimerizado" (PINTO, 1963 *apud* BELTRÃO, 2007).

Estudos realizados por Melo *et al.* (2006) mostraram que o biodiesel de oiticica, produzido por transesterificação metálica apresenta valores de massa específica e viscosidade cinemática elevados, sendo importante sua mistura com biodiesel de outras oleaginosas e/ou com óleo diesel de petróleo. O ponto de fulgor e o índice de acidez apresentaram valores dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

2.4 Refino de óleos e gorduras

Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010) tanto de fontes de origem animal como vegetal é possível se extraírem os triacilgliceróis. A operação de tratamento térmico, que rompe as estruturas celulares para liberar triacilgliceróis de subprodutos animais e de espécies de peixes subutilizadas, chama-se fluidização. Os triacilgliceróis de plantas podem ser isolados por pressão (oliva), extração por meio de solventes (sementes de oleaginosas) ou por uma combinação de ambos. Esses processos resultam em óleos brutos contendo não apenas triacilgliceróis, mas também lipídeos (incluindo os ácidos graxos livres) e materiais não lipídicos (proteínas e carboidratos), que devem ser removidos para a produção de óleos e gorduras com cor, sabor e vida útil desejados.

A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino. A definição de refino inclui um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. O refino tem a finalidade de melhoria da aparência, odor e sabor, pela remoção no óleo bruto dos componentes (DIAS, 2009; RODRIGUES, 2013):

- a) Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- b) Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) Corantes tais como: clorofila, xantofila, carotenoides;
- d) Substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres de baixa massa molecular;
- e) Substâncias inorgânicas tais como, os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- f) Umidade.

Levando em conta a similaridade dos óleos de pescado e óleos vegetais, pode-se chegar a um óleo de pescado com características comerciais aplicando o mesmo processo de

refino utilizado em refino de óleos vegetais. Por ser um óleo rico em fosfolipídeos, o refino químico é o mais apropriado (MONTE,2010).

Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010); Morais *et al.* (2001); Moretto e Fett (1998) e Sathivel *et al.* (2002), as etapas do refino químico podem ser observadas como se segue:

2.4.1 Degomagem

A degomagem é um processo que tem por finalidade remover do óleo bruto os fosfolipídeos, proteínas e substâncias coloidais o que reduz a quantidade de álcali durante a subsequente neutralização e diminui as perdas de refino. Os fosfolipídeos e as substâncias coloidais na presença da água são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, facilitando sua remoção (DIAS, 2009; RODRIGUES, 2013).

Em gorduras e óleos a presença de fosfolipídeos gera a formação de emulsões água em óleo (W/O), que fazem o óleo turvar, e quando em temperaturas acima de 100° pode representar riscos (borrifo e espuma), tendo a degomagem o papel de remover os fosfolipídeos (DAMADORAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

2.4.2 Neutralização

Os ácidos graxos livres, segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010), devem ser removidos de óleos brutos, pois causam sabor desagradável, aceleram a oxidação de lipídeos, geram espuma e interferem em operações de hidrogenação e intersterificação. Assim, mistura-se uma solução de soda cáustica com óleo bruto, para que os ácidos graxos livres formem sabões solúveis que podem ser removidos separando-se fase oleosa de aquosa (que contém os sabões).

A principal finalidade da neutralização é eliminar a acidez do óleo que pode variar de 0,5 a 40% do óleo bruto. Portanto, a adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou às vezes carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, fosfolipídeos, produtos de decomposição de glicerídeos) (DIAS, 2009; RODRIGUES, 2013).

2.4.3 Lavagem

Na lavagem de óleo de vísceras de tilápia neutralizado pode-se aquecê-lo a 88°C e se adicionar 10-20% de água quente (85 - 90°C), separando-se os resíduos de processo por centrifugação ou decantação. Para o posterior branqueamento do óleo, este deve estar seco, uma vez que essa etapa é mais efetiva quando o teor de umidade estiver em torno de 0,1%. A secagem pode ser realizada, aquecendo-se o óleo neutralizado até 80-90°C, sob vácuo de 30 mmHg¹² ou passando o óleo por uma filtração em uma coluna de algodão com sulfato de sódio anidro.

2.4.4 Branqueamento/clarificação

Nos óleos brutos costuma-se encontrar pigmentos que resultam em cores indesejáveis (carotenoides, gossipol, etc.) ou ocorrer a oxidação de lipídeos (clorofilas), assim eles devem ser removidos pela mistura do óleo aquecido com adsorventes como argilas neutras, silicatos sintéticos, carvão ativado ou terras ativadas. Remove-se o adsorvente por filtração, geralmente realizado sob vácuo para não acelerar a oxidação de lipídeos. O branqueamento tem também o benefício de remoção de ácidos graxos livres e fosfolipídeos residuais, além da destruição de hidroperóxidos lipídicos (DAMADORAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Mesmo sabendo que o processo de degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo e que a neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação e ação química, o processo exigido atualmente pelo consumidor, óleos e gorduras quase incolores, são atingidos pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado (DIAS, 2009; RODRIGUES, 2013).

2.4.5 Desodorização

A desodorização é a última etapa do refino de óleos e gorduras, que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis, incluindo as seguintes substâncias removidas (DIAS, 2009; RODRIGUES, 2013):

- Compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento do óleo e gorduras, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis fosfatídeos e outros;

- Substâncias naturais presentes nos óleos e gorduras, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;

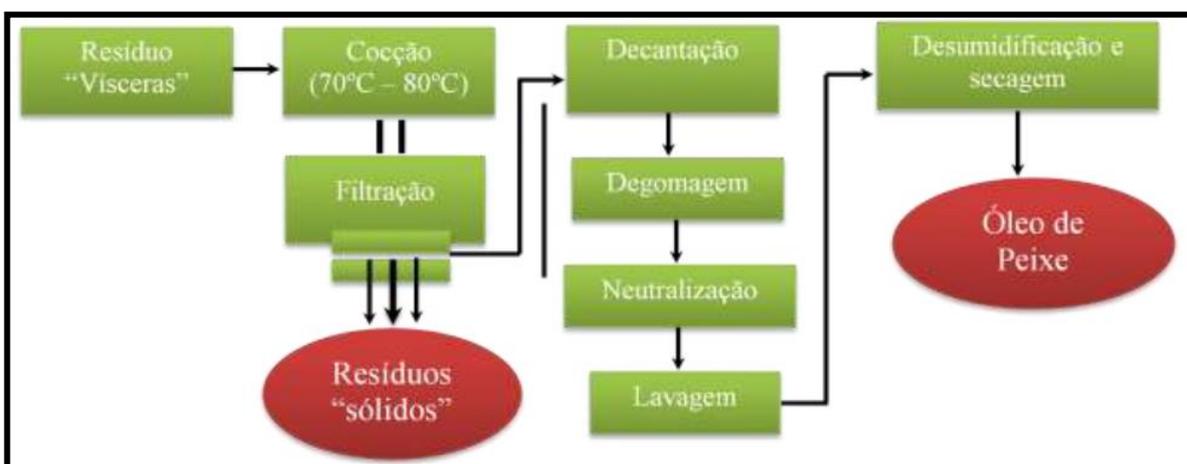
- Ácidos graxos livres e peróxidos.

Em geral, as substâncias odoríferas e de sabor indesejável são pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior àquela do ácido oleico ou esteárico. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo (pressão absoluta de 2 – 8 mmHg e temperatura de 20 – 25 °C com insuflação de vapor direto) pode-se alcançar não somente a completa desodorização, mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais.

Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010) compostos voláteis podem ser removidos submetendo-se o óleo à destilação por arraste de vapor em temperaturas elevadas (180-270° C) e pressões baixas. A desodorização também pode remover hidroperóxidos lipídicos, elevando a estabilidade oxidativa do óleo e/ou resultar em formação de ácidos graxos *trans*. Para quelar e inativar metais pró-oxidantes após a desodorização pode-se adicionar ácido cítrico (0,005-0,01%).

Enquanto para outro autor Boscolo, Hayashi e Meurer (2007) a desodorização do óleo clarificado consiste na destilação em corrente de vapor, sob pressão reduzida (1,0-8,0 mmHg abs) e temperatura elevada (200-240°C), dos ácidos graxos livres, componentes voláteis e produtos de degradação térmica.

Figura 5- Processo de extração e purificação do óleos das vísceras da Tilápia do Nilo.



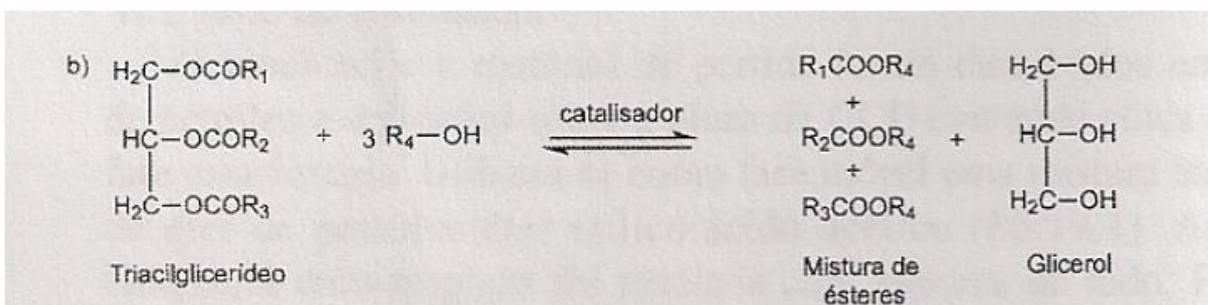
Fonte: Rodrigues, (2013).

2.5 Alcoólise Química

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, em que um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise (GERIS *et al.*, 2007). Nesta reação diacilgliceróis e monoacilgliceróis são os intermediários deste processo (MEHER *et al.*, 2006; MOURA *et al.*, 2006). A alcoólise química pode ser catalisada por ácido ou base, que acelera a conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma. Entretanto a transesterificação é mais rápida quando se utiliza um catalisador básico (GERIS *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006).

As etapas das reações que ocorrem durante a alcoólise química são reversíveis e um pequeno excesso de álcool é usado para alterar o equilíbrio para a formação de ésteres. Na Figura 6 é apresentada a reação geral para a alcoólise de um triacilglicerol. A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido ao carbono carbonílico de um dos grupos acila ao triacilglicerol, formando um intermediário tetraédrico. Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico dá origem a um éster e um diacilglicerol. O diacilglicerol pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster e o monoacilglicerol, por sua vez, passa por transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol (MEHER *et al.*, 2006; GERIS *et al.*, 2007).

