



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**Elaboração de concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos
a partir de óleos de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e castanha
(*Umbrina canosai*)**

Eng^a de Alimentos Luana Rodrigues Nobre

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Orientador

Rio Grande, RS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**Elaboração de concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos
a partir de óleos de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e castanha
(*Umbrina canosai*)**

Eng^a de Alimentos Luana Rodrigues Nobre

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de mestre
em Engenharia e Ciência de Alimentos.

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Orientador

Rio Grande, RS

2014

**Dedico este trabalho aos meus pais Argemiro e Deneci por todo amor, incentivo e
compreensão recebidos.**

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças para superar obstáculos, imprevistos e todas as adversidades presentes ao longo deste trabalho.

Aos meus pais, Argemiro e Deneci, pelo exemplo de vida, compreensão, paciência, dedicação e incentivo para minha formação profissional e pessoal.

Aos meus queridos sobrinhos Nicolas, Murilo e Manuela que iluminaram os meus dias com os seus sorrisos sinceros.

Aos meus irmãos, Maikon e Silvana, que através do amor e carinho, sempre se fizeram presentes na minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto, por toda dedicação, ensinamentos, conselhos e incentivo nestes anos de convívio.

Aos alunos de iniciação científica, Micheli e Patrick, pela amizade, competência e dedicação que sempre demonstraram para a realização deste trabalho.

As minhas amigas, Vanessa e Mery, pelo companheirismo diário desde a graduação e pela amizade que se fortaleceu cada vez mais. Obrigada por dividir comigo as angústias e alegrias, foi muito bom poder contar com vocês.

Aos demais colegas do laboratório, que de alguma forma contribuíram com o andamento deste trabalho. Obrigada pela amizade, alegria e companheirismo.

Aos colegas Daniel, Vanessa e a equipe da Central Analítica da Univates, por todo apoio, colaboração e esforço na realização das análises cromatográficas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e torceram por mim.

Fechei os olhos e pedi um favor ao vento:
Leve tudo o que for desnecessário.
Ando cansada de bagagens pesadas...
Daqui pra frente apenas o que couber no bolso e no coração.

Cora Coralina

RESUMO

Os óleos de pescado são ricos em ácidos graxos mono e poli-insaturados, sendo assim eles são utilizados como matéria prima para a preparação de concentrados de ácidos graxos insaturados. O bijupirá (*Rachycentron canadum*) é considerado um peixe pelágico, migratório, com ampla distribuição em águas tropicais e subtropicais, além de ser a única espécie integrante da família *Rachycentridae*. No Brasil, o bijupirá está presente em todo o litoral, mas é mais abundante em águas tropicais. A introdução desta espécie na piscicultura marinha do Brasil é um marco para o desenvolvimento da sua tecnologia de cultivo, devido a sua rápida taxa de crescimento e alta qualidade da carne. O bijupirá tem um alto valor nutricional e medicinal, devido à sua equilibrada composição de aminoácidos essenciais e sua riqueza em ácidos graxos insaturados. A castanha (*Umbrina canosai*) é uma das espécies demersais mais abundante e intensamente explorada da plataforma continental do sul do Brasil, desde o Rio de Janeiro até a província de Buenos Aires, na Argentina. Esta espécie é considerada um importante recurso pesqueiro explorado principalmente no sul do Brasil. Com o intuito de agregar valor aos resíduos de pescado gerados durante o processamento, o processo termomecânico de produção de farinha surge como uma alternativa adequada para evitar desperdícios e reduzir a contaminação ambiental, e o óleo gerado como subproduto pode ser utilizado para a obtenção de concentrados de ácidos graxos insaturados (AGIs). Desta maneira, este trabalho apresentou como objetivos extrair e refinar o óleo desses resíduos, e posteriormente realizar a hidrólise química e a complexação com ureia para produção de concentrados de AGIs. O óleo de pescado obtido apresentou rendimento de extração em torno de 85%. Os óleos brutos obtidos apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) em relação aos ácidos graxos livres, índice de peróxido, valor de ácido tiobarbitúrico, cor e peso específico para o óleo bruto, e em relação aos ácidos graxos livres, índice de refração e peso específico para os óleos branqueados. Os ácidos graxos encontrados em maiores quantidades nos óleos brutos e branqueados de bijupirá e castanha foram o palmítico, oléico e linoléico, sendo que uma maior porcentagem de ácidos graxos insaturados está presente no óleo extraído de vísceras, portanto estes foram utilizados para a obtenção dos concentrados de ácidos graxos mono e poli-insaturados. A complexação com ureia a partir dos óleos branqueados de bijupirá e de castanha apresentou rendimentos em massa das frações líquidas (não complexada) de 68 e 67%, respectivamente. A fração não complexada com ureia pode ser considerada uma rica fonte de ácidos graxos insaturados, com um total de 75% e 67% de AGIs para o bijupirá e castanha, respectivamente. Isto também foi observado nas análises de infravermelho, nas quais foram identificadas nas frações não complexada com ureia um aumento de todas as bandas relativas as insaturações presentes. Na análise térmica, a temperatura de máxima taxa de decomposição ficou em uma faixa em torno de 403 a 414°C para os óleos brutos e branqueados. Para os concentrados de ácidos graxos insaturados a temperatura de decomposição foi reduzida para aproximadamente 250°C.

Palavras-chave: Ácidos graxos insaturados, complexação, óleo de pescado.

ABSTRACT

Fish oils are rich in mono and polyunsaturated fatty acids, so they are used as raw material for the preparation of unsaturated fatty acids concentrates. The cobia (*Rachycentron canadum*) is considered a pelagic, migratory fish, widely distributed in tropical and subtropical waters, besides being the only member of the species *Rachycentridae* family. In Brazil, the cobia is present all along the coast, but is most abundant in tropical waters. The introduction of this species in marine fish farming in Brazil is a milestone for the development of its growing technology due to its fast growth rate and high quality of the meat. The cobia has a high nutritional and medicinal value due to its balanced composition of essential amino acids and its richness in unsaturated fatty acids. The pargo blanco (*Umbrina canosai*) is one demersal species of the most abundant and heavily exploited in southern Brazil continental shelf, from Rio de Janeiro to Buenos Aires province, Argentina. This species is considered an important fishing resource exploited mainly in southern Brazil. In order to add value to fish waste generated during processing, the fishmeal process is as a suitable alternative to avoid waste and reduce environmental contamination, and the oil that was produced as by-product can be used to obtain concentrates of polyunsaturated fatty acids. Thus, this paper aimed for the extraction and refinement of this oil, then to perform the chemical hydrolysis and complexation by urea and to produce unsaturated fatty acids concentrates. The fish oil obtained showed extraction yield around 85%. The oils obtained showed significant differences ($P < 0.05$) compared to the free fatty acids, peroxide value, thiobarbituric acid value, color and specific gravity for crude oil, and in relation to free fatty acids, refractive index and specific weight for bleached oils. The fatty acids that was found on greater amounts in crude and bleached oils of cobia and pargo blanco were palmitic, oleic and linoleic, and a higher percentage of unsaturated fatty acids is present in the oil extracted from viscera, so these were used to obtain the concentrated unsaturated fatty acids. The urea complexation from the bleached oils of cobia and pargo blanco showed a yield of the liquid fraction (non-complexed) of 68 and 67%, respectively. The non-urea complexing fraction can be considered a rich source of unsaturated fatty acids, with a total of 75 and 67% for cobia and pargo blanco, respectively. These results were also observed in the infrared analysis, in which were identified in the fractions non-complexed by urea the increase in all bands the present unsaturations. In the thermal analysis, the temperature of maximum decomposition rate was in a range from 403 to 414 ° C for raw and bleached oils. The unsaturated fatty acids concentrates the decomposition temperature was reduced to approximately 250 ° C.

Key-words: unsaturated fatty acids, complexation, fish oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>).	21
Figura 2 – Área de distribuição da castanha (<i>Umbrina canosai</i>).	23
Figura 3 – Ilustração da castanha (<i>Umbrina canosai</i>).	23
Figura 4 - Fluxograma para obtenção do óleo bruto de pescado através do processo termomecânico de produção de farinha.	27
Figura 5 - Fluxograma das etapas de refino do óleo bruto de pescado.	28
Figura 6- Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico, (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.	33
Figura 7 - Reação geral para a alcoólise de um triacilglicerol.....	34
Figura 8- Formação de cristais de ureia na ausência e na presença de cadeia longa de ácidos graxos.....	36
Figura 9- Fluxograma para a obtenção do óleo bruto de pescado.....	38
Figura 10- Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos brutos: (a) bijupirá, e (b) castanha.....	47
Figura 11 - Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos branqueados: (a) bijupirá, e (b) castanha.....	52
Figura 12- Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.	56
Figura 13- Espectros vibracionais (FT-IR) dos óleos brutos (a e c), branqueados (b e d) e das frações não complexada com ureia (e e f) obtidos de vísceras de bijupirá e de castanha, respectivamente.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exigências nutricionais encontradas na literatura para alimentação do bijupirá.	22
Tabela 2 - Características dos óleos brutos de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>) e de castanha (<i>Umbrina canosai</i>).....	46
Tabela 3 - Perfis de ácidos graxos dos óleos de vísceras de bijupirá e de castanha.	49
Tabela 4- Características dos óleos branqueados de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>) e de castanha (<i>Umbrina canosai</i>).	51
Tabela 5- Perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e de castanha.	54
Tabela 6- Rendimentos e %AGL das frações complexada e não complexada após complexação com ureia dos ácidos graxos obtidos de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.	55
Tabela 7- Perfis de ácidos graxos das frações não complexada obtidas de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.	59

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
IA	Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹
AGL	Ácidos Graxos Livres	g/100g de ácido oléico
IS	Índice de Saponificação	mg KOH g ⁻¹
II	Índice de Iodo	cg I ₂ g ⁻¹
IR	Índice de Refração	adimensional
IP	Índice de Peróxido	meq peróxido kg ⁻¹
TBA	Ácido Tiobarbitúrico	mg malonaldeído kg ⁻¹ amostra

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	9
NOMENCLATURA.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos.....	15
3 JUSTIFICATIVA	16
3.1 Histórico do laboratório	17
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
4.1 Pescados como fonte de ácidos graxos insaturados	18
4.1.1 Bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>).....	19
4.1.2 Castanha (<i>Umbrina canosa</i>)	22
4.2 Ácidos graxos poli-insaturados e seus benefícios	24
4.3 Obtenção do óleo de pescado.....	25
4.4 Refino do óleo de pescado.....	28
4.5 Caracterização de óleos e gorduras	29

4.5.1 Propriedades químicas dos óleos.....	29
4.5.2 Propriedades físicas dos óleos.....	30
4.5.3 Alterações no óleo de pescado	30
4.6 Análises térmicas em óleos.....	31
4.7 Análise de Infravermelho.....	33
4.8 Métodos de concentração de ácidos graxos	34
4.8.1 Obtenção de ácidos graxos livres	34
4.8.2 Complexação com ureia	35
5 MATERIAL E MÉTODOS	37
5.1 Matéria – prima.....	37
5.2 Procedimento Experimental	37
5.2.1 Obtenção do óleo bruto de pescado	37
5.2.2 Refino do óleo bruto de pescado	38
5.2.3 Obtenção dos ácidos graxos livres	39
5.2.4 Obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados via complexação com ureia.....	40
5.3 Metodologia Analítica.....	41
5.4 Metodologia Estatística.....	43
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6.1 Caracterização das matérias-primas.....	44
6.2 Obtenção e caracterização dos óleos brutos	44
6.3 Caracterização dos óleos branqueados	50

6.4 Obtenção e caracterização dos concentrados de ácidos graxos insaturados.....	55
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
APÊNDICE	71
Apêndice 1- Frações líquidas e sólidas após a complexação com ureia.	72
Apêndice 2- Resultados para os óleos provenientes de cabeças de bijupirá e castanha.....	73
Apêndice 3 - Cromatogramas dos óleos brutos e branqueados, e das frações não complexada de bijupirá e castanha.	78
Apêndice 4 - Publicações da dissertação	83
ANEXOS.....	84
Anexo 1- Composição das rações utilizadas no cultivo de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>) da Estação Marinha de Aquacultura da Universidade Federal do Rio Grande.....	85

1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial proporciona hoje um grande potencial em suplementos alimentares de ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs) e de produtos nos quais estes ácidos são incorporados, pesquisas voltadas a esta área têm relatado métodos visando à obtenção destes concentrados (CHAKRABORTY et al., 2009; LIU et al., 2006). O óleo de pescado por constituir uma importante fonte de ácidos graxos poli-insaturados é usado como material bruto para a preparação de concentrados de AGPIs (CREXI et al., 2012).

Desta maneira, pesquisas voltadas a métodos de obtenção de AGPIs são cada vez mais necessárias, uma vez que estes ácidos não são sintetizados pelo organismo humano. A técnica mais simples e mais eficiente de obtenção de AGPIs é o método de complexação com ureia. Este método de separação, também chamado de método da inclusão, baseia-se na separação pelo grau de insaturação, onde os ácidos mais insaturados são menos complexados com a ureia (CARVALHO et al., 2003). Para a utilização deste método é importante realizar uma reação de hidrólise, também chamada de reação de alcóolise, que é a reação entre óleos e/ou gorduras e um álcool (WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999).

O bijupirá (*Rachycentron canadum*) é um peixe pelágico, migratório, com ampla distribuição em águas tropicais e subtropicais, além de ser a única espécie integrante da família Rachycentridae (SAMPAIO et al., 2010). Está presente nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico, com exceção de toda costa leste do Oceano Pacífico e da costa europeia (SHAFFER; NAKAMURA, 1989). No Brasil, o bijupirá está presente em todo o litoral, sendo mais abundante em águas tropicais (FIGUEIREDO; MENEZES, 1980). A introdução desta espécie na piscicultura marinha do Brasil é um marco para o desenvolvimento da sua tecnologia de cultivo devido à sua rápida taxa de crescimento e alta qualidade da carne (LIU et al., 2004). O bijupirá tem um alto valor nutricional, devido à sua equilibrada composição de aminoácidos essenciais, sua riqueza em ácidos graxos poli-insaturados e seu abrangente fornecimento de microelementos (LI et al., 2002). Em particular, seu conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados ω -3 é elevado, principalmente os ácidos eicosapentaenóico e o docosahexaenóico.