Figura 6 - Reação geral para a alcoólise de um triacilglicerol.



Fonte: GERIS *et al.*, 2007.

O processo de alcoólise química é afetado por vários fatores que dependem das condições de reação. Os efeitos destes fatores são descritos abaixo.

a) Efeito dos ácidos graxos livres e umidade

O conteúdo de ácidos graxos livres e o de umidade são parâmetros fundamentais por determinar a viabilidade do processo de alcoólise química. Para realizar a reação completa de catálise básica, o valor de acidez livre (AGL) deve ser menor que 3% pois, valores maiores de acidez reduzem a eficiência de conversão (MEHER *et al.*, 2006).

Altos teores de ácidos graxos livres ocasionam a formação de sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acaba gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerol) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, esta leva à formação de ácidos graxos livres pela hidrólise dos ésteres presentes (SUAREZ-MAHECHA *et al.*, 2007).

b) Tipo e concentração de catalisador

A reação de alcoólise pode ser realizada tanto em meio ácido como básico ou utilizando enzimas. Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (GERIS *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006). A maior parte dos trabalhos descritos na literatura empregam catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH (GERIS *et al.*, 2007). Estes catalisadores são os mais utilizados por aumentar a velocidade da reação, e permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão (BONDIOLI, 2004; VICENTE *et al.*, 2004).

Os catalisadores ácidos são utilizados quando o triacilglicerol possui alto conteúdo de ácidos graxos livres e umidade. Entretanto, a reação é muito lenta e requer altas temperaturas (superiores a 1000°C) e mais de 3h para completar a reação (MEHER *et al.*, 2006). Uma estratégia conhecida desde a década de 40 e ainda usada para óleos vegetais que contém alto conteúdo de ácidos graxos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores tradicionais, fazendo-se, inicialmente, uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes através da catálise ácida, seguida da transesterificação dos triacilgliceróis em meio alcalino (SUÁREZ-MAHECHA *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006). Ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são geralmente empregados como catalisadores ácidos (GERIS *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006).

O uso de enzimas, tais como as lipases, para alcoólise de triacilgliceróis vem sendo estudado por diversos autores, no sentido de se estabelecerem condições reacionais (solvente, temperatura, pH, tipos de microrganismos que geram as enzimas, entre outras) que

constituem características satisfatórias para alcoólise industrial das diversas fontes de triacilgliceróis. Porém, os esforços esbarram no fato destas enzimas serem, caras e extremamente sensíveis ao metanol e etanol, ocorrendo uma rápida desativação (SUÁREZ-MAHECHA *et al.*, 2007).

Verifica-se na literatura que a concentração de catalisadores alcalinos utilizados para alcoólise de óleos vegetais tem variado desde 0,4 a 2,0% (p/p) de óleo.

A grande variação nas concentrações utilizadas pode ser atribuída às diferenças existentes nos diversos sistemas reacionais utilizados, tais como, tipo e razão molar do álcool utilizado, configuração do reator e matéria-prima (MEHER *et al.*, 2006; MOURA *et al.*, 2006). Para óleos de pescado, verifica-se na literatura que a concentração de catalisadores alcalinos é bem superior, em torno de 22% (LIU; ZHANG; HONG, 2006; WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998).

c) Relação molar álcool: óleo para a reação

Uma das variáveis mais importantes na reação de alcoólise química, que afetam a conversão de triacilgliceróis em ésteres, é a razão molar entre álcool e triacilglicerol. A razão estequiométrica para alcoólise requer três moles de álcool e um de triacilglicerol para a produção de três moles de ésteres e um de glicerol. No entanto, a reação de alcoólise, devido ao seu caráter reversível, requer um excesso de álcool para que haja um deslocamento da reação para a direita (MEHER *et al.*, 2006). Contudo, um elevado excesso de álcool interfere na separação do glicerol, devido ao aumento da solubilidade do éster graxo no glicerol (LEUNG; GUO, 2006; MEHER *et al.*, 2006; MOURA *et al.*, 2006).

Com relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molar, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, mas metanol e etanol são os mais frequentemente empregados (GERIS *et al.*, 2007). Metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e as suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com triacilgliceróis e dissolve facilmente o catalisador básico). Além disso, permite separação simultânea do glicerol (GERIS *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006). Entretanto, devido à toxicidade do metanol, o uso no Brasil de etanol para essa reação apresenta um grande potencial em virtude de sua baixa toxicidade e fácil disponibilidade.

2.6 Métodos de separação de ácidos graxos

Segundo Shahidi; Wanasudara, (1998) e Breivik, (2007) existem algumas técnicas de separação de ácidos graxos poli-insaturados, mas apenas alguns são adequados para produção em larga escala. Os métodos conhecidos são separação por fluido supercrítico, separação por meio enzimático, extração por nitrato de prata aquoso, destilação molecular e complexação por uréia. Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens. A seguir está a descrição de cada um destes métodos. Alguns dos métodos descritos são usados atualmente para a produção em escala industrial de produtos com diferentes teores de ácidos graxos poli-insaturados. O desafio agora é desenvolver processos com custos baixos para atender a crescente demanda de concentração e PUFA's.

2.6.1 Separação por fluido supercrítico

A tecnologia de fluido supercrítico pode ser usada para a separação de derivados de ácidos graxos, incluindo ômega-3 e ômega-6. Normalmente o solvente usado é o dióxido de carbono. Para o dióxido de carbono, o ponto crítico ocorre entorno de 73,8 bar a temperatura de 31,1°C. Dessa forma, o estado supercrítico pode ser obtido em suaves condições, sem causar problemas de estabilidade em relação aos ácidos graxos poli-insaturados. A força do solvente (fluido supercrítico) aumenta com o incremento da densidade. A densidade pode variar com a temperatura e pressão.

A separação dos compostos depende do tamanho da molécula; ou seja, o grau de insaturação não influencia nesse processo. Recomenda-se realizar a etapa de concentração para remoção de ácidos graxos saturados. Dessa forma, essa técnica faz-se excelente para a purificação de produtos em que tenha ocorrido a complexação com ureia.

O desenvolvimento satisfatório para a tecnologia por fluido supercrítico, por extrografia, ou seja a combinação de extração com cromatografia, tem sido demonstrado por pesquisadores franceses. Essa técnica pode ser aperfeiçoada economicamente pelo fracionamento supercrítico de ácidos ômega-3. É composta de três fases cromatográficas, considerando o adsorvente (fase estacionária na qual as interações com as cadeias duplas dos ácidos graxos podem ocupar espaço) e duas fases fluídicas. Ela fornece uma melhor separação se comparada à extração, maior produtividade quando comparada à cromatografia e pode ter um bom potencial para a purificação de frações de ácidos graxos ômega-3 e ômega-6.

2.6.2 Separação enzimática

A hidrólise enzimática é um recurso utilizado para produzir ácidos graxos especiais com baixo consumo energético. Os estudos sobre a aplicação de lípases na catálise de reações visando concentrar ácidos graxos poli-insaturados é um assunto recente, demonstrando resultados promissores. A aplicação industrial de lípases em reações de biotransformação tem especial importância devido a sua especificidade, uma vez que os produtos formados não poderiam ser obtidos por processos químicos convencionais e por serem efetivas sob condições brandas de operação. Os óleos de peixe têm sido utilizados na formulação de margarina.

Os concentrados baseados no processamento enzimático fornecem produtos com diferentes perfis de ácidos graxos que outros produzidos por processos físico-químicos. O procedimento enzimático pode ser combinado com outras técnicas de separação mais tradicionais para aumentar a produtividade e rendimento. As lípases de transesterificação são uma excelente alternativa para a esterificação tradicional e a destilação molecular para a concentração do conteúdo de ômega-3 e ômega-6 em óleos de peixe.

2.6.3 Extração por nitrato de prata aquoso

A separação com íons nitrato de prata aquoso concentrado representa outro método de concentração de ácidos graxos poli-insaturados. Nessa tecnologia, uma mistura de ésteres contendo ácidos graxos poli-insaturados é homogeneizada com uma solução de nitrato de prata aquoso e a maior parte da fração dos ésteres de ácidos graxos é insaturada e contém EPA E DHA, essa solução é conduzida para dentro da solução aquosa para ser complexada pelos íons de prata. Os compostos com poli-insaturados permanecem na fase orgânica. Após a remoção da fase orgânica, os ésteres dos ácidos graxos poli-insaturados são facilmente separados pela adição de água na solução aquosa. A adição de água quebra as fortes ligações entre a prata e os ácidos graxos poli-insaturados. O reagente de nitrato de prata aquoso é facilmente recuperado e é um método de concentração rápido e eficiente.

A complexação com íons de prata não deixa resíduos tóxicos no produto. Porém, a produção em larga escala exige a utilização de elevadas quantidades de prata e requer um alto custo inicial de investimento. Essa técnica não é muito aplicável.

2.6.4 Destilação molecular

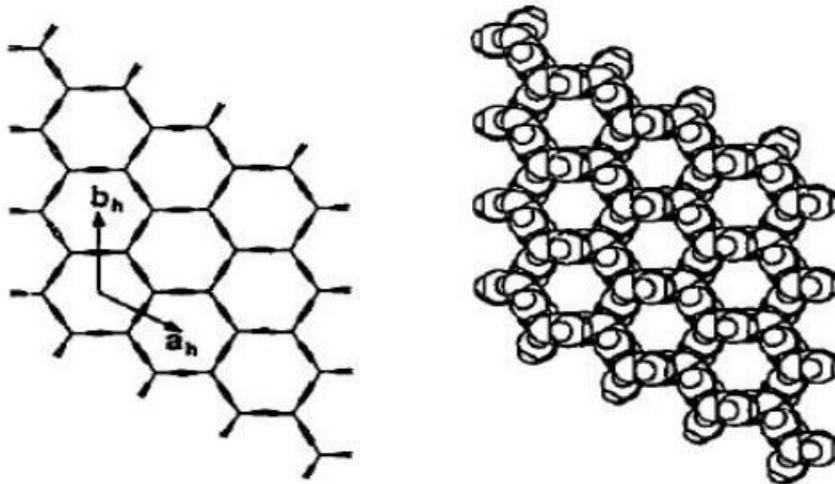
A destilação é usada para a separação parcial de misturas de ésteres de ácidos graxos. Este método utiliza-se das diferenças no ponto de ebulição e peso molecular de ácidos graxos sob pressão reduzida. Esta é uma técnica bastante antiga e requer altas temperaturas de aproximadamente 250°C.