O porto pesqueiro da cidade de Rio Grande, situada no extremo sul do Brasil, é o maior centro pesqueiro do Estado do Rio Grande do Sul. As indústrias de pescado da região processam uma grande variedade de espécies, dentre as quais se destaca a castanha (*Umbrina canosai*), que é destinada à elaboração de pescado salgado e pescado eviscerado congelado

(IBAMA, 2003). Esta é uma das espécies demersais mais abundante e intensamente explorada da plataforma continental do sul do Brasil, desde o Rio de Janeiro até a província de Buenos Aires, na Argentina (HAIMOVICI *et al.*, 2006).

Em busca de alternativas viáveis tecnologicamente, para agregar valor aos resíduos gerados durante o processamento de bijupirá e castanha, propõe-se utilizar o óleo de pescado para obtenção de concentrados de ω -3, e também de encontrar alternativas para a preservação do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente trabalho tem por objetivo a obtenção de concentrados de ácidos graxos mono e poli-insaturados pelo método da complexação com ureia, utilizando óleos branqueados de pescado, produzidos a partir de resíduos de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e castanha (*Umbrina canosai*).

2.2 Específicos

- (i) Caracterizar os resíduos (vísceras) de bijupirá e de castanha através das análises físico-químicas;
- (ii) Extrair os óleos brutos de resíduos de bijupirá e de castanha, através do processo termomecânico de produção de farinha de pescado;
- (iii) Refinar os óleos de bijupirá e de castanha utilizando o refino químico (degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e branqueamento);
- (iv) Caracterizar os óleos brutos e branqueados, obtidos dos resíduos de bijupirá e de castanha, através de análises químicas, perfil de ácidos graxos, análise de infravermelho e análises termogravimétricas.
- (v) Realizar a reação de hidrólise química dos óleos branqueados provenientes das vísceras de bijupirá e de castanha.
- (vi) Realizar a reação de complexação com ureia nos produtos obtidos da reação de hidrólise química.
- (vii) Avaliar as frações líquidas, enriquecidas com ácidos graxos mono e poli-insaturados, obtidas na complexação com ureia através das análises dos perfis de ácidos graxos, análises de infravermelho e análises termogravimétricas.

3 JUSTIFICATIVA

O Brasil é considerado um dos países com maior potencial para a expansão da aquicultura, principalmente pela extensão dos recursos hídricos. Dentre os vários segmentos da aquicultura, a piscicultura marinha tem apresentado maior crescimento em todo o mundo (FAO, 2009). A pesca de bijupirá é relativamente pequena no Brasil, com apenas 930,4 t capturado em 2011 (BRASIL, 2011), devido não haver uma pesca direcionada para a espécie, pois se trata de um peixe que não forma cardumes. A partir disso, torna-se de extrema importância o cultivo de bijupirá devido a sua facilidade de reprodução em cativeiro, rápido crescimento (LIAO; LEAÑO, 2007), tolerância das larvas à salinidade (FAULK; HOLT, 2006) e produção de filés de qualidade (LIAO; LEAÑO, 2007).

Em 2011, o estado do Rio Grande do Sul produziu 63.717,6 t de pescado, sendo que a captura de castanha foi de 12.164,8 t, representando cerca de 20% da produção total de pescado no Estado (BRASIL, 2011). A castanha é considerada um dos recursos pesqueiros mais abundantes na plataforma continental do sul do Brasil. O aumento da produção e do consumo de pescado está diretamente ligado à necessidade de se viabilizar tecnologias para o reaproveitamento dos resíduos gerados pela indústria pesqueira.

Desta maneira, existe potencial para produzir óleo a partir de resíduos do processamento de bijupirá e castanha, tais como cabeças e vísceras, sendo a utilização destes resíduos uma alternativa para evitar desperdícios e impedir a contaminação ambiental local.

A Universidade Federal do Rio Grande (FURG) é um dos mais importantes centros de estudos multidisciplinares sobre ecossistemas costeiros do Brasil e América do Sul. Devido à sua localização geográfica desenvolve inúmeros projetos de pesquisas relacionados à valoração de recursos hidrobiológicos, como é o caso do óleo de pescado.

Devido à sua equilibrada composição de aminoácidos essenciais e sua riqueza em ácidos graxos poli-insaturados, principalmente, os ácidos eicosapentaenóico e docosaheptaenóico (SOARES et al., 2009). O pescado apresenta importantes características nutricionais, constituindo uma importante fonte de proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais.

Ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs), em especial ω -3, são essenciais na nutrição humana, uma vez que desempenham um papel importante no organismo e previnem várias doenças. O óleo de pescado normalmente apresenta maior quantidade de AGPIs ω -3 do que os óleos de sementes ou microalgas. Portanto, o óleo de pescado tornou-se um produto

valioso como matéria-prima para obtenção de concentrados de AGPIs (RODRÍGUEZ et al., 2010).

A técnica mais simples e a mais eficiente para obter concentrados de AGPIs através de ácidos graxos livres é complexação com ureia (LIU et al., 2006; CARVALHO et al., 2003). Para se prepararem os concentrados de ω -3, primeiramente realiza-se uma hidrólise química ou enzimática dos óleos marinhos, obtendo-se os ácidos graxos livres para posterior complexação (LIU et al., 2006).

Sendo assim, a obtenção de concentrados de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados pelo método da complexação com ureia, utilizando óleo produzido a partir de resíduos de bijupirá e castanha, torna-se necessária para alcançar um maior rendimento dos concentrados de ácidos graxos insaturados, assim como produtos de melhor qualidade.

3.1 Histórico do laboratório

O Laboratório de Operações Unitárias, da Escola de Química e Alimentos da Furg, vem realizando pesquisas na área de aproveitamento de resíduos de pescado, onde se desenvolvem projetos na obtenção e refino do óleo de pescado, além da elaboração de produtos obtidos a partir deste, como os concentrados de ácidos graxos poli-insaturados.

A linha de pesquisa sobre aproveitamento de resíduos para obtenção de óleo de pescado teve sua origem em 1997. No período de 1997 a 2000, foi desenvolvida a dissertação de mestrado intitulada: Estudo do processo de refino de óleo de pescado. Em 1999, foi realizado o trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Alimentos: Estudo do fracionamento físico do óleo de pescado. De 2000 a 2002, foi desenvolvida a dissertação de mestrado : Estudo de métodos de fracionamento do óleo de pescado via winterização para fins farmacêuticos. De 2003 a 2005, realizou-se o trabalho de mestrado: Refino de óleos de pescado provenientes dos processos de silagem ácida e termomecânico de farinha. De 2007 a 2010, foi desenvolvida a tese de doutorado: Óleo de carpa (*Cyprinus carpio*): obtenção, refino e produção de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados. Em continuidade, no período de 2010 a 2012, foram realizados as dissertações de mestrado: Elaboração de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*); e Extração de óleo de resíduos de carpa (*Cyprinus carpio*) e de anchoita (*Engraulis anchoita*) em diferentes condições de operação. Dessa maneira, esta dissertação justifica-se pela continuidade dos trabalhos realizados nesta linha de pesquisa.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Pescados como fonte de ácidos graxos insaturados

O consumo excessivo de gordura, principalmente a saturada, de origem animal ou vegetal, é um fator preponderante no desenvolvimento de algumas doenças. Sendo assim, tornam-se necessárias pesquisas no sentido de diminuir os teores de gorduras saturadas e elevar os teores de gorduras poliinsaturadas nos alimentos. Os lipídios são um dos componentes essenciais da dieta humana, pois, além de fornecer maior quantidade de energia, comparada aos carboidratos e proteínas, contém ácidos graxos essenciais, os quais não são produzidos pelo organismo, mas que devem estar presentes na dieta (ZAMBOM et al., 2004).

Estudos revelam a importância dos lipídios encontrados em pescados, na alimentação humana por ser uma fonte rica de ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs), especialmente o ácido eicosapentaenóico (EPA) e o docosahexaenóico (DHA), os quais são encontrados em concentrações mais expressivas em pescados de origem marinha (VISENTAINER et al., 2000). Esses ácidos graxos são produzidos pelas algas marinhas e depois transferidos, de forma bastante eficiente, através da cadeia alimentar, via zooplâncton, para os peixes (MARTINS et al., 2008). De acordo com Brum (2002), os níveis de AGPIs presente no pescado podem variar em função de vários fatores como: alimentação, temperatura da água, espécie, sexo, tamanho, local de captura e estação do ano.

Estudos realizados por Suárez-Mahecha (2002) mostram a importância de conhecer os níveis de ácidos graxos presentes em peixes provenientes de ambientes natural e de cultivo. Este conhecimento teria um grande efeito no desenvolvimento da aquicultura, gerando uma expansão desta área em nível comercial, formando assim uma nova imagem sobre a importância e as qualidades dos peixes de cultivo como alimento funcional para a população humana. Pois estudos demonstram que alguns peixes cultivados em viveiro contêm maior quantidade de ácidos graxos ω -3 em sua carne, quando comparados a peixes de ambiente natural. Embora alguns estudos relatem que peixes em seu ambiente natural apresentam maiores quantidades de AGPIs, quando comparadas às de peixes de cultivo, devido aos ingredientes de suas dietas serem controlados mais em função de custos, do que em função da importância dos valores nutricionais da carne do peixe para o consumidor (PIGOTT; TUCKER, 1990), deve-se lembrar que é recomendada a suplementação dessas substâncias com algas adicionadas diretamente à ração desses peixes, a fim de aumentar os

níveis de ω -3, especialmente o EPA e DHA, para valores semelhantes aos encontrados em peixes de ambiente natural (SUÁREZ-MAHECHA et al., 2002).

Em 2011, a produção brasileira de pesca marinha foi de 482.335,7 t, representando um aumento de 3,6% em relação a 2010, quando foram produzidas 465.454,7 t, a Região Sul ficou em segundo lugar com 158.515,4 t (BRASIL, 2011), sendo está uma atividade de grande importância econômica em diversas localidades do Brasil.

O pescado pode ser comercializado *in natura* ou industrializado, na forma de peixes congelados, enlatados, salgados, conservas entre outros produtos, porém sua industrialização gera uma quantidade expressiva de resíduos, como cabeças, vísceras, nadadeira, ossos, escamas e resto de carne (ARRUDA et al., 2006). Esses resíduos gerados podem representar cerca de 60% da matéria prima, dependendo da espécie e do tipo de processamento. O valor nutricional desses resíduos, os quais são ricos em proteínas e em ácidos graxos da série ω -3, incentiva o desenvolvimento de diversos produtos, tanto para alimentação humana ou animal, como o óleo de pescado, farinha, silagem (FELTES et al, 2010) e concentrados de ácidos graxos.

4.1.1 Bijupirá (*Rachycentron canadum*)

A participação da aquicultura na produção mundial de pescado vem aumentando nas últimas décadas, ela tem sido apontada como um dos caminhos mais eficientes para a redução do déficit entre a demanda e a oferta de pescado no mercado mundial (CAVALLI et al., 2011). De acordo com a FAO (2009), de 1970 a 2008, a participação da aquicultura na produção mundial de pescado passou de 3,9% para 36,9%.

Em relação à produção aquícola mundial de 2010, a China encontra-se como o maior produtor, com aproximadamente 47,8 milhões de toneladas, seguida da Indonésia e Índia com cerca de 6,3 milhões e 4,6 milhões de toneladas, respectivamente. Neste cenário, o Brasil ocupa a 17º posição no *ranking* mundial, com 479.399 t, mantendo a mesma posição em relação a 2009. Em relação aos países da América do Sul, apenas o Chile produziu mais que o Brasil, com 713.241 t, sendo o 1º produtor na América do Sul (BRASIL, 2011).

O Brasil é considerado um dos países com maior potencial para a expansão da aquicultura, principalmente pela extensão dos recursos hídricos. Dentre os vários segmentos da aquicultura, a piscicultura marinha tem apresentado maior crescimento em todo o mundo, com taxas anuais de 12,5% no período de 1990-2000 (FAO, 2009). No Brasil, a piscicultura

marinha não consta nas estatísticas de produção de pescado, portanto, esta ainda não é uma atividade comercial em nosso país, estando praticamente limitada às iniciativas das instituições de pesquisa (ROUBACH et al., 2003).

Em 2011, a produção total da pesca marinha no Brasil foi de 553 670 t, caracterizando um acréscimo de aproximadamente 3,2% na produção em relação a 2010, nesta observou-se que o grupo dos peixes representou 87% da produção total, seguido pelos crustáceos e moluscos, com 10 e 3%, respectivamente. A partir da análise da produção pesqueira marinha por espécie verificou-se que a pesca do bijupirá é relativamente pequena no Brasil, com apenas 930,4 t capturadas em 2011 (BRASIL, 2011). A baixa produção de bijupirá se deve à inexistência de uma pesca direcionada para a espécie, o qual não forma cardumes, normalmente é capturada com linha-de-mão e redes de emalhar, mas também pela caça submarina, a qual normalmente não consta nas estatísticas oficiais (CAVALLI et al., 2011).

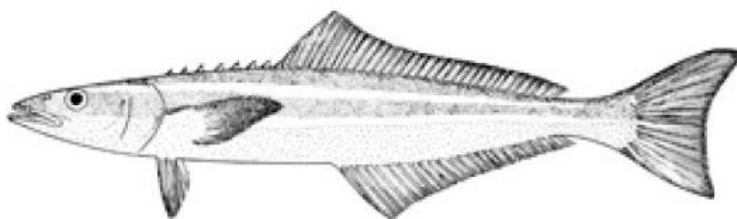
Segundo Cavalli e Hamilton (2007), considerando a disponibilidade atual de tecnologia de criação, o potencial de crescimento e o mercado das espécies de peixe naturalmente encontradas no litoral brasileiro, o bijupirá (*Rachycentron canadum*) seria a espécie que reuniria as melhores condições para ser produzido comercialmente, devido principalmente ao seu rápido crescimento, podendo alcançar peso entre 4 -6 kg/ano. Além de apresentar outras características de interesse para a aquicultura, como a facilidade para desovar em cativeiro, a relativa tolerância às variações de salinidade, adaptabilidade ao confinamento e aceitação de dietas comerciais extrusadas (CAVALLI et al., 2011). Um importante fator a ser considerado na escolha da região para a criação de bijupirá é a temperatura da água ao longo do ano. O crescimento, a sobrevivência e a conversão alimentar do bijupirá são máximos na faixa entre 27 e 29 °C (LIAO; LEAÑO, 2007).

A produção comercial de bijupirá teve início partir dos anos 90 em Taiwan com o domínio da tecnologia para a produção de juvenis em larga escala (LIAO et al., 2001). A sua elevada taxa de crescimento, ao redor de 6 kg ou mais por ano, despertou o interesse na sua produção em vários países como os Estados Unidos, México e Brasil. Entretanto, grande parte da produção ainda é concentrada na China e Taiwan, sendo a produção mundial de bijupirá em torno de 23 mil toneladas (LIAO et al., 2004).

O bijupirá, *Rachycentron canadum*, é a única espécie integrante da família Rachycentridae. São peixes pelágicos, migratórios, com ampla distribuição em águas tropicais

e subtropicais. Estão presentes nos oceanos Atlântico, Índico e Pacífico, com exceção de toda costa leste do Oceano Pacífico e da costa européia (SHAFFER; NAKAMURA, 1989). No Brasil, o bijupirá está presente em todo o litoral, mas é mais abundante em águas tropicais (FIGUEIREDO; MENEZES, 1980). É uma espécie nobre e conhecida vulgarmente como “cação de escama” devido a sua semelhança com um tubarão de pequeno porte ou cação, podendo um exemplar adulto atingir 68 kg e 2m de comprimento. O bijupirá possui um comportamento solitário no ambiente selvagem, pois não forma grandes cardumes, normalmente é encontrado em grupos de no máximo oito exemplares, sua alimentação se baseia preferencialmente em peixes e crustáceos, e embora eventualmente consuma bivalves (SHAFFER; NAKAMURA, 1989). A Figura 1 mostra a ilustração do bijupirá.

Figura 1 – Ilustração do bijupirá (*Rachycentron canadum*).



Fonte: Food and Agriculture Organization -FAO (2009).

O bijupirá é considerado um peixe de primeira qualidade, sua carne é branca e com textura macia e firme (LIAO; LEAÑO, 2007), rica em proteínas e com elevados níveis de ácidos graxos altamente insaturados da família ω -3, em especial os ácidos graxos essenciais eicosapentaenóico e docosaexaenóico (SOCCOL; OETTERER, 2003). A carne do bijupirá também possui níveis relativamente elevados de vitamina E, taurina e ornitina (CHANG, 2003). Bijupirás criados em cativeiros e alimentados com dietas comerciais disponíveis no mercado nacional não têm proporcionado bons resultados de desempenho, isso pode ser atribuído à baixa atratividade e palatabilidade da dieta comercial (CAVALLI et al., 2011). A Tabela 1 apresenta as principais exigências nutricionais, encontradas na literatura, para a alimentação do bijupirá na fase de engorda, onde é utilizada uma maior quantidade de ração, para que ocorra um melhor desempenho da espécie cultivada em cativeiros (HAMILTON et al., 2013).

Tabela 1 - Exigências nutricionais encontradas na literatura para alimentação do bijupirá.

Nutriente	Exigência mínima	Fonte
Proteína Bruta	44,5%	CHOU et al. (2001)
Lipídios Totais	5,76%	CHOU et al. (2001)
Σ EPA+DHA	8 - 12 g /kg	CHOU et al. (2001)
Lisina	2,33%	ZHOU et al. (2007)
Metionina	2,64%	ZHOU et al. (2006)
Colina	696,0 mg kg ⁻¹	MAI et al. (2009)

Fonte: Hamilton et al. (2013)

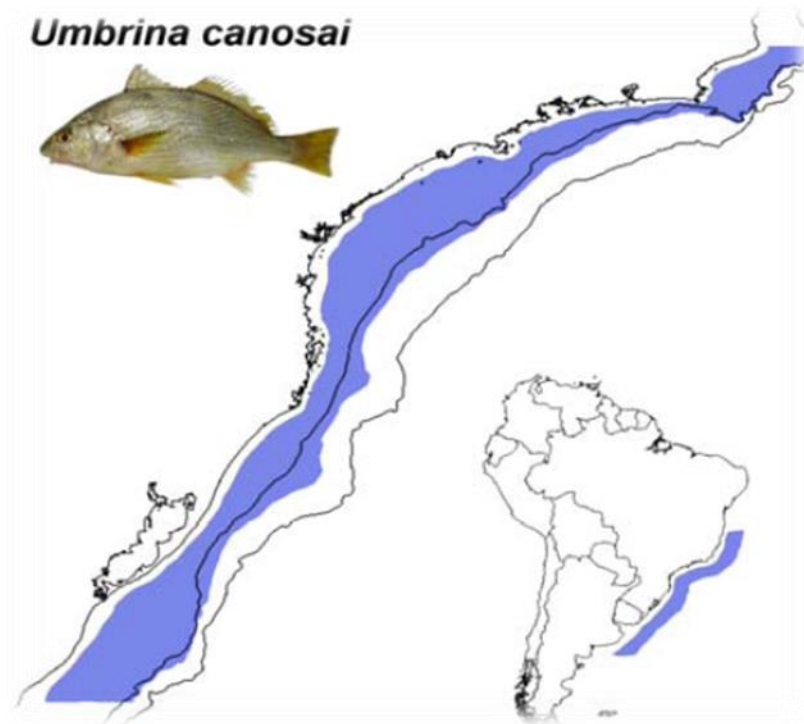
4.1.2 Castanha (*Umbrina canosai*)

O Estado do Rio Grande do Sul situa-se no extremo sul do Brasil, apresentando um litoral de 622 km, que representa 8,39% do total do litoral brasileiro (MELLO et al., 2003). O litoral do Rio Grande do Sul é considerado uma das regiões de maior potencial pesqueiro do Brasil sendo a cidade de Rio Grande, o principal centro pesqueiro da região sul (HAIMOVICI, 1997). A indústria pesqueira rio-grandina processa uma grande variedade de espécies, dentre elas está a castanha, o qual é destinada a elaboração de pescado salgado e pescado eviscerado congelado (IBAMA, 2003)

A castanha (*Umbrina canosai*) é uma das espécies demersais mais abundante e intensamente explorada da plataforma continental do sul do Brasil, desde o Rio de Janeiro até a província de Buenos Aires, na Argentina, como mostra a Figura 2. Esta espécie também é chamada de “pargo blanco” no Uruguai e na Argentina, é considerada um importante recurso pesqueiro explorado principalmente no sul do Brasil.

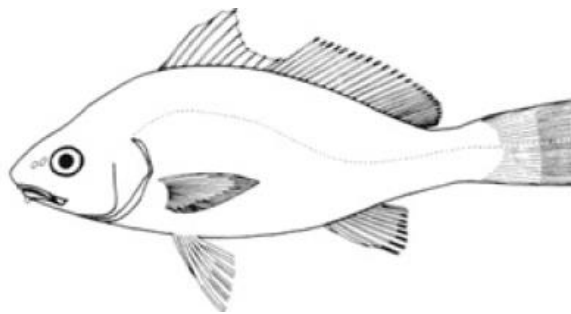
A castanha possui um ciclo migratório definido, onde nos meses de inverno e primavera os adultos se deslocam para o norte, acompanhando a penetração de águas mais frias para desovar no litoral do Rio Grande do Sul. Na região sul brasileira, os juvenis nascidos na primavera permanecem até o início do outono na plataforma interna, até 30 m de profundidade. Com 80-100 mm se deslocam para a plataforma intermediária, desde o norte do Rio da Prata até o norte do Rio Grande do Sul, onde ficam até atingir cerca de 200 mm e completar o segundo ano de vida, sendo esta área de criação considerada a mais importante do estoque sul da castanha (HAIMOVICI et al., 2006). A Figura 3 mostra a ilustração da castanha.

Figura 2 – Área de distribuição da castanha (*Umbrina canosai*).



Fonte: Haimovici et al. (2006).

Figura 3 – Ilustração da castanha (*Umbrina canosai*).



Fonte: Food and Agriculture Organization - FAO (2009).

A castanha alimenta-se principalmente de organismos de fundo, principalmente crustáceos, poliquetas, peixes e moluscos. As suas características adaptativas, como a sua elevada fecundidade, desova prolongada em uma ampla área geográfica, longevidade e comportamento migratório, parecem explicar a sua abundância no sul do Brasil (HAIMOVICI, 1997).

Em 2011, a captura de castanha foi de 12.164,8 t, representando um aumento de 0,94% em relação a 2010, quando foram produzidas 12.051,6 t (BRASIL, 2011).

4.2 Ácidos graxos poli-insaturados e seus benefícios

O ser humano e os demais mamíferos têm a capacidade de sintetizar ácidos graxos saturados e insaturados, mas são incapazes de sintetizar alguns ácidos graxos específicos, sem os quais os organismos não funcionariam adequadamente. Por essa razão, esses ácidos graxos de importância vital são chamados de essenciais e devem ser incluídos na dieta alimentar. Os ácidos graxos essenciais para a alimentação humana são o ácido linoléico (ω -6) e o ácido α -linolênico (ω -3) (BRUM et al., 2002). A partir destes, são sintetizados no organismo outros ácidos graxos poli-insaturados de fundamental importância.

A família ω -3 compreende o ácido α -linolênico (C 18:3, ω -3), que é caracterizado pela presença de dupla ligação no terceiro carbono do grupo metilênico terminal, que gera, por alongamento e dessaturação, os ácidos eicosapentaenóico (EPA) (C 20:5, ω -3) e o docosahexaenóico (DHA) (C 22:6, ω -3) (BRUM et al., 2002). O EPA e o DHA são as formas longas e insaturadas ativas da série ω -3, e que podem ser absorvidas diretamente por seres humanos. Estes ácidos graxos são produzidos pelas algas marinhas, e depois transferidos de forma bastante eficiente, através da cadeia alimentar, para os peixes (TARLEY et al., 2004).

A família ω -6, caracterizada pela presença de dupla ligação no sexto carbono do grupo metilênico terminal, é representada pelo ácido linoléico (C 18:2, ω -6), precursor do ácido araquidônico (C 20:4, ω -6) (BRUM et al., 2002).

A ingestão de pescado na dieta e, recentemente, a suplementação com óleos contendo ácidos graxos poli-insaturados ω -3, tem sido relacionada à diminuição da incidência de infartos do miocárdio, esses efeitos benéficos a saúde tem motivado um alto interesse em conhecer o conteúdo de ácidos graxos, especialmente dos peixes ricos em gordura (BRUM et al., 2002).

O óleo de pescado é uma das principais fontes de ácidos graxos poli-insaturados para a dieta humana, sendo que nestes óleos o alto teor de ácidos ω -3 em relação aos ω -6 favorece as propriedades funcionais destes compostos (TARLEY et al., 2004). Os óleos de origem marinha, além de fonte energética, são ricos em ácidos graxos poli-insaturados ω -3, especialmente o ácido eicosapentaenóico (EPA) e o ácido docosahexaenóico (DHA) que apresentam efeitos redutores sobre os teores de triglicerídeos e colesterol sanguíneo,

reduzindo conseqüentemente os riscos de incidência de doenças cardiovasculares (OGAWA; MAIA, 1999), além de estar relacionados com o sistema imunológico e desenvolvimento cerebral e visual, pois são considerados de grande importância no metabolismo, exercendo específicas funções biológicas (BRUM et al., 2002).

Uma baixa ingestão de AGPIs ω -3 pode ter importantes conseqüências sobre a saúde humana, devido a estas conseqüências, autoridades de saúde e alimentação, têm recomendado aumentar a ingestão destes, seja pelas vias convencionais, tais como o aumento do consumo de sementes vegetais ou de produtos marinhos, ou através do desenvolvimento e consumo de alimentos enriquecidos com estes ácidos graxos (MARTINS et al., 2008).

4.3 Obtenção do óleo de pescado

A produção de óleo de pescado constitui o principal método de aproveitamento de resíduos procedentes das plantas de processamento de pescado. Geralmente, o óleo de pescado disponível no mercado mundial provém do corpo do pescado e de uma espécie específica. O local de depósito de gordura no pescado varia entre espécies; algumas espécies acumulam mais gordura na pele e revestimento abdominal, outras no músculo e cabeças. Dentro da mesma espécie, a taxa dos ácidos graxos difere em virtude de muitos fatores como sexo, tamanho, dieta, localização geográfica e estação do ano (HERNÁNDEZ, 2011). Os peixes provenientes do ambiente marinho e os de água doce, também diferem na sua composição de ácidos graxos (peixes de água doce geralmente contêm baixas proporções de ácidos graxos poli-insaturados ω -3, em relação a peixes marinhos). Outro fator muito importante é a temperatura da água, peixes de águas frias contêm quantidades relativamente grandes de AGPIs ω -3 (BRUM et al., 2002).

A indústria pesqueira gera um volume de resíduos superior a 60%, em média, sendo o manuseio dos mesmos um sério problema a nível mundial, tornando-se poluentes e causando severos danos ao meio ambiente. Esses resíduos contêm um alto teor de proteína e de outros nutrientes, logo se faz necessário o seu aproveitamento na elaboração de subprodutos de grande demanda ou de maior agregação de valor (NUNES, 2011). Sendo assim, o processo termomecânico de produção de farinha de pescado surge como uma alternativa para agregar valor a esses resíduos.

A demanda mundial de farinha de pescado é cada vez mais crescente, principalmente, em decorrência dos avanços da produção aquícola, uma vez que este

subproduto participa na formulação das rações para animais aquáticos na proporção, em média, de 30 a 55% (NUNES, 2011).

O óleo de pescado, que é o subproduto da produção de farinha, pode então ser obtido a partir de resíduos de pescados através do processo termomecânico de produção de farinha de pescado (ZHONG et al., 2007), sendo este processo uma alternativa adequada para evitar desperdícios e reduzir a contaminação ambiental, podendo esse óleo ser utilizado para a obtenção de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados.

Em vista do grande potencial que o mercado proporciona em suplementos alimentares de ácidos graxos poli-insaturados, e de produtos nos quais estes ácidos são incorporados, pesquisas voltadas a esta área têm relatado métodos visando à obtenção destes concentrados (CHAKRABORTY et al., 2010), sendo o óleo de pescado a principal matéria-prima usada para a preparação dos concentrados de ácidos graxos poli-insaturados.

O processo termomecânico de produção de farinha de pescado consiste basicamente na separação parcial de três componentes principais: sólido, óleo e água. Neste processo a matéria-prima passa pelas etapas de moagem, cocção, prensagem, secagem e moagem (BRODY, 1965).

A moagem é a etapa de redução do tamanho dos rejeitos, utilizada para facilitar a cocção. A trituração é normalmente realizada em triturador industrial, e deve-se atentar para o não acréscimo de água, pois facilita a formação de emulsões durante a cocção (WINDSOR; BARLOW, 1984).

A operação de cocção tem por objetivo provocar a ruptura das paredes celulares com a coagulação das proteínas e separação da água e óleo. Além disso, a cocção inativa as enzimas e destrói microorganismos, evitando desta forma a contaminação e deterioração da farinha (OGAWA; MAIA, 1999).