É denominada também de destilação por via curta, em que utiliza temperaturas mais baixas e os intervalos de aquecimento de curta duração. No entanto, a separação dos ésteres de óleos de peixes marinhos ou de água doce é dificultoso, pois a separação desses componentes torna-se menos eficaz com o aumento do peso molecular. O procedimento de destilação mais amplamente utilizado é a destilação fracionada de ésteres metílicos sob pressão reduzida ($0,1 \pm 1,0\text{mmHg}$). Mesmo sob essas condições, são necessárias temperaturas moderadamente elevadas; os ácidos mais altamente insaturados, especialmente 3-PUFA são mais propensos a oxidação, polimerização e a isomerização das duplas ligações. A destilação a pressões mais baixas ainda tem sido utilizado no isolamento de alguns ácidos altamente insaturados, e é particularmente útil em estudos de polimerização para separar materiais monoméricos, diméricos e poliméricos e na separação de monoacilgliceróis de misturas de di- e triacilglicerol.

2.6.5 Método de complexação da ureia

O método de fracionamento com complexação (inclusão) com ureia baseia-se na separação pelo grau de insaturação, sendo que os ácidos graxos mais insaturados são menos incluídos nos adutos de ureia (CARVALHO *et al.*, 2003). Na presença de moléculas de cadeias retas e longas a ureia cristaliza-se em uma estrutura hexagonal de canais de diâmetro de 8-12 \AA . Esses canais formados, na presença das moléculas de cadeias sem ramificações, são suficientemente grandes para acomodar correntes alifáticas. Dessa forma, enquanto os ácidos graxos saturados de cadeias retas com seis átomos de carbono ou maior quantidade são mais prontamente incluídos nos adutos de ureia, a presença de ligações duplas na cadeia do carbono aumenta o volume da molécula e reduz a probabilidade de sua complexação com a ureia (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998).

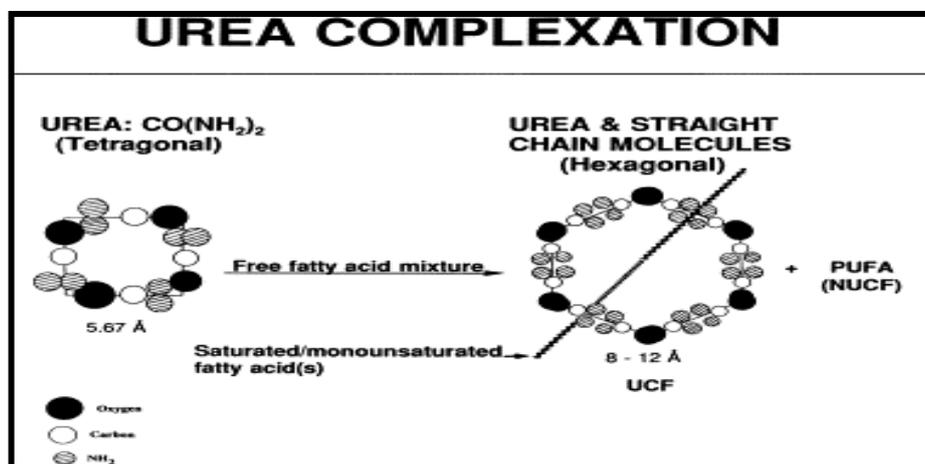
Figura 7- Estrutura hexagonal dos cristais/adutos de uréia.



Fonte: Harris, 1996.

Esta é uma técnica bem estabelecida para a eliminação de ácidos graxos saturados e monoinsaturados (LIU; ZHANG; HONG, 2006; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1999).

Figura 8 - Formação de cristais de ureia.



Fonte: Shahidi; Wanasundara, (1998).

Os ácidos graxos monoinsaturados são mais prontamente complexados em comparação aos di-insaturados que, por sua vez, são mais complexados do que tri-insaturados. Conseqüentemente, a estabilidade do ácido graxo-ureia conduz a geometria das moléculas envolvidas. Todo o desvio de um arranjo da cadeia reta enfraquece a estabilidade de inclusão. Como consequência, a formação dos compostos de inclusão na ureia depende do grau de insaturação dos ácidos graxos (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998).

As condições de processamento para a complexação com ureia variam de acordo com a concentração da solução de ureia, a relação ácido-graxo ureia, o decréscimo da temperatura de cristalização e o tempo de cristalização. Na técnica de complexação da ureia, tem-se a vantagem que os cristais complexados são extremamente estáveis e a filtração não tem que necessariamente ser realizada em temperaturas muito baixas como é requerido na cristalização de ácidos graxos com solvente (CUNHA, 2007; LIU; ZHANG; HONG, 2006; SHAHID; WANASUNDARA, 1999).

Liu, Zhang e Hong (2006) relataram o método de complexação com ureia utilizando óleo de atum. Os autores trabalharam com uma solução alcoólica de ureia 10% (p/v) em etanol 95%, homogeneizando a mistura ureia-óleo a temperatura de 60 a 70 °C sob agitação, em que obtiveram aumento total de DHA e EPA de 85,02% com relação ácido graxo-ureia de 15 mol/mol, temperatura de cristalização de -5 °C, e tempo de cristalização de 20 h.

Shahidi; Wanasundara, (1999), em seus estudos, realizaram a complexação com ureia utilizando uma solução alcoólica 20% (p/v) em etanol 95%, homogeneizando a mistura ureia-óleo a temperatura de 60 °C, sob agitação. Os autores obtiveram um total de ácidos graxos w-3 de 88,2% utilizando as condições de relação ácido graxo-ureia de 4,5 (p/p), tempo de cristalização de 24 h e temperatura de cristalização de -10°C.

2.7 Cromatografia gasosa

Essa designação “cromatografia” foi usada primeiramente pelo botânico russo M. Tswett, que a utilizou para descrever a separação de pigmentos corados de plantas com uma coluna de vidro contendo CaCO₃. Os diversos compostos apareciam como bandas coradas na coluna e por isso a escolha do nome do método (do grego: cor - chroma e escever - graphein). Tswett escolheu o nome de cromatograma para designar a série de bandas que se formavam na coluna de cromatografia quando realizou a separação de pigmentos de folhas, porém só após 1940 foi que a cromatografia deu um salto grandioso e sua importância foi reconhecida mundialmente através de vários métodos cromatográficos (PESSO, 1993).

Existem vários métodos cromatográficos desde o mais simples como a cromatografia de papel, ao mais complexo como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no entanto todos os métodos envolvem uma fase estacionária e uma fase móvel. Os componentes da mistura a separar são deslocados ao longo da fase estacionária pelo caudal da fase móvel e a separação resulta das diferentes velocidades de migração (migração

diferencial) dos diversos componentes da amostra. Alternativamente pode dizer-se que os vários componentes da amostra são retardados na sua passagem, na proporção das suas interações com a fase estacionária. Podem ser utilizadas para identificação, quantificação e isolar compostos por comparação com padrões preexistentes através da separação dos componentes de uma amostra mesmo que seja uma de uma mistura complexa (PESSOA, 1993; RODRIGUES,2013).

A técnica usada na cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente por uma coluna, onde é injetada uma amostra que será vaporizada e arrastada através da coluna. As substâncias da amostra depois de separadas chegam ao detector que gera um sinal para o sistema de registro e tratamento de dados. A vantagem da cromatografia gasosa é que ela tem uma ótima resolução, permitindo a análise de dezenas de substâncias da mesma amostra (COLLINS, BRAGA BONATO, 2012).

A cromatografia gasosa é ideal para identificar o perfil de ácidos graxos de óleos e gorduras possibilitando a identificar a composição completa dos ácidos graxos em tempo relativamente curto de aproximadamente uma hora, porém as amostras devem ser esterificadas para converter os ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos.

3 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais utilizados na caracterização das vísceras de tilápia do Nilo foram realizados de acordo com os Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do instituto Adolfo Lutz (2005) (IAL) e as normas da AOCS (American Oil Chemists Society).

3.1 Reagentes e soluções utilizadas

Todos os reagentes empregados foram de pureza analítica, das marcas Quimis, VETEC®, Dinâmica e Sigma-Aldrich.

3.1.1 Amostras de vísceras

As vísceras de tilápia do Nilo, sem a bile e congeladas foram coletadas em uma peixaria da cidade de Fortaleza, transportadas em isopor para o Laboratório de produtos e processos (LDPP) em sacos plásticos de 1 quilo para facilitar o manuseio na etapa de cocção. O congelamento funciona como um mecanismo para liberar o óleo contido nas vísceras.

3.1.2 Extração do óleo de vísceras de tilápia

A extração do óleo bruto foi realizada pelo método a quente indireto. O procedimento consistiu no aquecimento à pressão atmosférica, em banho-maria, sob condições de temperatura operadas na faixa de 60 °C a 65 °C, em um béquer de capacidade adequada acoplado a um agitador mecânico. Após um tempo de aproximadamente uma hora, a massa obtida foi peneirada em um conjunto de peneiras Mesh (8 mm – 25 mm), no intuito de remover resíduos sólidas remanescentes.

Após este processo obteve-se o óleo bruto que precisa ser refinado para obter qualidade de óleo comestível.

3.1.3 Rendimento do Óleo Bruto extraído

O rendimento foi expresso como uma relação entre a massa de óleo extraído por massa de vísceras, conforme Souza, 2014, multiplicado por 100.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{massa de óleo extraído(g)}}{\text{Massa de vísceras(g)}} \times 100$$

3.1.4 Estabilidade do óleo extraído das vísceras em horas

Para a avaliação da estabilidade do óleo de vísceras foram realizados sete experimentos nos seguintes tempos 2h, 4h, 6h, 10h, 14h, 20h e 24h, sendo medida a porcentagem de ácidos graxos livres de cada amostra. As vísceras foram obtidas logo após a evisceração do pescado e acondicionadas em sacos plásticos. Cada saco plástico foi identificado com o respectivo tempo ao qual só com a chegada desse tempo o óleo seria extraído e feita a posterior análise de acidez em ácido oleico. A tabela a seguir mostra o cronograma das análises.