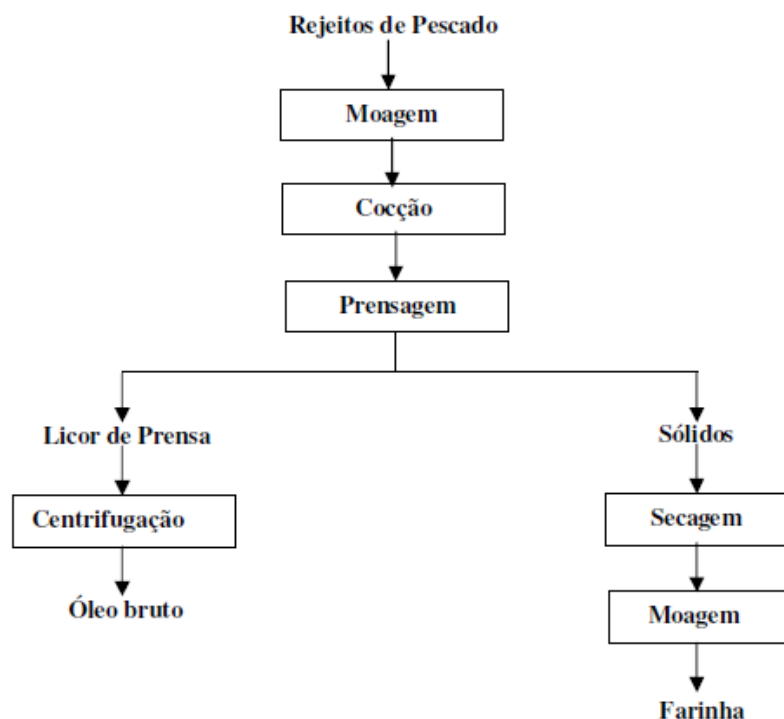
Na prensagem, ocorre a separação entre os compostos sólidos e o licor de prensa, através da pressão física a que a matéria-prima é submetida, seu objetivo é a separação eficiente da água e da maioria dos lipídios neutros, componentes esses que limitam o tempo de vida útil da farinha (OGAWA; MAIA, 1999). O líquido resultante desta operação, chamado de licor de prensa, é tratado separadamente para a obtenção do óleo de pescado, e a torta sólida é utilizada para a fabricação de farinha (WINDSOR; BARLOW, 1984).

A matéria-prima prensada com teor de umidade ao redor de 50% (em massa, base úmida) é exposta ao ar à altas temperaturas, com o intuito de reduzir o percentual de água a

níveis abaixo de 12% (em massa). A secagem tem por objetivo reduzir a atividade de água e proteger o produto contra o ataque de bactérias e fungos, tornando-o estável à temperatura ambiente. A moagem tem por objetivo uniformizar a composição física da farinha, de modo a facilitar sua mistura com outros ingredientes na formulação de rações e adubos, reduzindo ao máximo o volume do produto, facilitando sua estocagem e transporte, e melhorando seu aspecto externo (OGAWA; MAIA, 1999).

A etapa do tratamento do licor de prensa tem por objetivo separar o óleo da fração aquosa e concentrar os sólidos dissolvidos na água para sua posterior adição a farinha. A composição em massa típica do licor de prensa é de 78% de água, 6% de sólidos e 16% de óleo (OGAWA; MAIA, 1999). Essa fração líquida é separada em duas fases, água e óleo, mediante a operação de centrifugação para a obtenção do óleo de pescado. A Figura 4 mostra o fluxograma para a obtenção do óleo bruto de pescado através do processo termomecânico.

Figura 4 - Fluxograma para obtenção do óleo bruto de pescado através do processo termomecânico de produção de farinha.

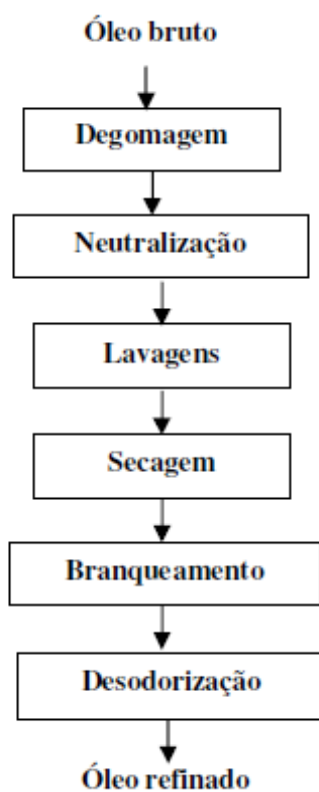


Fonte: Brody (1965).

4.4 Refino do óleo de pescado

O óleo bruto de pescado por apresentar impurezas e outros compostos como ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, fosfatídios, pigmentos e produtos de oxidação lipídica, necessita do processo do refino, pois esses materiais o tornam inadequado para o consumo. A purificação do óleo bruto através do refino é composta principalmente pelas etapas de degomagem, neutralização, lavagem, secagem, branqueamento e desodorização (CREXI et al.,2007). A Figura 5 mostra o fluxograma das etapas de refino do óleo bruto de pescado.

Figura 5 - Fluxograma das etapas de refino do óleo bruto de pescado.



Fonte: Brody (1965).

A etapa de degomagem visa à remoção de gomas, também chamados de fosfolipídios, através da adição de água, soluções salinas ou ácidas, como por exemplo, o ácido fosfórico e o ácido cítrico, sendo a degomagem ácida a mais eficiente (CARELLI et al., 2002).

Na etapa de neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso, e eliminados com hidratação (CREXI et al., 2007). Neste

processo, os ácidos graxos livres combinados com álcali formam sabões. O álcali mais usado é o hidróxido de sódio, por ser mais efetivo na descoloração do que outros álcalis, reduzindo o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo neutralizado até níveis entre 0,01-0,03% (RITTNER, 1996).

A lavagem do óleo neutralizado tem por objetivo remover os sabões dissolvidos, o excesso de álcali que não reagiu e os resíduos de fosfatídios que ainda estejam presentes no óleo (RITTNER, 1996). Para um melhor desempenho na etapa de branqueamento, o óleo deve ser previamente desumidificado, apresentando um teor de umidade em torno de 0,1%. Esta etapa pode ser realizada elevando a temperatura do óleo até 90°C sob vácuo por um tempo médio de 20 min. (CREXI et al, 2010).

O branqueamento é realizado através do tratamento do óleo com um adsorvente, como terra ativada, carvão ativado, diatomáceas ou quitosana (SATHIVEL et al., 2003). Nesta etapa, o óleo é colocado em contato com materiais adsorventes em condições adequadas de temperatura, pressão e tempo de residência, de forma a permitir a remoção de alguns componentes menores e específicos, cuja presença poderia interferir na qualidade desejada do óleo processado (RITTNER, 1996). Os componentes a serem removidos são pigmentos e impurezas como resíduos de sabões, traços de metais, fosfolipídios e produtos de oxidação primária e secundária.

A desodorização é um processo que consiste na vaporização de substâncias que causam odor ao óleo como ácidos graxos livres, aldeídos, cetonas, alcoóis e outros compostos, aplicando altas temperaturas e baixas pressões (RITTNER, 1996).

4.5 Caracterização de óleos e gorduras

4.5.1 Propriedades químicas dos óleos

Dentre as propriedades químicas do óleo de pescado podemos destacar o índice de acidez, índice de iodo e o índice de saponificação.

O índice de acidez determina a presença de ácidos graxos livres (AGL) em óleos e/ou gorduras. Este é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. A acidez de um óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é considerada uma constante ou característica, mas uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a

qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e principalmente, com as condições de conservação do óleo (MORETTO; FETT, 1998). A determinação de ácidos graxos livres é dada pela porcentagem (em massa) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico, geralmente o ácido oléico (massa molar de 282 g) ou outro ácido graxo predominante na amostra (OSAWA et al., 2006).

O índice de saponificação (IS) é expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de amostra. O índice de saponificação indica a massa molar média dos ácidos graxos esterificados ao glicerol (ARAÚJO, 2011).

Uma determinação analítica importante em óleos e gorduras é a medida da insaturação. O método geralmente utilizado é a medida do índice de iodo (CECCHI, 2007). O índice de iodo (II) é expresso em número de gramas de halogênio, expressos em iodo, absorvidos por 100 gramas de amostra. Este é considerado a medida de insaturação de um óleo, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo, e conseqüentemente, maior será o índice (MORETTO; FETT, 1998).

4.5.2 Propriedades físicas dos óleos

O peso específico do óleo é a relação que existe entre o peso de um volume qualquer de lipídio e o peso de igual volume de água destilada, a uma temperatura padrão. Os óleos possuem peso específico menor que a unidade, a variação deste índice, entre os óleos, é pequena, vale ressaltar que o peso específico dos ácidos graxos decresce com o aumento do número de átomos de carbono e cresce com a insaturação (MORETTO; FETT, 1998).

O índice de refração (IR) é a relação que existe entre a velocidade da luz no ar e no meio constituído pela substância em análise, ou seja, é a relação que existe entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração. Este índice para óleos e/ou gorduras são indicados à temperatura de 40°C. O IR é característico para cada óleo, estando relacionadas com o grau de insaturação e o tamanho da cadeia, cadeias grandes e insaturadas aumentam o índice de refração (MORETTO; FETT, 1998).

4.5.3 Alterações no óleo de pescado

Os lipídios marinhos têm um alto conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados, em particular, os ácidos eicosapentaenóico e docosahexaenóico. A degradação dos AGPIs por

auto-oxidação durante a estocagem e processamento de óleos e gorduras de pescado, leva facilmente a formação de voláteis associados com a rancificação (PAZOS et al., 2005). Durante a oxidação lipídica são formados diversos compostos, entre eles os hidroperóxidos, que podem originar novos compostos responsáveis pelo surgimento do odor e sabor de ranço em óleos de pescados (YERLIKAYA et al., 2005), além de ocasionar a depreciação do produto e redução do valor nutritivo.

Avaliação da oxidação lipídica do pescado é normalmente baseada em índices analíticos, como os índices de peróxidos e do ácido tiobarbitúrico (TBA) destacando-se como indicadores de oxidação primária e secundária, respectivamente (QUITRAL et al., 2009; YERLIKAYA; GOKOGLU, 2010).

Um dos métodos utilizados para determinar a oxidação lipídica é o índice de peróxido, pois os hidroperóxidos são os primeiros compostos a se formar no processo de oxidação (GRAY et al., 1996). O índice de peróxido (IP) é usado para medir a fase inicial da oxidação, na qual há liberação de peróxidos e as alterações não são percebidas sensorialmente. Devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo, que será titulado com o tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. Ele indica até que ponto a oxidação progrediu (MATHIAS et al., 2010).

O valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) é expresso em miligramas de malonaldeído equivalente por quilograma de amostra. O malonaldeído é um dos principais produtos de decomposição dos hidroperóxidos de ácidos graxos poli-insaturados. É o aldeído mais encontrado como produto da oxidação lipídica, sendo produzido durante a auto-oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados (TORRES; OKANI, 1997). A reação envolve o ácido 2-tiobarbitúrico com o malonaldeído, produzindo um composto de cor vermelha, medido espectrofotometricamente a 532 nm de comprimento de onda. A quantificação de malonaldeído é feita a partir de curvas de calibração construídas com concentrações conhecidas do reagente (MATHIAS, 2010).

4.6 Análises térmicas em óleos

As análises térmicas abrangem um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada

em função da temperatura ou do tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica (SILVA et al., 2007).

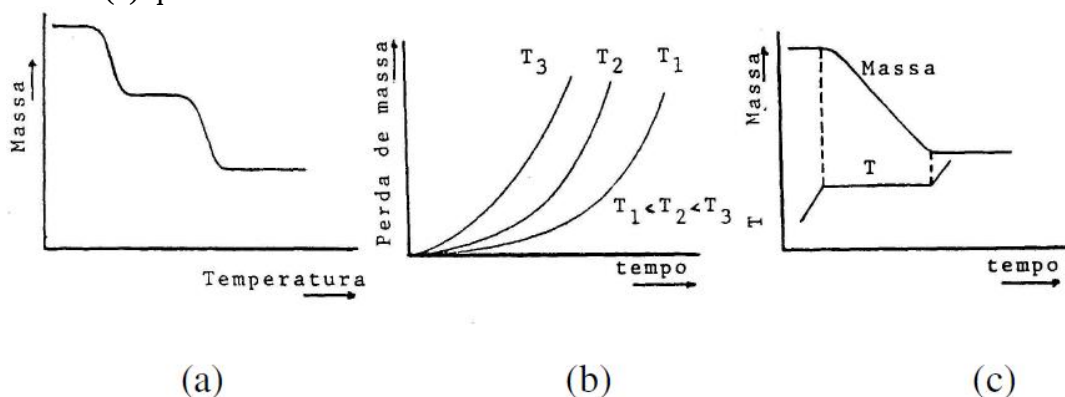
Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é necessário, envolver a medição de uma propriedade física, que essa seja expressa direta ou indiretamente em função da temperatura, e executada sob um programa controlado desta variável (WENDLANDT, 1986). Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas destacam-se a termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).

A termogravimetria (TG) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra são monitoradas como uma função da temperatura ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma atmosfera especificada (MATOS; FELSNER, 1998). A TG fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas.

Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua da amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada. As curvas obtidas fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (WENDLANDT, 1986; SKOOG et al., 1998). Os métodos termogravimétricos são classificados em dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico (WENDLANDT, 1986), conforme podemos observar na Figura 6.

No método dinâmico a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais utilizado, quando se utiliza o termo termogravimetria normalmente refere-se à termogravimetria dinâmica. No método isotérmico a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em trabalhos cinéticos. No método quase-isotérmico a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente, neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada etapa da decomposição (WENDLANDT, 1986).

Figura 6- Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico, (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.



Fonte: Wendlandt (1986).

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica (TG), ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. Apesar de a curva trazer as mesmas informações que a TG, a DTG apresenta as informações de uma forma mais acessível visualmente, mostrando com mais clareza o ponto de temperatura no pico que corresponde ao máximo na curva DTG, ou seja, a taxa de variação de massa é máxima (SILVA et al. 2007), este representa a temperatura de máxima degradação de um óleo ou gordura.

4.7 Análise de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um método de análise que se baseia na observação das vibrações de moléculas que são excitadas por um feixe de radiação na zona do infravermelho (CORDELLA et al. 2002).

Os espectrômetros de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR) empregam um interferômetro e explora o processo matemático da transformação de Fourier (STUART, 2004). A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier é baseada na interação da luz de infravermelho com a matéria (SMITH, B. 1996).