Tabela 5 - Cronograma de horas para extração do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo.

Experimento	Tempo (h)
01	2h
02	4h
03	6h
04	10h
05	14h
06	20h
07	24h

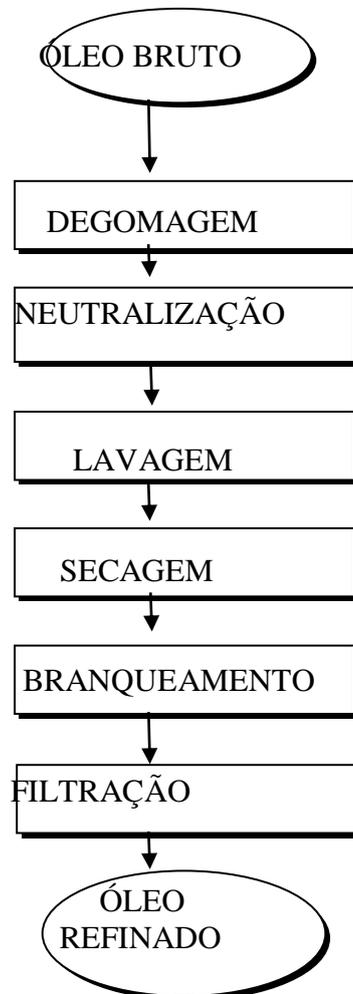
Fonte: Lemos, (2015).

3.2 Refino do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo

O refino do óleo bruto de vísceras de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) foi realizado conforme as metodologias descritas por Morais *et al.*, (2001), Moretto e Fett, (1998) e AOCS (1990) constando das seguintes etapas: Degomagem, Neutralização, Lavagem, Secagem, Branqueamento e Filtração. Foram feitas adaptações e não foram

realizadas as etapas de desodorização e winterização. As etapas de refino são descritas na figura 9 a seguir.

Figura 9 – Etapas de refino de óleo bruto de vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*).



Fonte: Lemos, 2015.

3.2.1 Degomagem

A degomagem foi realizada pelo método de degomagem com água, obedecendo a metodologia descrita por Moretto e Fett, (1998) com modificações, em que adiciona-se 5% de água a temperatura de 60°C a 70°C em relação à massa de óleo sob agitação magnética por 20 a 30 minutos. O óleo também deverá estar aquecido a 50°C. Após esse tempo o óleo é colocado em funil de decantação por 4 horas para separação das fases, no qual a parte superior é o óleo degomado e a inferior são os fosfolípidos que ao se hidratarem absorvem outros compostos como os açúcares, proteínas, sais de ferro etc.

3.2.2 Neutralização

O óleo degomado foi neutralizado de acordo com a metodologia oficial da AOCS método Ca9b-52 citada por Sathivel *et al.*, (2003), em que para cada 100g de óleo degomado usa-se 12,6ml de hidróxido de sódio a concentração de 9,5% sendo a mistura submetida a temperatura de 65°C sob agitação com barra magnética durante 30 minutos. Após os 30 minutos a amostra é mantida em ausência da temperatura, mas ainda sob agitação até temperatura ambiente, ao atingir a temperatura ambiente a mistura é deixada em repouso por seis horas.

3.2.3 Lavagem

O óleo neutralizado foi lavado de acordo com a metodologia oficial da AOCS método Ca9b-52 citada por Sathivel *et al.*, (2003), em que o mesmo é acrescido de 10% de água aquecida a 80°C e submetida a agitação por 20 minutos depois colocada em funil de decantação para a separação do sabão como precipitado. O óleo também deverá ser aquecido em torno de 60 °C, o processo de lavagem deverá ser realizado duas vezes.

3.2.4 Secagem

A secagem foi realizada com o aquecimento do óleo a aproximadamente 70°C e posterior filtração do óleo neutralizado e lavado por uma coluna de algodão com sulfato de sódio anidro (MORAIS *et al.*, 2001).

3.2.5 Branqueamento/Clarificação

O branqueamento foi realizado com a adição das seguintes terras: 5% de argila, 3% de Sorbisil e 1% Diatomita, que ficamram em contato com a amostra durante 30 minutos a temperatura de 70°C sob vácuo e agitação magnética. Ao fim dos 30 minutos, desligou-se o aquecimento permanecendo a agitação magnética até a amostra atingir a temperatura ambiente. A amostra em temperatura ambiente permaneceu em repouso por 24 horas para poder dar seguimento a etapa posterior (MORAIS *et al.*, 2001).

3.2.6 Filtração

Para a operação de filtração do óleo branqueado, foi utilizada uma pré-capa de terra diatomácea do tipo celite. A filtração do óleo de tilápia foi sob vácuo de 280 a 500 mmHg.

3.3 Análises Físico-Química dos Óleos

Após a obtenção do óleo refinado para avaliação de sua qualidade o mesmo foi analisado conforme os parâmetros de Umidade, Ácidos graxos livre (AGL), Índice de acidez, Índice de Iodo, Índice de peróxido e Índice de saponificação, todos de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2005) (IAL).

3.3.1 Índice de Umidade por Karl Fischer

Esta análise foi realizada de acordo com a norma da **ASTM D6304-07**. Para a realização deste procedimento utilizou-se o aparelho KF Coulometer modelo 831 da METROHM®.

3.3.1 Índice de Acidez (AOCS Ca 5a – 40)

As análises de índice de acidez para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3.3.2 Índice de Saponificação (AOCS Cd 3 – 25)

As análises de índice de saponificação para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3.3.3 Índice de Iodo pelo Método de Wijs (A.O.C.S. Cd 1 – 25)

As análises do índice de iodo para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3.3.4 Índice de Peróxido(AOCS Cd 8 – 53)

As análises do índice de peróxidos para os óleos foram realizadas de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3.3.5 Metodologia da alcoólise química

Para realização da reação de alcoólise química foram seguidas as seguintes etapas:

- Foram pesados 10g de óleo de Tilápia refinado.
- Adicionou-se 0,008g de BHT + 2,2 g de KOH + 60 ml de etanol.
- Aquecer a 40° C e a pressão de 400mmHg por 1 hora.
- Adicionou-se água destilada 2 vezes o peso do óleo.
- A amostra foi acidificada a pH de 4,5.
- Adicionou-se hexano 4 vezes o peso do óleo.
- A amostra foi colocada para separação das fases em funil de decantação.
- A fase hexanica foi seca com sulfato de sódio anidro.
- A amostra foi levada para rotoevaporação a 40°C a pressão de 700mmHg.

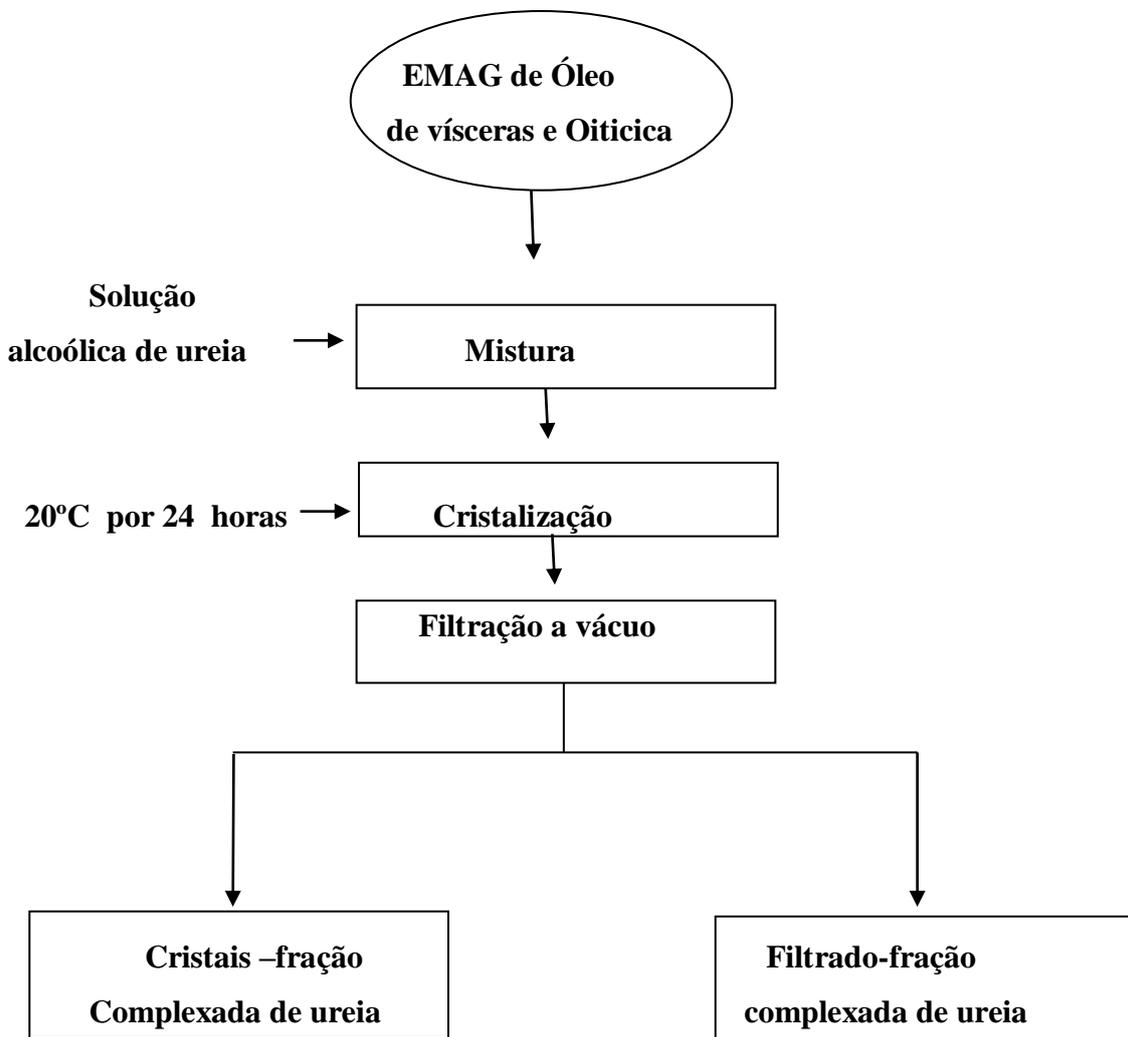
3.3.6 Metodologia de complexação com Ureia, utilizando ésteres metílicos de óleo de vísceras de tilápia do Nilo

A reação de complexação com ureia foi realizada em freezer da marca Brastemp. Nesta reação os ácidos graxos livres resultantes da reação de alcoólise química foram misturados com uma solução alcoólica (etanol aquoso 95%) de ureia 20% (p/p). A relação de ácido graxo: solução de ureia utilizada na reação foi de 1/7. A mistura de ácidos graxos: ureia permaneceu a -20°C durante 24 h. Os parâmetros: temperatura de cristalização, concentração da solução de ureia e relação ureia: ácido graxos foram determinados conforme referências

bibliográficas (LIU, ZHANG, HONG, 2006; GÁMEZ-MEZA *et al.*, 2003; WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999; GANGA *et al.*, 1998).