A radiação no infravermelho é dividida em três tipos: infravermelho longínquo (50 – 1000 μm), infravermelho médio (2,5 – 50 μm) e infravermelho próximo (0,70 – 2,5 μm), sendo esta última a mais utilizada em química alimentar. Cada grupo funcional absorve radiação em certas frequências, originando bandas de absorção características (STUART, 2004).

4.8 Métodos de concentração de ácidos graxos

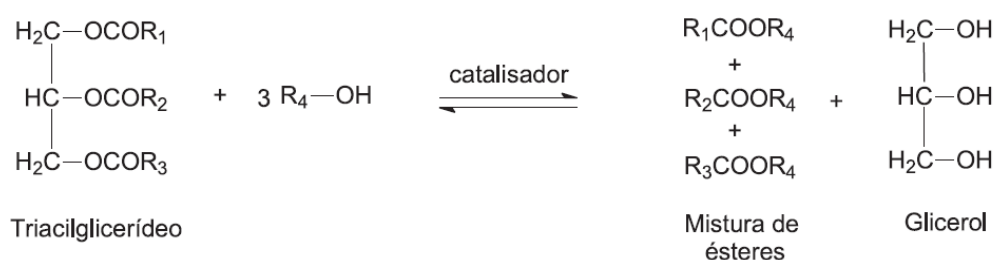
O óleo de pescado é considerado uma importante fonte de ácidos graxos poli-insaturados e tem sido preferencialmente usado como matéria-prima para preparação de concentrados de ω -3 (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998). Produtos contendo incorporações de concentrados de ω -3, a partir de óleo de pescado, vêm gerando nos últimos anos um aumento potencial na sua comercialização.

Os concentrados de ácidos graxos poli-insaturados ω -3 podem ser produzidos por diversos métodos físicos, químicos e enzimáticos, tais como, cristalização por resfriamento, extração com fluido supercrítico, destilação molecular, concentração por lipase e complexação por ureia (CARVALHO et al., 2003; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998). Entretanto, a técnica mais simples e a mais eficiente para obter concentrados ω -3 sob a forma de ácidos graxos livres é a complexação com ureia (WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999). Na elaboração dos concentrados de AGPIs, primeiramente realiza-se uma hidrólise química ou enzimática dos óleos de pescado (GÁMEZ-MEZA et al., 2003), obtendo-se os ácidos graxos livres para posterior complexação com ureia (LIU et al., 2006; WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999).

4.8.1 Obtenção de ácidos graxos livres

Através de uma reação orgânica chamada transesterificação, um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoila, originando os ácidos graxos livres. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Nesta reação monoacilgliceróis e diacilgliceróis são os intermediários deste processo. A alcoólise química pode ser catalisada por ácido ou base, que acelera a conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (GERIS et al., 2007). A Figura 7 apresenta a reação geral da alcoólise de um triacilglicerol.

Figura 7 - Reação geral para a alcoólise de um triacilglicerol.



Fonte: Geris et al. (2007).

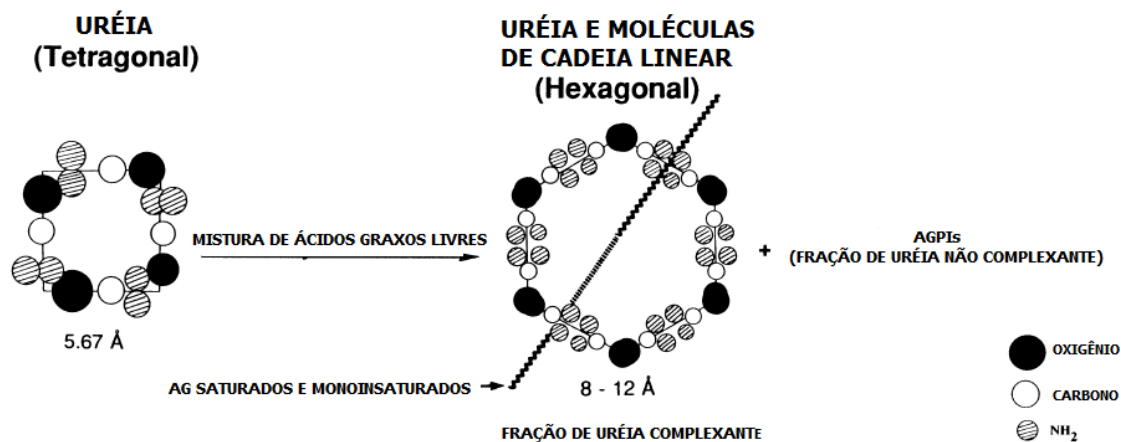
As condições do processo de alcoólise química dependem de alguns fatores como: concentração do catalisador, proporção de álcool em relação à massa de óleo, temperatura e tempo de reação (CREXI et al., 2012). Tratamentos diferentes para a reação de alcoólise foram estudados por Crexi et al.,(2012) com o intuito de buscar melhores condições de obtenção de ácidos graxos livres para posterior aquisição de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados através da complexação com ureia, sendo as condições de concentração do catalisador (KOH) de 22%, proporção álcool-óleo de 39:1, temperatura de 60°C e tempo de 1 h as que proporcionaram um maior rendimento em ácidos graxos livres.

4.8.2 Complexação com ureia

O método químico de obtenção de concentrados de AGPIs ω -3 mais utilizado devido seu baixo custo operacional, e principalmente devido a sua eficiência é o método de complexação com ureia. Este método se baseia na separação dos ácidos graxos pelo seu grau de insaturação, onde os ácidos graxos saturados complexam mais com a ureia devido a estrutura que a ureia cristaliza quando resfriada (WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999; LIU et al., 2006).

A ureia apresenta a propriedade de formar sólidos complexos com compostos orgânicos de cadeia reta. Sob condições normais, a ureia cristaliza na forma tetragonal, até que na presença de cadeias retas e quando resfriada à baixas temperaturas cristaliza-se em uma estrutura hexagonal de canais de diâmetro de 8 à 12° A. É nestes canais que os ácidos graxos saturados incorporam-se, proporcionando, a separação destes dos ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos insaturados não se incorporam na estrutura formada pela cristalização da ureia, pois suas insaturações apresentam dificuldades, devido seu maior volume, de ocuparem os canais formados (WANASUNDARA; SHADHI, 1999; LIU et al.,2006). Como neste método de separação, os ácidos graxos saturados adentram na estrutura formada pela ureia o método também pode ser denominado método da inclusão (CARVALHO et al. 2003). A Figura 8 mostra a formação de cristais de ureia na ausência e na presença de cadeia longa de ácidos graxos.

Figura 8- Formação de cristais de ureia na ausência e na presença de cadeia longa de ácidos graxos.



Fonte: Shahidi e Wanasundara (1998).

Para a realização da complexação com ureia adiciona-se aos ácidos graxos livres uma solução alcoólica de ureia, utilizando metanol ou etanol no preparo desta solução. A cristalização da solução de ureia e que contém os ácidos graxos saturados, e alguns monoinsaturados, é realizada sob resfriamento em um determinado tempo; após os ácidos graxos poli-insaturados são separados por filtração. A fração líquida ou não complexada com ureia é enriquecida com ácidos graxos poli-insaturados ω -3 (WANASUNDARA; SHADHI, 1999; LIU et al., 2006).

As condições de processamento para a complexação com ureia variam de acordo com a relação ureia-ácido graxo, temperatura e tempo de cristalização. A técnica de complexação com a ureia tem 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 (WANASUNDARA; SHAHIDI 1999).

Estudos realizados por Paim (2012) com o intuito de buscar as melhores condições para a reação de complexação com ureia, para a obtenção de concentrados de ácidos graxos poli-insaturados a partir do óleo de carpa, mostram que a razão da mistura de ácido graxo:ureia de 6:1, temperatura de cristalização de -12°C e tempo de 14 h foram as que proporcionaram um melhor resultado.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Matéria – prima

As matérias-primas utilizadas nos experimentos foram vísceras de bijupirá (*Rachycentron canadum*), cedidos pela Estação Marinha de Aquacultura da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), e de castanha (*Umbrina canosai*) que foram obtidas em uma planta de processamento de pescado situada na cidade de Rio Grande/RS. Estes resíduos foram imediatamente refrigerados e transportados em caixas térmicas até o Laboratório de Operações Unitárias/ EQA/FURG, onde foram estocados em um freezer à temperatura de - 18°C.

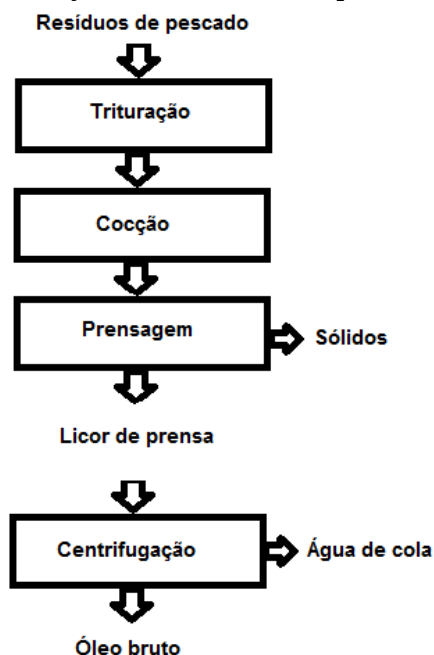
5.2 Procedimento Experimental

5.2.1 Obtenção do óleo bruto de pescado

Os óleos brutos de bijupirá e castanha foram extraídos das vísceras através do processo termomecânico de produção de farinha, de acordo com o procedimento de Crexi et al., (2009). Esse processo constitui-se das etapas de moagem, cocção, prensagem e centrifugação.

Primeiramente, a matéria-prima foi descongelada durante a noite à temperatura ambiente, moída (Gpaniz, MCR22 NR12, Brasil) e submetida à cocção (Rochedo - modelo Idealclave, Brasil) durante 30 min a $98\pm 2^{\circ}\text{C}$. Em seguida ocorreu a prensagem, obtendo-se o licor de prensa e os sólidos. A separação do óleo bruto do licor de prensa foi realizada por centrifugação (Sigma 6-15, D-37250, Alemanha), com rotação de $7000\times g$ durante 20 min. O rendimento da extração foi expresso como percentual de óleo recuperado em relação ao óleo presente nos resíduos. A Figura 9 apresenta o fluxograma da obtenção do óleo bruto de pescado.

Figura 9- Fluxograma para a obtenção do óleo bruto de pescado.



5.2.2 Refino do óleo bruto de pescado

Os óleos brutos de bijupirá e castanha passaram por um refino químico (CREXI, 2010), o qual seguiu as seguintes etapas: degomagem, neutralização, lavagem, desumidificação e branqueamento.

A etapa de degomagem foi realizada durante 30 min, a uma temperatura de 80°C e agitação de 500 rpm, com adição de 1% de ácido fosfórico (85% v/v) em relação à massa de óleo. A etapa de neutralização ocorreu durante 20 min, com uma temperatura de 40°C e agitação de 500 rpm, com adição de solução de hidróxido de sódio 20% m/m (utilizando 4% de excesso em relação ao índice de acidez determinado após a etapa da degomagem). O volume de solução de NaOH adicionado foi determinada pela Equação 1.

$$\text{Volume de NaOH} = \frac{2,02 \times IA \times \text{massa de óleo}}{282} \quad (1)$$

Após neutralização do óleo, a temperatura foi rapidamente elevada à 80°C para facilitar a separação da borra formada. Assim que a temperatura de 80°C foi atingida, o óleo

foi resfriado até 35°C, sob vácuo. Após esse procedimento o material foi centrifugado (Sigma 6-15, D-37250, Alemanha) por 20 min a 7000×g, para a separação da borra.

Na etapa de lavagem, adicionou-se 10% de água em relação à massa de óleo a 95°C durante um tempo de contato de 10 min, com agitação de 500 rpm e temperatura do óleo mantida à 50°C. Essa etapa foi repetida três vezes. Na etapa de desumidificação o óleo foi mantido a uma temperatura de 90 a 95°C e agitação de 500 rpm (Multitec, Modelo 752A, Brasil), por 20 min.

A etapa de branqueamento foi realizada à temperatura de 70°C e agitação de 40 rpm, com adição de 5% de adsorvente (mistura de terra ativada e carvão ativado na relação de 9:1), sendo o tempo de contato de 20 min. A filtração foi realizada em funil de Buchner com uma pré-capa de terra diatomácea. Para a preparação da pré-capa foi utilizada a quantidade de terra diatomácea de 0,5 kg m⁻² de área filtrante. Todas as etapas do processo de refino foram realizadas com pressão manométrica de vácuo de aproximadamente 710 mmHg.

5.2.3 Obtenção dos ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres foram obtidos através da reação de hidrólise química, a partir do óleo extraído das vísceras de bijupirá e de castanha, sendo utilizadas as condições descritas por Crexi et al., (2012) de concentração do catalisador (KOH) de 22% em relação a massa de óleo, proporção óleo:álcool etílico de 1:39, temperatura de 60°C e tempo de 1 h. Os ácidos graxos livres obtidos através da reação de hidrólise foram utilizados para a complexação com ureia.

Após o término da reação de hidrólise, a separação dos ácidos graxos livres foi realizada conforme procedimento descrito por Wanasundara e Shahidi (1999), sendo adicionada à mistura saponificada água destilada na quantidade de duas vezes o volume em relação à massa inicial de óleo. Para a extração da matéria insaponificável foi adicionado hexano (quatro vezes o volume de hexano em relação à massa de óleo inicial) este procedimento foi realizado duas vezes. A matéria insaponificável que contém hexano foi rejeitada.

A matéria saponificável foi acidificada, até atingir pH 1, com HCl 3 M. Após a mistura foi transferida a um funil de separação e os ácidos graxos foram extraídos com adição de hexano (duas vezes o volume em relação à quantidade inicial de óleo). A camada de hexano, contendo os ácidos graxos livres, foi seca com sulfato de sódio anidro e o excedente

foi removido em rotaevaporador (Heidolph, Laborota 4000, Germany) a 40°C para recuperar os ácidos graxos livres. Estes foram então armazenados à temperatura de congelamento para sua posterior utilização na obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados (AGIs) pela complexação com ureia.

5.2.4 Obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados via complexação com ureia

A complexação com ureia foi realizada através da metodologia descrita por Paim et al.,(2012), sendo a razão da mistura de ácido graxo:ureia de 6:1, temperatura de cristalização de -12°C e tempo de 14 h, as que apresentaram melhores resultados para a obtenção de concentrados de ácidos graxos mono e poli-insaturados.

Para a obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados (AGIs) foi utilizado um banho termostático (Quimis, Q-304-264; Brasil) com uma mistura de álcool e água para se atingir a temperatura de cristalização desejada. Na complexação com ureia, a mistura com os ácidos graxos e a solução de ureia em etanol aquoso 95% foi aquecida à temperatura de 60 a 70°C, sob vácuo, com agitação até se obter uma mistura homogênea e límpida. Em seguida realizou-se a etapa de cristalização.

A separação dos cristais formados (fração complexada contendo ácidos graxos saturados) da fração líquida (fração não complexada contendo os AGIs) foi realizada por filtração a vácuo. A fração líquida foi diluída com volume igual de água destilada e acidificada a pH 4-5 com HCl 6 M, após adicionou-se volume igual de hexano e agitou-se a mistura por 1 h, transferindo-a então para um funil separador. A camada de hexano foi lavada com água destilada, e em seguida a água de lavagem foi separada e descartada. Após foi adicionado sulfato de sódio anidro e o solvente restante foi removido em rotaevaporador (Heidolph, Laborota 4000, Germany) a 40°C. A fração não complexada foi pesada e separada, e a porcentagem de recuperação foi calculada conforme Wanasundara e Shahidi (1999).

Para determinação do percentual de ácidos graxos livres nos concentrados de ácidos graxos insaturados foi utilizada a metodologia da Association of Official Analytical Chemists (AOCS, 1980). Os resultados foram expressos em percentual de ácido oléico.

5.3 Metodologia Analítica

A matéria-prima, vísceras de bijupirá e castanha foram caracterizadas quanto à umidade (método 925.10), cinzas (método 945.46) e proteína (método 960.52), de acordo com a metodologia da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995), e para a determinação de lipídios foi utilizado o método de Bligh e Dyer (1959).

Os óleos brutos e branqueado foram caracterizados em relação ao conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) (Ca 5a – 40), índice de iodo (II) (Cd 1-25), índice de peróxido (IP) (Cd 8-53), índice de saponificação (IS) (Cd 36–76), índice de refração (IR) (Cc 7-25) e peso específico (Cc 10a-25) conforme as metodologias da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1980).

O método utilizado para a determinação de ácidos graxos livres foi através de titulação da amostra (diluída em uma solução de éter-álcool etílico) com uma solução de hidróxido de sódio, utilizando como indicador fenolftaleína. Os resultados foram expressos em percentual de ácido oléico.

O índice de iodo foi expresso em $\text{cgI}_2 \text{ g}^{-1}$. Essa determinação consiste da adição, em excesso, de iodo à amostra de massa conhecida. Determinando-se a quantidade de iodo livre em solução, através da titulação com tiosulfato de sódio, em presença de solução de amido, como indicador.

O índice de peróxido foi determinado através da titulação da amostra, diluída em uma solução de ácido acético-clorofórmio, com tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador. O IP foi expresso em meq kg^{-1} .

O índice de saponificação foi expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra. Este procedimento incluiu o aquecimento da solução alcoólica de hidróxido de potássio, em excesso, contendo uma quantidade conhecida da amostra, até a completa saponificação. O excesso de base foi então titulado com ácido clorídrico padronizado, utilizando fenolftaleína como indicador.

O índice de refração foi realizado em refratômetro de Abbé (Analytik Jena, Alemanha), onde circulava uma corrente de água a 40°C, a temperatura do aparelho foi controlada e mantida através de um banho de água termostatzado (Thermo Haake B3, D/76227, Germany). Algumas gotas de óleo foram colocadas entre os prismas, aguardando até que esta atingisse a temperatura de 40°C, realizando a leitura.

A determinação do valor de TBA (ácido tiobarbitúrico) foi realizada conforme metodologia descrita por Vyncke (1970). Neste, foi adicionada à amostra uma solução de TBA, a qual foi aquecida sob condições ácidas, liberando o malonaldeído e formando um complexo de coloração vermelha. O valor de TBA foi determinado utilizando método espectrofotométrico (Quimis, Q- 108 DRM, Brasil) a 532nm. Os resultados foram expressos em $\text{mg}_{\text{malonaldeído}} \text{kg}^{-1}_{\text{amostra}}$.

A cor do óleo foi determinada utilizando o método Lovibond (Lovibond Colour Staler Tintometer; modelo F, Amesbury, Reino Unido), conforme descrito por Windsor e Barlow (1984). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nos óleos bruto, branqueado e das frações líquidas foi utilizada a análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ($600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) (Prestige 21, 210045, Japão) usando a técnica de refletância atenuada total (GANGIDI; PROCTOR, 2004).

As curvas termogravimétricas (TG) dos óleos brutos e branqueados e nas frações não complexadas de bijupirá e de castanha foram obtidas em uma termobalança (Shimadzu, TGA-60, Japão) com fluxo de nitrogênio 50 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas na faixa de temperatura de 35 a 550°C . Estes parâmetros foram adaptados de Garcia (2004). Para determinar as temperaturas de máxima degradação foram utilizadas as curvas de DTG (Termogravimetria Derivada), as quais são relativas à primeira derivada das curvas termogravimétricas.

Para determinação dos perfis de ácidos graxos dos óleos brutos e branqueados e das frações líquidas não complexadas (ricas em AGIs) de bijupirá e de castanha foram realizadas as análises dos perfis de ácidos graxos por cromatografia gasosa. O preparo das amostras para realização da cromatografia foi realizado segundo metodologia descrita pela AOAC (2002), este método permite a injeção da amostra no equipamento na forma de ésteres metílicos.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram identificados por cromatografia gasosa (CG) em cromatógrafo (Agilent/6890N GC, EUA) equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-23 ($30\text{m} \times 0,32 \text{ mm ID} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$). A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada em duplicata injetando $1,0 \text{ }\mu\text{L}$ razão SPLIT 1:200. As condições

do cromatógrafo foram: temperatura do injetor 225°C, temperatura do detector de ionização de chama 285°C, o gás de arraste foi hélio com fluxo de 0,75 mL min⁻¹, velocidade linear de 18 cm s⁻¹. A temperatura inicial da coluna foi de 100°C, esta temperatura foi aumentada a 3°C/min até a temperatura de 240°C. O software utilizado para a quantificação dos ácidos graxos das amostras foi o Chemstation.

5.4 Metodologia Estatística

As características dos óleos brutos e branqueados, bem como os perfis de ácidos graxos das frações não complexadas (ácidos graxos insaturados), de bijupirá e de castanha foram comparadas usando o teste de Tukey de diferença de médias (BOX et. al. 1978), utilizando o software Statistica 7.0 (StatSoft, EUA). Os valores foram considerados significativos a um nível de $P < 0,05$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a obtenção dos óleos brutos foram caracterizadas quanto à umidade, cinzas, proteínas e lipídios. As composições centesimais das vísceras de bijupirá apresentaram valores (% em massa) de umidade de $63\pm 1\%$, de cinzas $1,5\pm 0,2$, de proteínas $10,1\pm 0,2$ e de lipídios de $24\pm 0,06$. Liu et al.(2009) estudou o conteúdo de colesterol, lipídios e composição de ácidos graxos de diferentes tecidos de bijupirá cultivados em um viveiro na China, estes autores obtiveram um conteúdo de lipídios de 16,34% para vísceras. Pode-se verificar que a matéria-prima utilizada neste trabalho apresentou maior conteúdo de lipídios em relação aos autores, essas variações podem ser explicadas pelas diferenças nas condições ambientais de sobrevivência e ao tipo de dieta ingerida, uma vez que as dietas fornecidas aos peixes exercem efeitos em sua composição química, especialmente no teor de lipídios e ácidos graxos (DRUZIAN et al., 2007).

Em relação as vísceras de castanha, os valores de umidade foram $73\pm 1\%$, de cinzas $2,0\pm 0,6\%$, de proteínas $16\pm 1,5\%$ e de lipídios de $9\pm 0,5\%$. Contreras-Gusmán (1994) relata que o conteúdo de lipídios da castanha inteira varia de 1,5-4%, havendo variações, principalmente no teor de lipídios, devido à sua idade, época do ano, local de captura e desenvolvimento das gônadas.

6.2 Obtenção e caracterização dos óleos brutos

O rendimento da extração do óleo bruto foi expresso como percentual de óleo recuperado em relação ao óleo presente nas vísceras de bijupirá e castanha. O bijupirá e a castanha apresentaram rendimentos de extração de 86% e 83%. Crexi (2010) em estudo sobre as características do óleo de carpa obtido através do processo termomecânico provenientes de vísceras obteve rendimento de 85%.

As características dos óleos brutos extraídos a partir de vísceras de bijupirá e castanha, através do processo termomecânico de produção de farinha de pescado estão apresentadas na Tabela 2.

Os óleos brutos de bijupirá e de castanha, extraídos a partir de vísceras, apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) em relação aos ácidos graxos livres, índice de

iodo, índice de saponificação, índice de peróxido, valor de ácido tiobarbitúrico, cor, índice de refração e peso específico.

Pode-se observar através da Tabela 2 que o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo bruto de castanha foram maiores em relação ao óleo de bijupirá. Sousa et al.,(2012) em estudo da extração e caracterização dos óleos de sardinha e pescada amarela, apresentaram valores de 1,56 e 1,73% em ácido oléico, respectivamente, para extração à quente.

Em relação ao índice de peróxido (IP), o qual indica o estágio inicial de oxidação lipídica, pode-se observar na Tabela 2 que estes valores estão abaixo do nível estabelecido pela legislação para óleos, que é de 10 meq_{peróxido}/kg óleo (BRASIL, 2000). O valor de TBA também é usado como indicador do grau de oxidação lipídica, com a decomposição de hidroperóxidos e formação de produtos secundários de oxidação como aldeídos, cetonas e alcoóis (BORAN et al., 2006), e estes valores na Tabela 2 apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$) para os óleos analisados de bijupirá e e castanha.

Os valores dos índices de iodo (II) e saponificação (IS) que estão relacionados, respectivamente, ao grau de insaturação e a massa molar dos ácidos graxos esterificados ao glicerol, apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) entre os óleos de bijupirá e castanha. Estes índices são similares ao encontrado por Crexi et al., (2007) para óleo de corvina de 135 cg I₂ g⁻¹ e 186 mg KOH g⁻¹.

O índice de refração apresentou diferença significativa entre os óleos de bijupirá e castanha. Em relação ao peso específico podemos observar que este apresentou comportamento similar ao índice de refração.

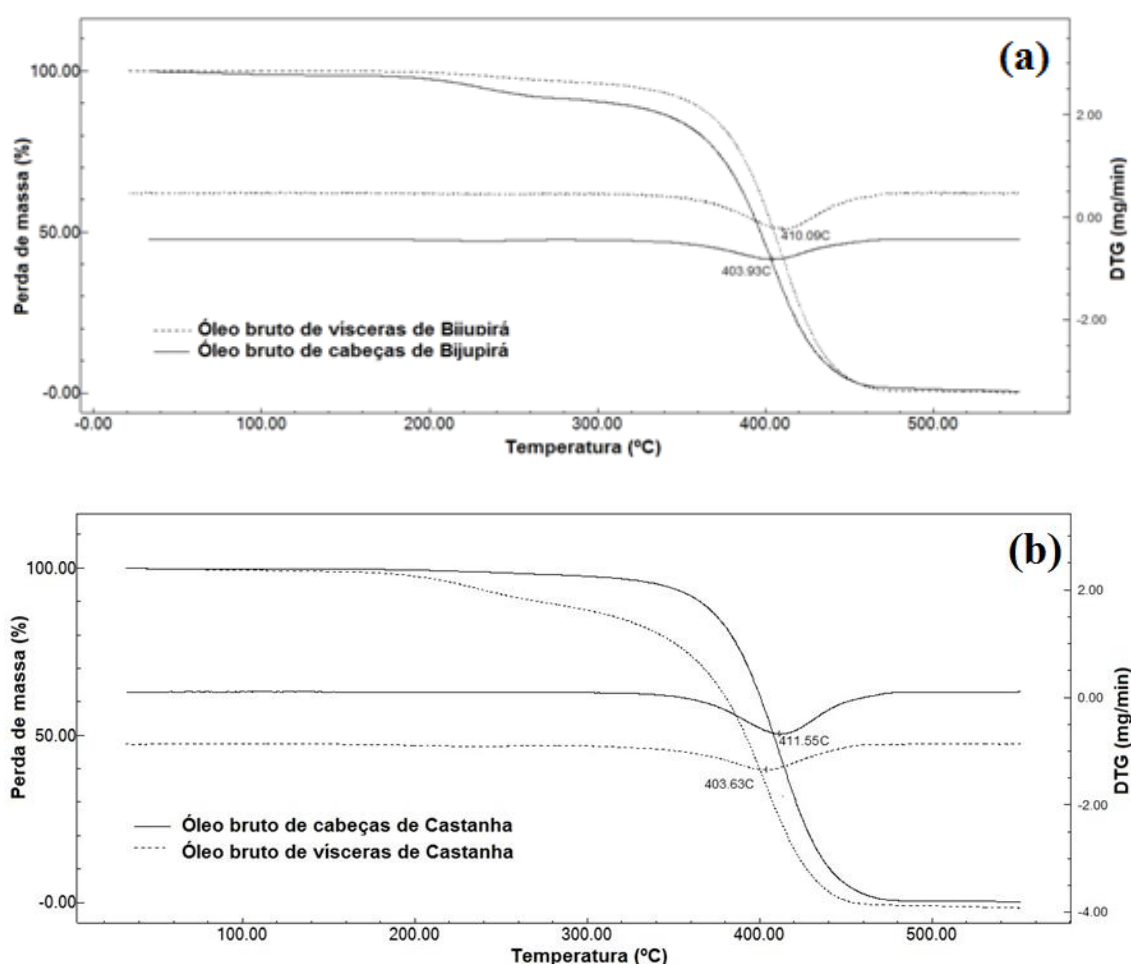
Tabela 2 - Características dos óleos brutos de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e de castanha (*Umbrina canosai*).

	Óleo bruto de bijupirá	Óleo bruto de castanha
AGL (%ácido oléico)	1, 46 ± 0,03 ^a	2, 21 ± 0,15 ^b
II (cgI ₂ g ⁻¹)	128 ± 1 ^a	125 ± 1 ^b
IS (mg _{KOH} g ⁻¹)	198 ± 1 ^a	185 ± 1 ^b
IP (meq _{peróxido} kg ⁻¹ óleo)	3,06 ± 0,02 ^a	3,77 ± 0,01 ^b
TBA (mg _{malonaldeído} kg ⁻¹ óleo)	0, 675 ± 0, 015 ^a	0, 831 ± 0,010 ^b
Cor Lovibond (20 A) V	1,16 ± 0,01 ^a	1,06 ± 0,01 ^b
Índice de Refração a 40°C	1, 4649 ± 0, 0001 ^a	1, 4662 ± 0,0001 ^b
Peso específico (kg cm ⁻³)	905, 70 ± 0, 02 ^a	925, 67 ± 0, 01 ^b

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação; TBA: ácido tiobarbitúrico; A: amarelo; V: vermelho. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P< 0,05).