A separação dos cristais formados foi realizada por filtração a vácuo. A parte líquida (fração não complexada) foi diluída com volume igual de água e acidificada a pH 4-5 com HCl 6 N, após adicionou-se volume igual de hexano e agitou-se a mistura por 1 h, transferindo então a um funil separador. A camada de hexano foi lavada com água destilada (igual volume) e separada a água. Após foi adicionado sulfato de sódio anidro e o solvente restante foi removido a 40°C.

Figura 10- Fluxograma do processo de complexação com ureia.



3.3.7 Esterificação dos EMAG para cromatografia gasosa

As amostras foram esterificadas para posterior análise cromatográfica segundo norma do Instituto Adolf Lutz (2005):

Pesou-se entre 30 a 100mg de óleo em tubo de centrífuga de 30 ml com tampa.

- Adicionou-se 3 ml de hexano para solubilizar a amostra.
- Adicionar 4 ml de solução alcoólica de NaOH 0,5M .
- Fechar o tubo e aquecer em banho-maria por 3 a 5 minutos a de temperatura entre 65-75°C, até a dissolução dos glóbulos de gordura e a solução ficar transparente.
- Esfriar em água corrente e acrescentar 5ml da solução esterificante.
- Aquecer em banho-maria a 65-70°C por 5 minutos e esfriar em água corrente o mais rápido possível.
- Adicionar 4 ml de solução saturada de NaCl e agitar o tubo por 30 segundos em vórtex.
- Colocar o matéria para separar as fases.
- Retirar a parte superior com pipeta automática
- Submeter a amostra a secagem .

Solução Esterificante: 10g de NH_4Cl , adicionar 300 de metanol, adicionar 15 ml de ácido sulfúrico. Adicionar o ácido sulfúrico em pequenas porções sob agitação.

3.3.8 Determinação dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo e de semente de Oiticica

A determinação da composição química dos ácidos graxos dos óleos de vísceras de Tilápia do Nilo e semente de Oiticica foi realizada por cromatografia gasosa (CG), com detector de ionização de chama (FID). Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção das amostras com o tempo de retenção dos padrões cromatográficos dos ácidos graxos. A quantificação foi feita pela conversão das áreas dos picos em concentrações das curvas de calibrações dos padrões. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo 17^a, com coluna capilar Supelco 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano com 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme da fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. As condições operacionais foram: Temperatura inicial da coluna 150 °C, temperatura do detector de 280 °C, programação de temperatura da coluna: de 15 °C/min. até 240 °C e mantida por 2 minutos e em seguida 20°C/min. até 260 °C mantida por 21 min. Os outros parâmetros cromatográficos

foram operados da seguinte forma: Modo split 1:30, pressão de 206 atm, fluxo do gás de 1,5 mL/min, velocidade linear de 32,6 mL/min e fluxo total de 55 mL/min.

Para a preparação das amostras padrões de ácidos graxos, procedeu-se da seguinte maneira: dissolveu-se a amostra de padrões multi elementar em 5 mL do solvente diclorometano. Esta solução principal apresenta uma concentração de 10000 mg/L e desta solução foram preparadas diluições com as seguintes concentrações: 1000 mg/L, 7000 mg/L, 4000 mg/L, 2000 mg/L, 1000 mg/L e 400 mg/L. E em seguida construiu a curva de calibração para a quantificação dos ácidos graxos presentes nos óleos. Após a transesterificação dos óleos, retirou-se 75 μ L da amostra e dissolveu-se em 10 mL de diclorometano e desta solução retirou-se 1 μ L e injetou-se no cromatógrafo nas condições descritas acima.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das condições de coleta, armazenamento e tempo de extração do óleo de vísceras de Tilápia

A coleta e o armazenamento das vísceras de tilápia podem ser realizados em sacos plásticos. O armazenadas deve estar sob congelamento até no máximo 10 horas antes de submetê-las à extração do óleo. O armazenamento das vísceras sob congelamento deve ser no máximo 2 horas após a evisceração. Observa-se abaixo que na hora 6 o índice de acidez ainda se encontra em 1,78 mg/KOH/g, esse índice se encontra dentro do padrão estabelecido por Bellaver e Zanotto(2004) para óleo de peixes que é de 2,5 mg/KOH/g. A tabela 6 mostra o resultado da acidez do óleo vísceras de tilápia extraído em horas de armazenamento.

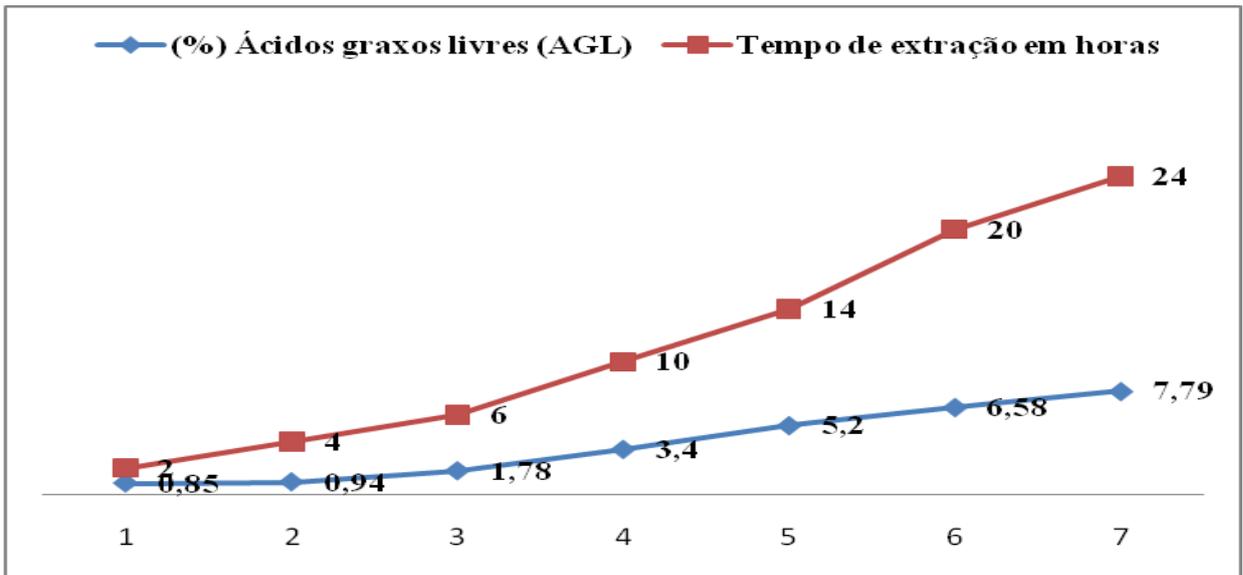
Tabela 6 - Resultado do rendimento e estabilidade do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo

Experimento	Tempo de extração em horas	Rendimento em (%)	(%) Ácidez em ácido oleico
01	2	51,2	0,85 ±0,03
02	4	52,5	0,94 ±0,00
03	6	53,4	1,78 ±0,05
04	10	52,1	3,40 ±0,09
05	14	51,5	5,20 ±0,04
06	20	52,3	6,58 ±0,00
07	24	53,4	7,79 ±0,00

Fonte: elaborada pelo autor * Valores médios ± erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

O gráfico abaixo apresenta os valores da acidez em ácido oleico do óleo das vísceras após determinados tempo de armazenamento. Observamos que a acidez aumenta junto com o aumento do tempo.

Gráfico 3- Variação do índice de acidez com o tempo de armazenamento.



Fonte: Lemos (2015)

4.2 Rendimento do óleo extraído do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo

As vísceras caracterizam a parte não aproveitável do pescado, sendo, portanto necessário a aplicação de processos para que a mesma tenha uso. Atualmente as vísceras são utilizadas para a extração de material lipídico que pode seguir tanto para a indústria de rações animais e produção de biodiesel, quanto para a fabricação de cápsulas de ômega 3 na indústria alimentícia.

Segundo Bery, 2012 as vísceras compõe 10% do peso do pescado. Na extração do óleo foram obtidas três fases: uma sólida composta de órgãos da tilápia e duas líquidas, sendo uma a fase oleosa e a outra a borra. O rendimento do óleo extraído das vísceras de tilápia foi de aproximadamente $51,3 \pm 2,0\%$, e o restante fase sólida (gônadas, fígado, intestino e estômago) e borra $48,7 \pm 1,5\%$ em relação a massa de vísceras, esses últimos podem ser usados para produção de adubo orgânico. Os resultados encontrados foram semelhantes aos encontrado por Dias (2009) e Rodrigues (2013) que encontraram $50 \pm 3,3\%$ de óleo e $48,1\%$ da fase sólida e borra. Pessoa, 1994 encontrou concentrações semelhantes em óleo de fígado de cações lixa $54,2\%$, Sucuri $55,1\%$ e Lombo preto $51,3\%$.

4.3 Análises físico-químicas do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo submetido as etapas de refino

O processo de refino químico ou alcalino do óleo de peixe bruto inclui a degomagem, neutralização, lavagem, secagem e clarificação do óleo. A degomagem visa a remoção, eliminação ou inativação de fosfolipídeos e substâncias afins, além da eliminação de outras impurezas, como sabões e íons metálicos. Na etapa de neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso e eliminados com hidratação. O óleo a ser branqueado ou clarificado é tratado com materiais adsorventes a fim de haver remoção de pigmentos, produtos de oxidação, metais e outros. O óleo de peixe é bastante susceptível a oxidação e até mesmo no processo de refino este pode vir a ser oxidado (MORAIS *et al*, 2001).

Nos resultados abaixo está às modificações físico-químicas ocorridas no óleo de peixe em cada etapa de refino.

4.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade é a quantidade de água livre encontrada em uma substância e está diretamente relacionada com a estabilidade, qualidade e composição. Quanto menor a quantidade de água, maior a qualidade do produto, pois o mesmo terá aumentada sua durabilidade (CECCHI, 2003). Segundo o livro **MANUAL DO BIODIEL** (KNOTHE; KRAHL, 2006), o óleo deve apresentar teores de umidade abaixo de 500 ppm. Uma vez que este parâmetro possibilita, a formação de reações paralelas, tal como a saponificação. O óleo de vísceras de Tilápia do Nilo precisou passar por uma secagem em estufa já que o hidróxido usado na neutralização confere água a amostra e outros passos do processo de refino também aumentam a umidade do óleo refinado. Após secagem em estufa o óleo foi filtrado em uma coluna de sulfato de sódio anidro. O valor obtido para o teor de umidade do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo foi de 270,6 ppm.

4.3.2 Porcetagem de Ácidos Graxos Livre (AGL)

A Tabela abaixo apresenta os valores para porcentagem de Ácidos graxos livres, do óleo bruto, degomado, neutralizado e clarificado.

O conteúdo inicial de ácidos graxos livres do pescado se deve as enzimas endógenas contidas em suas vísceras Crexi, Souza-Soarez, Pinto, (2009), o que aumenta a necessidade de refrigeração e extração do óleo de vísceras rapidamente após a evisceração. Os resultados encontrados tiveram diferença significativa em todas as etapas de refino. A porcentagem de ácidos graxos livres encontrada no óleo bruto de tilápia foi de $1,01 \pm 0,003$, valor abaixo do previsto pelo regulamento do Riispoa, 1959 para óleo de peixes, que diz que a porcentagem de ácidos graxos livres tem que ser no máximo 3%, indicando que a qualidade das vísceras adquiridas com a refrigeração ou congelamento e extração do óleo nas primeiras horas após a evisceração dos peixes é muito importante para a variação desse parâmetro.

Tabela 7- Resultados da análise de ácidos graxos livres (AGL) e acidez em ácido oleico.

Etapas de Refino	% Ác. Graxos Livres	Acidez
Óleo Bruto	$1,01^a \pm 0,003$	$2,01^a \pm 0,005$
Degomado	$0,95^b \pm 0,001$	$1,89^b \pm 0,001$
Neutralizado	$0,14^c \pm 0,001$	$0,27^c \pm 0,003$
Clarificado	$0,07^d \pm 0,002$	$0,13^d \pm 0,004$

Fonte: elaborada pelo autor. * Valores médios \pm erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

Durante a etapa de degomagem a porcentagem de ácidos graxos livres encontrados, diminuiu em relação ao óleo bruto, onde obtivemos o valor de $0,95 \pm 0,01$, isso se deve porque a degomagem realizada foi com adição de água que remove fosfolípidos hidratáveis, sabões e impurezas, também nos mostra que a temperatura utilizada não afetou o óleo, mantendo os índices de peróxido, iodo e saponificação, praticamente inalterados. Morais *et al* (2001) utilizou degomagem ácida em óleo de carpa, porém o teor de AGL aumentou significativamente.

Crexi *et al.*, 2010 e Dias (2009) encontraram teores de 0,44 e 0,22 respectivamente para óleo de tilápia neutralizado, resultados próximos ao encontrado nesse trabalho que foi de $0,14 \pm 0,001$, mostrando a eficiência desse processo com a eliminação dos ácidos graxos livres.

Na etapa de clarificação/branqueamento remove-se pigmentos, ácidos graxos livres e outras impurezas remanescentes das etapas anteriores. O resultado obtido de AGL foi de $0,007 \pm 0,002$ mostrando a eficiência dos adsorventes utilizados, Sathivel *et al.* (2003) cita que os níveis aceitáveis de AGL em óleos refinados de peixe é até 3% , mostrando que o óleo está de acordo com os parâmetros de qualidade.

4.3.3 Índice de Peróxido

O índice de peróxido está também relacionado à degradação dos óleos, uma vez que o mesmo quantifica o peróxido presente na amostra, sendo que o peróxido é um produto gerado no processo de oxidação dos triglicerídeos.

Os resultados obtidos para o índice de peróxido obtiveram diferença significativa em todas as etapas de refino. O índice de peróxido obtido no óleo bruto foi de $7,69 \pm 0,2$ mEq/Kg, esse índice indica o estado de conservação do óleo e a boa qualidade do processo de extração que foi a cocção, já que não afetou as características físico-químicas do óleo, confirma também, o bom estado de conservação das vísceras, ficando o mesmo dentro dos padrões estabelecidos por Brasil (2005) para óleos vegetais que é de no máximo 10mEq/Kg. Nas etapas de degomagem, neutralização e clarificação, os índices de peróxidos obtidos foram de $5,27 \pm 0$, $3,36 \pm 0,01$ e $1,99 \pm 0,05$, respectivamente, observa-se que os valores são significativamente diferentes. Os índices obtidos nesse estudo estão dentro do padrão requerido para qualidade de óleos para consumo humano que é de 8 mEq/Kg (Boran *et al.*, 2006), outro fator que pode ter contribuído para o menor índice de peróxido é o baixo índice de iodo que torna o óleo mais estável para as degradações (Segura, 2012). Esse resultado também mostra a eficiência do processo de refino, pois o intuito do mesmo é diminuir impurezas do óleo bruto.

Tabela 8- Resultados da análise de Índice de Peróxido

Etapas de Refino	Índice de Peróxido
Óleo Bruto	$7,69^a \pm 0,002$
Degomado	$5,27^b \pm 0,001$
Neutralizado	$3,36^c \pm 0,005$
Clarificado	$1,99^d \pm 0,001$

Fonte: elaborada pelo autor * Valores médios \pm erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

4.3.4 Índice de Iodo

O índice de Iodo é a medida da presença de insaturações em óleos sendo importante para a classificação de óleo e gorduras e para o controle de alguns processamentos por determinar o peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes (CECHI, 2003).

O índice de iodo obtido foi de $51,66 \pm 0,04$ mgI₂/g, sendo um índice considerado baixo já que para Bellaver, 2009, estipula para óleos de peixes os valores de 170-190 mgI₂/g. O baixo valor do índice de iodo pode ter sido promovido pela dieta das tilápias utilizadas no experimento, já que as mesmas eram advindas em criação de cativeiro e alimentação das mesmas é baseada em rações artificiais e as mesmas não favorecem um perfil lipídico rico em ácidos graxos insaturados (SARGENT *et al.*, 2002).

Tabela 9- Resultados da análise do Índice de Iodo.

Etapas de Refino	Índice de Iodo
Óleo Bruto	51,66 ^c ± 0,04
Degomado	51,91 ^c ± 0,10
Neutralizado	70,38 ^b ± 0,10
Clarificado	82,49 ^a ± 0,40

Fonte: elaborada pelo autor. * Valores médios ± erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

4.2.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação de triglicerídeos irá variar obedecendo aos seus ácidos graxos constituintes. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Esse índice é importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras degradadas adicionadas em óleos e gorduras em bom estado de conservação com o intuito de fraude (CECHI, 2003). O resultado obtido mostra que não houve diferença significativa no óleo bruto, neutralizado e clarificado. Os mesmos tiveram os valores de $195,60 \pm 0,4$, $196,66 \pm 0,3$, $195,49 \pm 0,8$, isto é, o esperado, pois as etapas de refino (neutralização e clarificação) não alteram a composição dos ácidos graxos dos triacilgliceróis, porém o óleo degomado apresenta diferença significativa sendo seu valor de $207,43 \pm 0,1$, isso se deve ao fato de nessa etapa ser adicionado água e a mesma reagiu com os ácidos graxos aumentando o índice de saponificação. Crexi *et al.* (2010) encontraram para óleo branqueado de vísceras de carpa índices de saponificação de 205 mgKOH/g o qual está próximo aos encontrados neste estudo.

Tabela 10- Resultados da análise do índice de saponificação

Etapas de Refino	Índice de Saponificação
Óleo Bruto	195,60 ^b ± 0,4
Degomado	207,43 ^a ± 0,1
Neutralizado	196,66 ^b ± 0,3
Clarificado	195,49 ^b ± 0,8

Fonte: elaborada pelo autor. * Valores médios ± erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

4.3 Análises físico-químicas do óleo Oiticica, submetido as etapas de refino

Para que possamos utilizar o óleo de oiticica como biodiesel ou em alimentos há a necessidade de analisar as suas propriedades físico-químicas. Foi realizada a caracterização físico-química onde determinou-se o índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e índice de peróxido. A tabela 11 apresenta os valores encontrados para os óleos bruto e refinado. Após a caracterização de ambos os óleos, verificou-se diferenças significativas em suas propriedades, o óleo bruto apresenta acidez maior que o óleo refinado, indicando a importância do refino na diminuição dos ácidos graxos livres na amostra. Em estudo feito por Vieira *et al.* (2010) foram encontrados valores de 20,66 mg/KOH/g de acidez para o óleo bruto de oiticica, estes valores sugerem que a qualidade da matéria prima, estocagem e quantidades de gomas influenciam na variação desse resultado.

Tabela 11- Resultados das análises físico-químicas do óleo de oiticica

Etapas de Refino	Índice de Acidez	Índ. Saponificação	Índ. Iodo	Índ. Peróxido
Óleo Bruto	1,17±0,05 ^a	176,51±0,86 ^a	85,58±0,90 ^a	21,86±0,05 ^a
Óleo Refinado	0,97±0,00 ^b	168,18±0,79 ^b	78,19±0,39 ^b	6,53±0,01 ^b

Fonte: elaborada pelo autor. * Valores médios ± erro padrão (em triplicata). Letras com sobrescritos diferentes apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

O índice de iodo é um parâmetro usado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais. Na literatura, os valores para o índice de iodo em geral são apresentados como uma faixa de valor, ao invés de um número fixo, pois o grau de insaturação varia de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo (MAIA, 2006).