A Figura 10 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos brutos de bijupirá e castanha, provenientes de vísceras e de cabeças.

Figura 10- Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos brutos: (a) bijupirá, e (b) castanha.



Pode-se observar a partir da Figura 10 que a decomposição de triacilgliceróis ocorre na faixa de temperatura de 200°C a 500°C. De acordo com Santos et al. (2004), o processo inicia-se com a decomposição de ácidos graxos poli-insaturados, monoinsaturados e saturados, respectivamente. Durante o aquecimento os triglicerídeos produzem compostos voláteis, por meio de reações térmicas, os quais são constantemente removidos na forma de vapor.

A temperatura de máxima taxa de perda de massa pode ser obtida a partir da derivada da curva termogravimétrica (DTG). Os óleos brutos provenientes de vísceras e de cabeças de bijupirá (Figura 10 (a)) apresentaram temperaturas de máximas taxa de

decomposição de 410,1 e 403,9 °C, respectivamente. Observou-se que os óleos brutos extraídos de cabeças de bijupirá apresentaram uma perda massa mais acentuada até 350°C, em comparação com o óleo bruto extraído das vísceras de bijupirá, isso pode estar relacionado com o maior teor de impurezas presente no óleo bruto, apresentando maior volatilização dos compostos em temperaturas mais baixas.

Os óleos brutos provenientes de vísceras e de cabeças de castanha (Figura 10 (b)) apresentaram temperaturas de decomposição de 403,6 e 411,5 °C, respectivamente. Na curva termogravimétrica do óleo bruto obtido das vísceras de bijupirá, observou-se uma de perda de massa de 3,9% até a temperatura de 300 °C, já para o óleo bruto de cabeça de castanha a perda de massa foi de 6,1% até 350°C. Este fato é atribuído a presença de componentes não-glicerídeos no óleo. O óleo bruto de pescado, obtido através do processo termomecânico, pode apresentar em sua composição fosfolipídios, esteróis, pigmentos e compostos de oxidação primária e secundária, além de impurezas, como resíduos protéicos provenientes da extração (CREXI et al., 2010; MORETTO; FETT, 1998), e estes compostos são removidos através do refino.

Os perfis de ácidos graxos dos óleos brutos de bijupirá e de castanha, provenientes de vísceras, estão apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 3, através do teste de Tukey HSD de diferença de médias, pode-se observar que os óleos brutos de castanha e bijupirá apresentam diferença significativa ($P < 0,05$). Entre os ácidos graxos saturados encontrados destaca-se o C 16:0 (palmítico). Além disso, vale ressaltar o conteúdo total de ácidos graxos mono e poli-insaturados presentes no óleo de bijupirá proveniente de vísceras que ficou em torno de 68%, sendo que os ácidos graxos C 18:1 (oléico) e C 18:2 (linoléico) foram encontrados em maiores quantidades. Liu et al.(2009) em estudo do conteúdo lipídios e composição de ácidos graxos de diferentes tecidos de bijupirá encontraram resultados similares para o conteúdo de ácidos graxos insaturados presentes nas víscera, em torno de 54%.

Tabela 3 - Perfis de ácidos graxos dos óleos de vísceras de bijupirá e de castanha.

Ácidos Graxos	Óleo bruto de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>)	Óleo bruto de castanha (<i>Umbrina canosai</i>)
C12: 0	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,01
C13: 0	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,01
C14: 1	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01
C14: 0	2,89 ± 0,01 ^a	3,72 ± 0,01 ^b
C15: 0	0,55 ± 0,01	0,99 ± 0,01
C16: 1	8,02 ± 0,01 ^a	12,60 ± 0,01 ^b
C16: 0	23,11 ± 0,01 ^a	27,36 ± 0,01 ^b
C17: 1	0,59 ± 0,01	0,63 ± 0,01
C17: 0	0,59 ± 0,01 ^a	3,07 ± 0,01 ^b
C18: 3	1,55 ± 0,01 ^a	1,23 ± 0,01 ^b
C18: 2	13,85 ± 0,01 ^a	1,00 ± 0,01 ^b
C18: 1	31,96 ± 0,01 ^a	28,11 ± 0,01 ^b
C18: 0	4,24 ± 0,01 ^a	6,65 ± 0,01 ^b
C20: 5 (EPA)	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,01
C20: 4 (AA)	1,24 ± 0,01 ^a	2,08 ± 0,01 ^b
C20: 3	3,25 ± 0,01	3,41 ± 0,01
C20: 2	0,41 ± 0,01	0,35 ± 0,01
C20: 1	1,28 ± 0,01 ^a	1,17 ± 0,01 ^b
C20: 0	0,25 ± 0,01	0,46 ± 0,01
C22: 6 (DHA)	1,67 ± 0,01 ^a	0,66 ± 0,01 ^b
C22: 2	4,36 ± 0,01	5,30 ± 0,01
C22: 1	0,05 ± 0,01	0,35 ± 0,01
C22:0	0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,01
C24:1	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,01
C24:0	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01
Total (%)	99,98 ± 0,01	99,95 ± 0,01
Σni	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Σ AGS	31,75 ± 0,01	42,70 ± 0,01
Σ (AGMI+AGPI)	68,23 ± 0,01	57,25 ± 0,01
Σ (EPA + DHA)	1,67 ± 0,01	0,83 ± 0,01

Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P< 0,05). EPA: ácido eicosapentaenóico; AA: ácido araquidônico; DHA: ácido docosahexaenóico; Σni: somatório dos ácidos graxos não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados; Σ (AGMI+AGPI): somatório dos ácidos graxos mono e poli-insaturados; Σ (EPA + DHA): somatório de eicosapentaenóico e docosahexaenóico.

6.3 Caracterização dos óleos branqueados

As características dos óleos branqueados provenientes de vísceras de bijupirá e castanha, através do processo termomecânico estão apresentadas na Tabela 4.

Os óleos branqueados de bijupirá e de castanha apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) em relação aos ácidos graxos livres, índice de iodo, índice de saponificação, valor de TBA, índice de refração e peso específico.

Analisando os dados da Tabela 4, verifica-se que AGL, índice de peróxido e valor de ácido tiobarbitúrico nos óleos branqueados de bijupirá e castanha apresentaram reduções em relação aos óleos brutos. O refino de óleos consiste na eliminação de compostos que afetam a qualidade do óleo, como ácidos graxos livres e produtos de oxidação lipídica, a fim de se obter um produto com características desejáveis para o consumo humano (CREXI et al., 2007).

Em relação aos valores de índices de iodo e saponificação, para os óleos branqueados de bijupirá e castanha mostrados na Tabela 2, apresentam diferença significativa ($P < 0,05$). É possível observar que não houve diferença nestes índices em relação aos óleos brutos destes pescados (Tabela 1), pois o refino não altera a composição de ácidos graxos dos triacilglicerídios.

Em relação à cor dos óleos branqueados (bijupirá e castanha) observou-se redução quando comparados aos óleos brutos (Tabela 1), e esta redução da cor no óleo branqueado deve-se ao fato dos adsorventes utilizados no branqueamento, que removem pigmentos e outras impurezas, como traços de metais, fosfolipídios e produtos de oxidação (ROSSI et al., 2003).

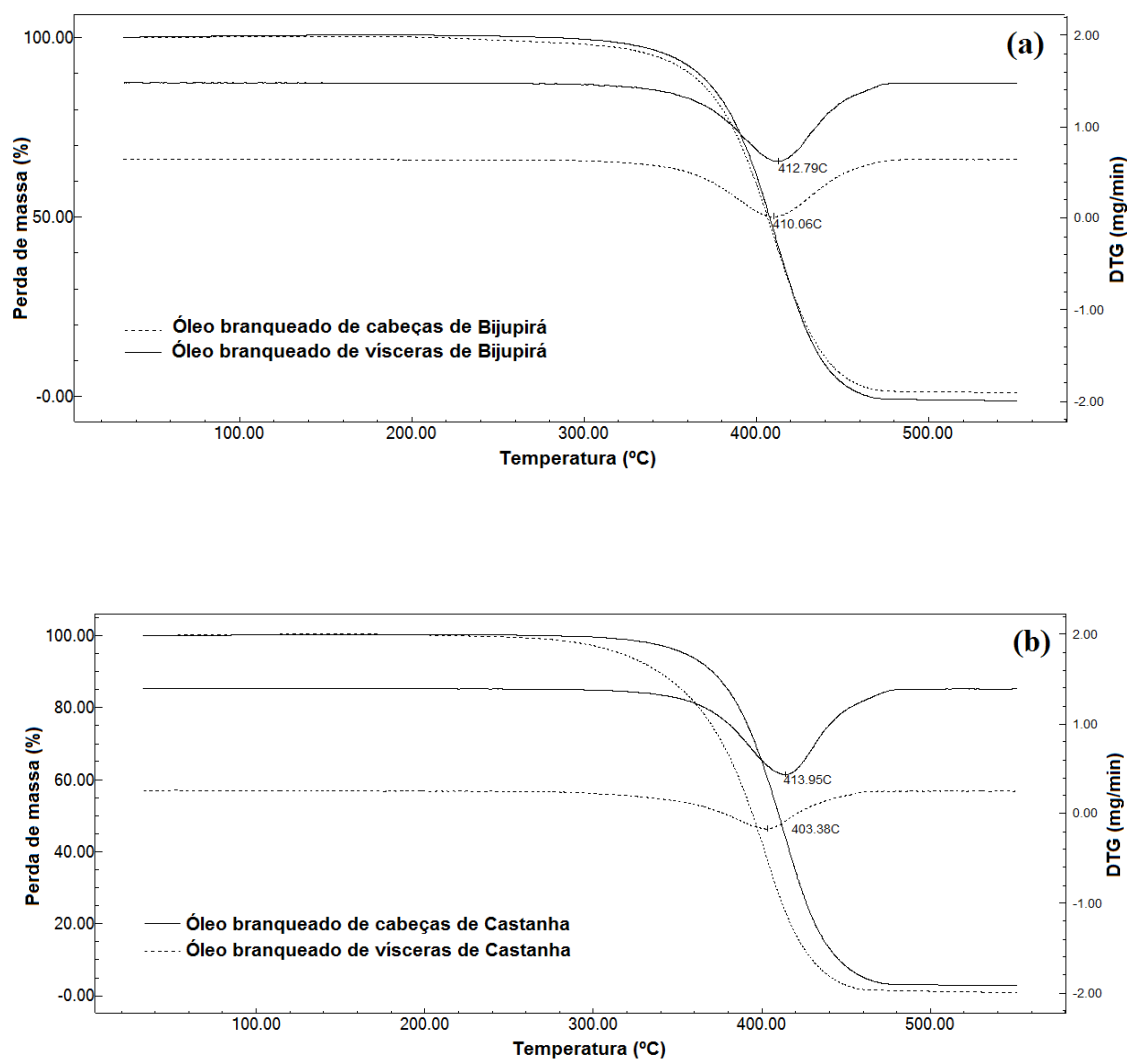
Tabela 4- Características dos óleos branqueados de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e de castanha (*Umbrina canosai*).

	Óleo branqueado de bijupirá	Óleo branqueado de castanha
AGL (% ácido oléico)	0, 16 ± 0,01 ^a	0, 11 ± 0,03 ^b
II (cg I ₂ g ⁻¹)	128 ± 1 ^a	125 ± 1 ^b
IS (mg KOH g ⁻¹)	198 ± 1 ^a	186 ± 1 ^b
IP (meq peróxido kg ⁻¹)	2,41 ± 0,06 ^a	2,46 ± 0,03 ^a
TBA (mg malonaldeído kg ⁻¹ óleo)	0, 444 ± 0, 020 ^a	0, 605 ± 0, 020 ^b
Cor Lovibond (20A) V	0,1 ± 0,1 ^a	0,2 ± 0,1 ^a
Índice de Refração a 40°C	1, 4648± 0, 0001 ^a	1, 4650± 0, 0001 ^b
Peso específico (kg cm ⁻³)	912, 50±0,05 ^a	914, 59±0,05 ^b

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação; TBA: ácido tiobarbitúrico; A: amarelo; V: vermelho. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P < 0,05).

A Figura 11 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos branqueados de bijupirá e de castanha, provenientes de vísceras e de cabeças.

Figura 11 - Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos óleos branqueados: (a) bijupirá, e (b) castanha.



O óleo branqueado extraído das vísceras de bijupirá (Figura 11 (a)) apresentou uma tendência de perda de massa inicial a partir de 300 °C, volatilizando em sua totalidade na temperatura de 470°C. Na faixa de temperatura entre 350°C e 450°C, ocorreu uma acentuada perda de massa de 91,1% enquanto que para o óleo branqueado das cabeças essa perda foi de 87,2%. O óleo branqueado de bijupirá, proveniente de vísceras e cabeças, apresentou uma temperatura de máxima taxa de decomposição de 412,79 e 410,06 °C, respectivamente.

As temperaturas de pico DTG na Figura 11(b) para o óleo branqueado de castanha, extraído de vísceras e cabeças, foram de 403,38 e 413,95 °C, respectivamente. Pode-se observar que as temperaturas de máxima decomposição para os óleos branqueados de vísceras de bijupirá e castanha foram um pouco superiores quando comparadas os valores para os óleos brutos. Segundo Araújo (2011), o óleo de pescado refinado apresenta uma temperatura de decomposição térmica mais baixa que outros óleos, provavelmente devido à composição rica em ácidos graxos poli-insaturados, que são mais suscetíveis a oxidação. Em seu estudo, utilizando atmosfera inerte, o óleo de pescado refinado apresentou apenas uma etapa de decomposição e a temperatura inicial de volatilização foi de 220 °C e a perda de massa total ocorreu em 484 °C.

Os perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e castanha estão apresentados na Tabela 5.

Analisando os dados da Tabela 5, verifica-se através do teste de Tukey de diferenças de médias que existe diferença significativa ($P < 0,05$) para os perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e castanha. Os óleos analisados apresentam como componentes majoritários, os ácidos palmítico (C 16:0) e oléico (C 18:1), podendo-se destacar uma maior porcentagem de ácidos graxos mono e poli-insaturados presentes no óleo extraído de bijupirá. Crexi et al. (2010), em estudo do refino do óleo de carpa proveniente de vísceras, obteve valores similares aos encontrados.