Para a amostra de óleo bruto e refinado de oiticica foi encontrado respectivamente os valores de 85,58 e 78,19 mg I₂/100g, inferior ao obtido na literatura (140 – 190 gI₂/100g) (TEMPERINI, 2004). O menor valor encontrado pode indicar possível degradação da amostra ou ainda ser devido às etapas de tratamento às quais o óleo foi submetido, a exemplo da degomagem, no qual é submetido a aquecimento (60 – 70° C), além da etapa de secagem. O resultado de diminuição do índice de iodo é confirmado pelo índice de saponificação, sendo que a diminuição do índice de saponificação indica que está havendo aumento da massa molar das cadeias dos ésteres metílicos presentes no óleo.

A presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Mesmo assim a Resolução ANVISA nº 482/1999, estabelece valores limites para alguns óleos comestíveis, sendo considerados bons para o consumo aqueles que apresentem um valor máximo de 10 meq/Kg de óleo ou gordura. Nesse trabalho foi encontrado valores que variaram de 21, 86 meq/Kg no óleo bruto a 6,53 meq/Kg no óleo refinado, resultado próximos aos obtidos por Melo (2010) que foi de 10,67 meq/Kg.

4.4 Perfil de ácidos graxos presentes no óleo de vísceras de Tilápia do Nilo e oiticica

Os resultados da composição química dos ácidos graxos presentes no óleo degomado e no óleo complexado extraído das vísceras da Tilápia do Nilo são mostrados na Tabela 12 e 13 e o resultado do óleo de oiticica é mostrado na tabela 14.

Foram detectados 16 ácidos graxos no óleo degomado de vísceras de Tilápia do Nilo conforme tabela 12, dentre estes, os ácidos majoritários foram o oléico (C18:1) seguido do Ácido Alfa-linolênico (C18:3 ω 6), linoléico(C18:2 ω 6) com valores de 73.53%, 5.49% e 4.43 % respectivamente.

Os ácidos graxos essenciais são muito importantes para a nossa saúde e tem como fonte principal os peixes de águas marinhas, porém os peixes de água doce tem a propriedade de alongar ácidos graxos precursores através das enzimas dessaturases que estão presentes de uma forma geral nesses peixes (TOCHER; GHIONI, 1999). Nesse caso os valores encontrados para ALA (5,49%) e LA (4,43%) como precursores poderá ser utilizado para suprir a carência de AGE.

Nas vísceras das tilápias as somatórias dos ácidos graxos saturados (AGS) e poliinsaturados (AGPI) foram de 2,45% e 21,67%, respectivamente. Os valores das razões de ácidos graxos poliinsaturado/ácidos graxos saturados (AGPI/AGS) e a razão de ácidos graxos ômega-6/e ácidos graxos ômega-3(n-6/n-3) foram de 8,8 e 9,7 respectivamente (Tabela 10).

Em fígados de tilápias, os valores encontrados por Carapelli (2004) para as razões foram de 0,5 para a AGPI/AGS e de 3,1 para n-6/n-3, já Souza, (2005) encontrou em vísceras de tilápia as somatórias dos ácidos graxos saturados (AGS) e poliinsaturados (AGPI) de 29,5% e 25,3%, respectivamente e valores das razões de ácidos graxos poliinsaturado/ácidos graxos saturados (AGPI/AGS) e a razão de ácidos graxos ômega-6/e ácidos graxos ômega-3(n-6/n-3) foram de 5,5 e 0,9.

Segundo DHSS,1984 as dietas que apresentam razão AGPI/AGS superior a 0,45 e razão n-6/n-3 inferior a 4 (DH, 1994) são consideradas saudáveis sob o ponto de vista nutricional para humanos. Podemos observar com esses resultados que o óleo de tilápia analisado nesse trabalho que a razão n6/n3 não apresentou resultados dentro dos padrões da literatura citada. É visto que estratégias devem ser tomadas para baixar esses valores e visto que a composição lipídica dos peixes é um reflexo direto da sua dieta portanto se uma determinada espécie de peixe receber alimentos com razões de AGPI/AGS e n-6/n-3 satisfatórios, sua carne apresentará um conteúdo lipídico desejável sob o aspecto nutricional.

Tabela 12- Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo degomado

Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo (%) degomado.					
Á.G Saturados	%	Á.G Mono- insaturados	%	Á.G poli- insaturados	%
Ácido Mirístico C14:0	0.38	Ácido Miristoléico C14:1	1.11	Ácido linoléico C18:2ω6c	4.43
Ácido Palmítico C16:0	0.86	Ácido oléico C18:1	73.53	Ácido linolelaídico C18:2ω6t	0.35
Ácido Esteárico C18:0	0.50	Ácido gadoléico C20:1	1.24	Ácido alfa-linolênico C18:3n6	5.39
Ácido eicosanoico C20:0	0.71			Ácido gama-linolênico C18:3n3	0.48
				Ácido Eicosadienóico C20:2ω6	3.41
				Ácido di-homo-y-linolênico C20:3ω6	4.00
				Ácido di-homo-α-linolênico C20:3ω3	1.07
				Ácido araquidônico C20:5ω3	0.45
				Ácido docosadienóico C22:2 ω6	1.99
□AGS	2.45	□AGM	75.88	□AGPIs	21.67
Somatória			Razão		
AGPI e AGS	21,76 e 2,45		AGPI/AGS	8,8	
ω 6 e ω 3	19,57 e 2		ω 6 / ω 3	9,7	

Fonte: Lemos, 2015

Tabela 13 - Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo (%) obtidos por complexação com uréia

Resultados dos ácidos graxos do óleo de vísceras de Tilápia do Nilo (%) obtidos por complexação com ureia 1/7					
Á.G Saturados	%	Á.G Mono- insaturados	%	Á. G poli- insaturados	%
Ácido Láurico C12:0	0.19	Ácido Miristoléico C14:1	0.21	Ácido linoléico C18:2 ω6	14.38
Ácido Mirístico C14:0	3.19	Ácido Palmitoléico C16:1	5.39	Ácido linolelaídico C18:3 ω6	1.11
Ácido Pentadecílico C15:0	0.14	Cis-10-heptadecenóico C17:1	0.17	Ácido γ-linolênico C18:3ω3	0.87
Ácido Palmítico C16:0	25.05	Ácido oléico C18:1	37.29	Ácido Eicosadienóico C20:2 ω6	0.72
Ácido Margárico C17:0	0.24	Ácido gadoléico C20:1ω9	2.00	Ácido di-homo-γ-linolênico C20:3ω6	0.73
Ácido Esteárico C18:0	6.57			Ácido di-homo-α-linolênico C20:3ω3	0.79
Ácido eicosanoico C20:0	0.26			Ácido araquidônico C20:4ω6	0.15
				Ácido docosadienóico C22:2 ω6	0.55
□ AGS	31.85	□ AGM	45.06	□ AGPIs	19.3
AGPI e AGS	19,3 e 31,85		AGPI/AGS	0,6	
ω 6 e ω 3	17,64 e 1,66		ω 6 /ω 3	10,62	

Fonte: Lemos, 2015

Tabela 14 – Perfil lipídico do óleo bruto de oiticica

Perfil lipídico do bruto óleo de oiticica					
Á.G Saturados	%	Á.G Mono- insaturados	%	Á. G poli- insaturados	%
Ácido Butírico C4:0	0.085	Ácido Miristoléico C14:1	0.21	Ácido linoléico C18:2 ω6	14.38
Ácido undecanóico C11:0	0.058	Ácido Palmitoléico C16:1	5.39	Ácido linolelaídico C18:3 ω6	1.11
Ácido Laurico C12:0	0.006	Cis-10-heptadecenóico C17:1	0.17	Ácido γ-linolênico C18:3ω3	0.87
Ácido Mirístico C14:0	0,018	Ácido oléico C18:1	37.29	Ácido Eicosadienóico C20:2 ω6	0.72
Ácido Palmítico C16:0	11.875	Ácido gadoléico C20:1ω9	2.00	Ácido di-homo-γ-linolênico C20:3ω6	0.73
Ácido Margarico C17:0	0.156			Ácido di-homo-α-linolênico C20:3ω3	0.79
Ácido estearico C18:0	9.528			Ácido araquidônico C20:4ω6	0.15
Acido Araquidico C20:0	0.581			Ácido docosadienóico C22:2 ω6	0.55
Acido Behênico C22:0	0.022				
Acido Tricosanoico C23:0	0.174				
Acido Lignocerico C24:0	0.391				
□AGS		□AGM	45.06	□AGPIs	19.3
AGPI e AGS	19,3 e 31,85	AGPI/AGS	0,6		
ω 6 e ω 3	17,64 e 1,66	ω 6 / ω 3	10,62		

Fonte: elaborada pelo autor

5 CONCLUSÃO

Concluiu-se que a utilização de vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis Niloticus*) mostrou-se uma alternativa viável devido aos resultados satisfatórios na avaliação de rendimento, estabilidade e características físico-químicas, sendo necessário apenas um processamento que vise manter a qualidade das vísceras até o momento de extração do óleos para obtenção de um produto com boa qualidade nutricional e sensorial.

O processo de complexação com uréia para concentração das gorduras poli-insaturadas nesse experimento mostrou-se pouco viável, pois o óleo que passou pelo processo de complexação mostrou um perfil de ácidos graxos com razões de n6/n3 superiores ao indicado pela literatura ficando inviável ao consumo humano, entretanto a razão de AGPI/AGS é ideal ao consumo humano.

As alternativas para melhorar a razão de n6/n3 é inserir na alimentação das tilápias óleos ricos em ácidos graxos essenciais capazes de realizar a dessaturação para conseguir óleos com maiores fontes de ômega 3.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO CEARENSE DE AQUICULTORES. *Eng Pesca Xique*. Disponível em: <<http://engpescaxique.blogspot.com.br/2012/03/tilapia-versatil-e-saudavel.html/>>. Acesso em: 13 out. 2014.
- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DO ESTADO DO CEARÁ. Acaraú Pesca. Disponível em: <http://www.acaraupesca.com.br/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=34&Itemid=59>. Acesso em: 15 nov.2014.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists'Society**. 4th ed. Estados Unidos: Champaign, 1990.
- AZEVEDO, E. **Oiticica Planta Medicinal**. Disponível em: <<https://www.vegetall.com.br/oiticica/>>. Acesso em: 16 out. 2015.
- BELDA, M. C. R.; POURCHET-CAMPOS, M. A. Ácidos graxos essenciais em nutrição: uma visão atualizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 11, n.1, p.5-35, 1991.
- BELTRÃO, N. E. de M; OLIVEIRA, M. I. de P. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. Campina Grande: EMBRAPA, 2007.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, A.B. **Introdução a química de alimentos**. 2. ed. São Paulo, Varela, 1992.
- BOSCOLO, W. R.; HAYASHI, C.; MEURER, F. Digestibilidade aparente da energia e nutrientes de alimentos convencionais e alternativos para a tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*, L.). **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 13, n. 2, p. 539-545, 2003.
- BOSCOLO, W. R.; FEIDEN, A. **Industrialização de Tilápias**. Toledo: GMF Gráfica e Editora, 2007.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de set. de 2005. Seção 1, não paginado.
- CARVALHO, P. O. *et al.* Aplicação de lípases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, São Paulo, v.26, p. 75-80, 2003.
- CASTILLO C, L, F. Situación del comercio de tilapia em el año 2000. **Panorama Aquícola**, Rio de Janeiro, v.6, n.3, p.24-27, 2001.
- CENTRO NORDESTINO DE INFORMAÇÕES SOBRE PLANTAS. Detalhe da folha e da flor da planta oiticica. Disponível em: <http://www.cnip.org.br/banco_img/Oiticica/licaniarigidabenth2.html>. Acesso em: 26 out. 2015.

- CREXI, V. T., SOUZA-SOAREZ, L. A.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fishmeal and ensilage processes: characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science and Technology**, [S.l.], v.44, p.1642-1648, 2009.
- CREXI, V. T. *et al.* A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, [Germany], v. 119, p. 145-150. 2010.
- CUNHA, M, E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2007. 124f. Dissertação (Mestrado em Química)— Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- DAMODARAN, S; PARKIN, K, L.; FENNEMA, O, R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DIAS, F. P. **Aproveitamento das vísceras de tilápia para produção e biodiesel**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)— Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- DINIZ, F.O. *et al.* Influência da luz e temperatura na germinação de sementes de oiticica (*Licania rigida* Benth). **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v.39, n.3, p.476-480, 2008.
- DINIZ NETO, M.A. *et al.* Mudanças de oiticica irrigadas com águas salinas no solo com biofertilizante bovino e potássio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.18, n.1, p.10–18, 2014.
- DUQUE, G. **O Nordeste e as lavouras xerófilas**. 4. ed. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2004.
- EL-SAYED, A. F. M. Alternative dietary protein sources for farmed tilapia, *Oreochromis* spp. **Aquaculture**, [S.l.], v.179, n. 1, p. 149-168. 1999.
- FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, Araraquara, v. 27, p. 111-119, 2002.
- FARIA, L. A. de. **Hidrólise Do Óleo Da Amêndoa Da Macaúba Com Lípase Extracelular De Colletotrichum Gloesporioides Produzida Por Fermentação Em Substrato Líquido**. 2010. 146 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia)— Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- FRANCO, G. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. 9.ed. São Paulo: Atheneu, 1999.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Fao animal production and health**. Disponível em: <<http://www.fao.org/>>. Acesso em: 14 nov. 2013.
- LAZARD, J.; ROGNON, X. Genetic diversity of tilapia and aquaculture development in Côté d'Ivoire and Niger. **The Israeli Journal of Aquaculture**, Bamidgheh, v. 49, p. 90-8, 1997.

LIU, S.; ZHANG, C.; HONG, P. J. I. H. Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) of tuna oil by urea complexation: optimization of process parameters. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v.73, p.203-209, 2006.

LOVSHIN, L.L. Tilapia farming: a growing worldwide aquaculture industry. *In*: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO E NUTRIÇÃO DE PEIXES, 1., 1997, Piracicaba. **Anais Piracicaba: CBNA**, 1997. p.137-164.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4. ed. Brasília: Editora MS, 2005.

MAHAN, L. K. **Krause**: alimentos, nutrição e dietoterapia. 8. ed. São Paulo: Roca, 1994.

MARTIN, C. A. *et al.* Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista Nutrição**, Campinas, v. 19, p. 761-770. 2006.

MATSUDA. **Ração para peixes**, 2013. Disponível em:
<<http://www.matsuda.com.br/matsuda/Web/Entrevistas/detalhe.aspx?idnot=H1210111413038>>. Acesso em: 29 ago. 2013.

MAZZA, D. Produção de tilápia tem expansão de 50% no CE. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 16 mar. 2012. Disponível em:
<<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/producao-de-tilapia-tem-expansao-de-50-no-ce-1.293127/>>. Acesso em: 13 out. 2014

MEHER, L. C. *et al.* Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and sustainable energy Reviews**, [S.l.], v. 10, p. 248-268, 2006.

METZGER, J. O. Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. *European Journal of Lipid Science Technology*, [S.l.], v. 111, p. 865–876. 2009.

MELO, A. M.F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química)— Universidade Federal de Pernambuco, João Pessoa, 2010.

MELO, J. C. *et al.* Produção de biodiesel de óleo de oiticica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCT/ABIPTI, 2006. p. 165-167.

MELO, W. C. **Produção de bioetanol da torta de mamona (*Ricinus communis L.*) obtida do processo biodiesel**. 2008. 190 f. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos)— Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA. **Boletim estatístico da pesca e aquicultura**. Disponível em:
<<http://www.mpa.gov.br/images/Docs/Outros/BNDES,%20Panorama%20da%20Aquiultura%20no%20Brasil,%20Desafios%20e%20Oportunidades.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2014.

MONTE, M. L. **Estudo cinético do branqueamento do óleo de carpa (*Cyprinus carpio L.*)**. 2010. 65f. Dissertação (Mestrado em Química)— Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MORAIS, M. M. *et al.* Estudo do Processo de Refino do Óleo de Pescado. **Revista do Instituto Adolf Lutz**, São Paulo, v.60, 2001, p.23-33.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleo e gorduras vegetais (Processamento e Análises)**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1998.

NOGUEIRA, W, C, L. **Viabilidade técnico-econômica da produção de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), alimentada com resíduo de hortaliça**. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias)— Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

NUNES, M. L. Farinha de pescado. *In*: GONÇALVES, A. A. (Ed.). **Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação**. São Paulo: Editora Atheneu, 2011.

OETTERER, M. **Industrialização do pescado cultivado**. Guaíba: Marília Oetterer. Guaíba, 2002.

PAIM, R. M. *et al.* Concentrados de ácido graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*) utilizando o método da complexação da uréia. **Vetor**, Rio Grande, v.22, n.1, p. 18-37, 2012.

PATIN, R. V. *et al.* A. Influência da ingestão de sardinha nos níveis de ácidos graxos poliinsaturados w3 no leite materno. **Jornal de Pediatria**, Porto Alegre, v.82, n.1, p.63-69, 2006.

PINTO, G. P. **Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil**. Recife: Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuárias do Nordeste. 1963.

POPMA, T. J.; PHELPS, R. P. Status report to commercial tilapia producers on monosex fingerling productions techniques. *In*: AQUICULTURA BRASIL, 10., 1998, Recife. **Anais...** Recife: Associação Brasileira de Aquicultura, 1998. p.127-145.

RODRIGUES, J. S. **Produção de biolubrificantes a partir dos óleos de mamona (*Ricinus communis*) e de vísceras de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)**. 2013. 189f. Dissertação (Mestrado em Química)— Departamento de Química Inorgânica e Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

ROMANA-EGUIA, M.R.R. *et al.* Genetic diversity in farmed Asian, Nile, and red hybrid tilapia stocks evaluated from microsatellite and mitochondrial DNA. **Aquaculture**, [S.l.], v.236, p.131-150, 2004.

SATHIVEL, S. *et al.* Oil Production From Catfish Viscera. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S.l.], v.80, n.4, p.377-382.2003.

SECRETARIA DA PESCA E AQUICULTURA. **Integração Nacional vai investir R\$ 10 milhões em aproveitamento de pescado no CE**. Disponível em: <<http://www.spa.ce.gov.br/index.php/noticias/43558-integracao-nacional-vai-investir-r-10-milhoes-em-aproveitamento-de-pescado-no-ce/>>. Acesso em: 15 nov.2013.

SEGURA, G. J. **Extração e Caracterização de Óleos de Resíduos de Peixe de Água Doce**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia)— Universidade de São Paulo, Pirassununga, 95f, 2012.

SERPA, E. Seca reduz produção de tilápia no Ceará. **Diário do Nordeste Online**, Fortaleza, 12 dez. 2014. Disponível em:

<<http://blogs.diariodonordeste.com.br/egidio/?s=PRODU%C3%87%C3%83O+DE+TIL%C3%81PIA&sa/>>. Acesso em: 20 jul. 2014.

SHAHIDI, F. WANASUNDARA, U. N. Omega-3 fatty acid concentrates: nutritional aspects and production technologies. **Trends in Food Science & Technology**, [S.l.], v. 9. p. 230-240. 1998.

SHAHIDI, F. WANASUNDARA, U. N. Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 65. P. 41-49.1999.

SILVA, A. N. **Síntese da dietanolamida a partir de ácidos graxos de óleo coco**. 2013. 94 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)— Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. UFC. 2013.

SOUZA *et al.* Composição química, perfil de ácidos graxos e quantificação dos ácidos α -linolênico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico em vísceras de tilápias (*Oreochromis niloticus*). **Acta Science. Technology**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 73-76. 2005.

SUÁREZ-MAHECHA, H. *et al.* Importância de ácidos graxos poliinsaturados presentes em peixes de cultivo e de ambiente natural para a nutrição humana. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v.28, n.1, p. 1002-110, 2002.

TOCHER, D.R.; GHIONI, C. Fatty acid metabolism in marine fish: Low activity of fatty acyl Δ 5 desaturation in gilthead sea bream (*Sparus aurata*) cells. **Lipids, Champaign**, [S.l.], v.34, p. 433-440, 1999.

VISENTAINER, J, V. **Composição de ácidos graxos e quantificação dos ácidos graxos LNA, EPA e DHA no tecido muscular de tilápias (*Oreochromis niloticus*), submetidas a diferentes tratamentos com óleo de linhaça**. 2003. 174 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)— Universidade Estadual de Campinas, 2003.

WANASUNDARA, U.N.; SHAHIDI, F. Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions. **Food Chemistry**, [S.l.], v.65, p.41-49, 1999.