Sendo assim, os óleos provenientes de vísceras dos dois pescados em estudo foram utilizados para a obtenção dos concentrados de ácidos graxos mono e poli-insaturados, através da complexação com ureia.

Tabela 5- Perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e de castanha.

Ácidos Graxos	Óleo branqueado de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>)	Óleo branqueado de castanha (<i>Umbrina canosai</i>)
C12: 0	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,01
C13: 0	0,04 ± 0,01	0,08 ± 0,01
C14: 1	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,01
C14: 0	3,22 ± 0,01 ^a	3,35 ± 0,01 ^b
C15: 0	0,62 ± 0,01	0,86 ± 0,01
C16: 1	6,98 ± 0,01 ^a	10,94 ± 0,01 ^b
C16: 0	23,61 ± 0,01 ^a	25,00 ± 0,01 ^b
C17: 1	0,56 ± 0,01	0,60 ± 0,01
C17: 0	0,64 ± 0,01 ^a	2,60 ± 0,01 ^b
C18: 3	1,68 ± 0,01 ^a	1,46 ± 0,01 ^b
C18: 2	15,79 ± 0,01 ^a	3,64 ± 0,01 ^b
C18: 1	29,73 ± 0,01 ^a	28,22 ± 0,01 ^b
C18: 0	5,90 ± 0,01 ^a	6,78 ± 0,01 ^b
C20: 5 (EPA)	0,05 ± 0,01 ^a	0,21 ± 0,01 ^b
C20: 4 (AA)	0,99 ± 0,01 ^a	2,05 ± 0,01 ^b
C20: 3	2,66 ± 0,01	3,59 ± 0,01
C20: 2	0,40 ± 0,01	0,44 ± 0,01
C20: 1	1,39 ± 0,01 ^a	1,29 ± 0,01 ^b
C20: 0	0,31 ± 0,01	0,42 ± 0,01
C22: 6 (DHA)	0,55 ± 0,01 ^a	1,63 ± 0,01 ^b
C22: 2	4,28 ± 0,01 ^a	5,45 ± 0,01 ^b
C22: 1	0,17 ± 0,01	0,47 ± 0,01
C22:0	0,17 ± 0,01	0,30 ± 0,01
C24:1	0,12 ± 0,01	0,32 ± 0,01
C24:0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Total (%)	100	100
Σni	0,00	0,00
Σ AGS	34,60	39,56
Σ (AGMI + AGPI)	65,40	60,44
Σ (EPA + DHA)	0,55	1,84

Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P< 0,05). EPA: ácido eicosapentaenóico; AA: ácido araquidônico; DHA: ácido docosahexaenóico; Σni: somatório dos ácidos graxos não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados; Σ(AGMI+AGPI): somatório dos ácidos graxos mono e poliinsaturados; Σ (EPA + DHA): somatório de eicosapentaenóico e docosahexaenóico.

6.4 Obtenção e caracterização dos concentrados de ácidos graxos insaturados

A Tabela 6 mostra os rendimentos percentuais (em massa) e o percentual de ácidos graxos livres (%AGL), obtidos nas frações sólidas (complexada) e líquidas (não complexada com ureia).

Tabela 6- Rendimentos e %AGL das frações complexada e não complexada após complexação com ureia dos ácidos graxos obtidos de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.

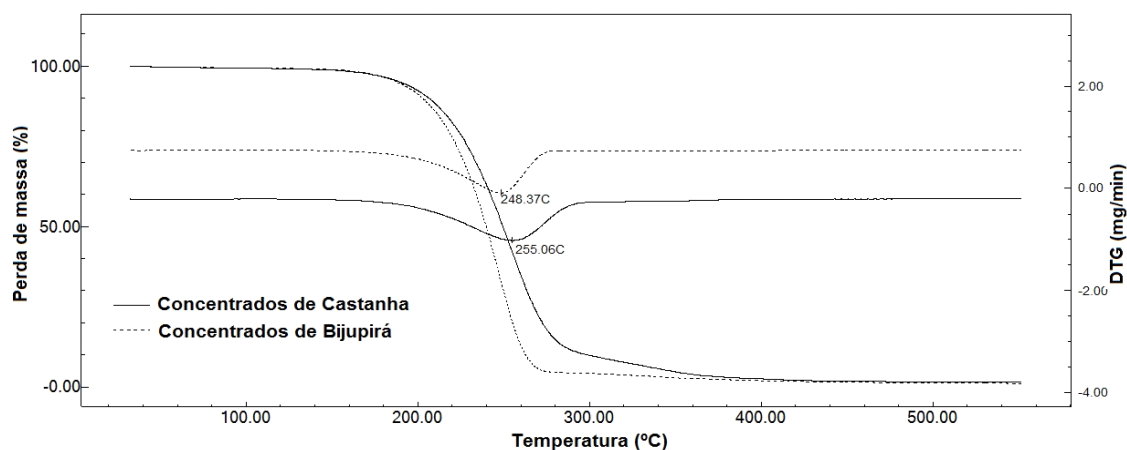
Pescado	Frações	Rendimento (%)	%AGL (% ácido oléico)
Bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>)	Fração sólida (complexada)	32,0 ± 0,5	35,0 ± 0,5
	Fração líquida (não complexada)	68,0 ± 0,5	39,0 ± 0,6
Castanha (<i>Umbrina canosai</i>)	Fração sólida (complexada)	33 ± 0,4	33,0 ± 0,2
	Fração líquida (não complexada)	67,0 ± 0,6	38,0 ± 0,2

Valores médios ± desvio padrão (n = 2). AGL: ácidos graxos livres.

Verifica-se através da Tabela 6 um maior rendimento da complexação com ureia para fração não complexada, que é enriquecida em ácidos graxos insaturados. Como pode ser observado na Tabela 6, a fração não complexada apresentou um %AGL maior que a fração complexada para ambos o que pode significar uma presença maior de AGPIs. Resultados semelhantes aos alcançados no presente trabalho, foram observados por Paim et al., (2012) que estudou a concentração de ácidos graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*), utilizando o método da complexação com ureia, onde foram obtidos rendimentos percentuais e %AGL da fração complexada de 34,6% e 35,9 g/100g ácido oléico, e da fração não complexada de 65,4%, e 35,8g/100g ácido oléico, respectivamente.

A Figura 12 apresenta as curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos concentrados de ácidos graxos insaturados elaborados a partir dos óleos branqueados de bijupirá e castanha, provenientes de vísceras.

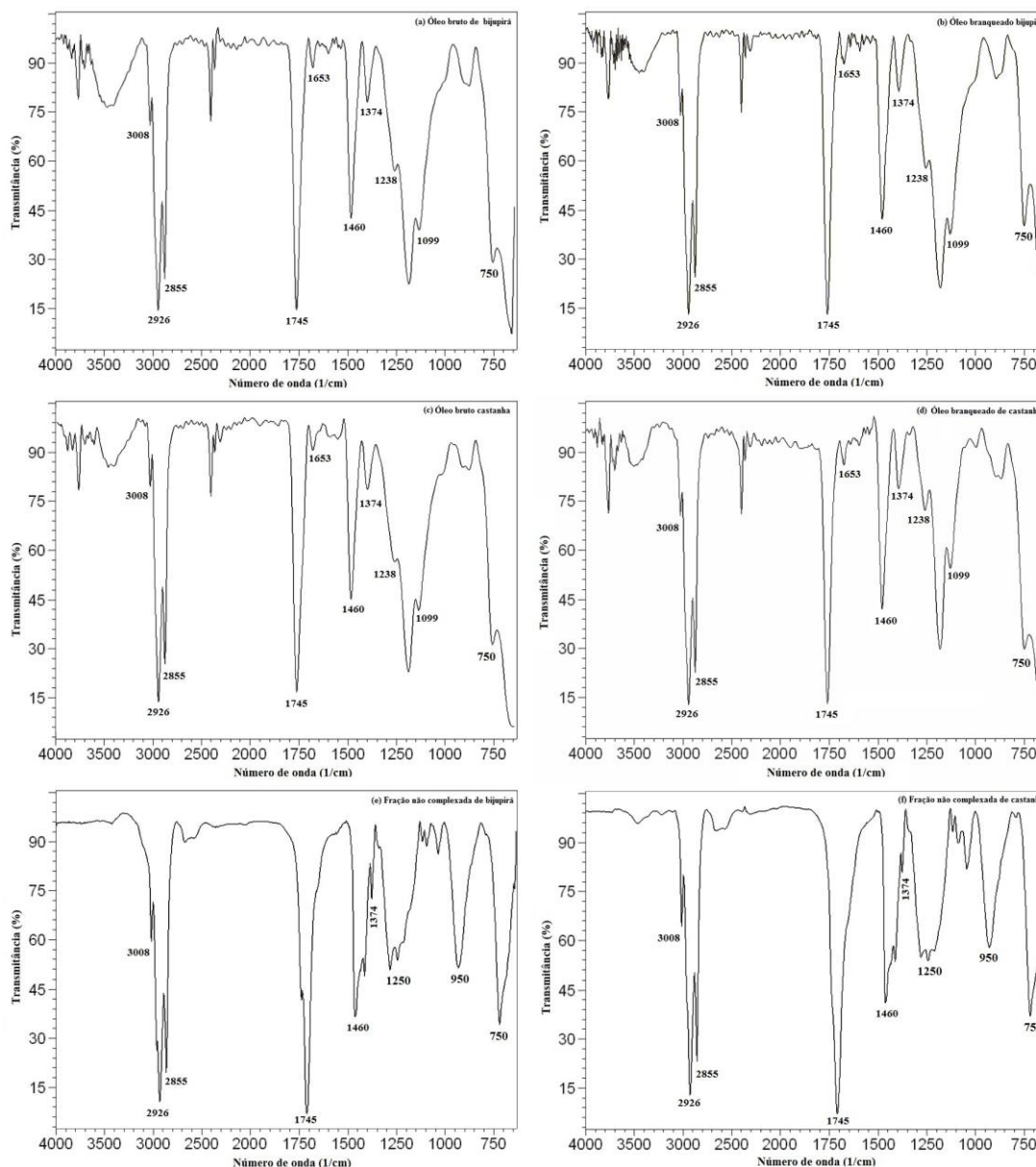
Figura 12- Curvas termogravimétricas (TG e DTG) dos concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.



A partir das curvas termogravimétricas dos concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha, pode-se observar na Figura 12 que as temperaturas de máximas taxa de decomposição foram de 248,37 e 255,06 °C, respectivamente. A temperatura de pico DTG dos ácidos graxos concentrados de óleo de bijupirá foi menor que a de castanha. Assim, infere-se que os concentrados de bijupirá iniciaram a volatilização em temperaturas menores que os concentrados da castanha, isso se deve à maior quantidade de ácidos graxos insaturados presentes nos concentrados de bijupirá.

Foram realizadas análises de infravermelho (FT-IR) das amostras de óleos brutos, branqueados e das frações líquidas (não complexada com ureia e enriquecida com ácidos graxos poli-insaturados) provenientes de vísceras de bijupirá e de castanha. Os espectros das seis amostras podem ser observados na Figura 13.

Figura 13- Espectros vibracionais (FT-IR) dos óleos brutos (a e c), branqueados (b e d) e das frações não complexada com ureia (e e f) obtidos de vísceras de bijupirá e de castanha, respectivamente.



Os espectros referentes as amostras de óleo bruto e branqueado de ambos os pescados (Figuras 13(a-d)) apresentaram aspecto similar, sem alterações relevantes. Estes espectros apresentaram bandas características de óleos tais como, os estiramentos axiais assimétricos e simétricos de CH_2 observados em 2926 e 2855 cm^{-1} , respectivamente, a banda em torno de 1745 cm^{-1} atribuída à vibração axial do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) dos ésteres, característico dos triacilgliceróis e a banda em 1460 cm^{-1} refere-se à deformação angular dos

grupos CH_2 e CH_3 . Em 1374 cm^{-1} as vibrações angulares simétricas do grupo CH_3 foram observadas. Já por volta de 1238 e 1099 cm^{-1} foram identificados os estiramentos axiais dos grupos C-O referentes aos triacilgliceróis. Além disso, foram identificadas nesses quatro espectros bandas relativas a presença de ácidos graxos insaturados, como por exemplo, em 3008 cm^{-1} correspondente ao estiramento (C-H) das bandas duplas *cis* ($=\text{CH}$). Em 1653 cm^{-1} o estiramento da ligação C=C pode ser observado e por volta de 750 cm^{-1} foram observadas as bandas relativas as deformações angulares do tipo *rocking* dos mesmos grupamentos -HC=CH- (*cis*).

As principais alterações foram identificadas nas Figuras 13(e) e 13(f), nos espectros referentes as frações não complexada com ureia (enriquecidas com AGPIs) dos ácidos graxos obtidos dos óleos de vísceras de bijupirá e castanha. Nestes espectros observou-se um aumento de todas as bandas relativas as insaturações citadas anteriormente, além da banda em torno de 950 cm^{-1} que está associada a sobreposição das vibrações angulares para fora do plano dos grupos -HC=CH- (*cis* e *trans*). Isso mostra um aumento da concentração de ácidos graxos insaturados nas frações líquidas (não complexada com ureia) com relação as amostras de óleo. Além disso, ocorreu uma redução das bandas relativas as ligações C-O dos triacilgliceróis, e a tendência da formação de uma única banda por volta de 1250 cm^{-1} relativa a ligação C-O dos ésteres de ácidos graxos formados após a hidrólise.

Os perfis de ácidos graxos das frações não complexada, as quais estão enriquecidas com ácidos graxos insaturados, obtidas dos óleos branqueados de vísceras de bijupirá e castanha estão apresentados na Tabela 7.

A Tabela 7 apresenta os perfis de ácidos graxos das frações não complexadas (líquida) de bijupirá e de castanha, onde pode-se observar através do teste de Tukey de diferença de médias que existe diferença significativa ($P < 0,05$) para os perfis de ácidos graxos. Houve um aumento nos percentuais de ácidos graxos mono e poli-insaturados e uma redução nos percentuais de ácidos graxos saturados para os dois perfis dos pescados analisados. Em estudos realizados por Crexi et al., (2012) em óleo de carpa o percentual de ácidos graxos mono e poli-insaturados foram de 88,9% e 6,68% para os saturados.

Tabela 7- Perfis de ácidos graxos das frações não complexada obtidas de óleos branqueados de vísceras de bijupirá e de castanha.

Ácidos Graxos	Fração não complexada de bijupirá	Fração não complexada de castanha
C12: 0	0,10 ± 0,01	0,23 ± 0,01
C13: 0	0,03 ± 0,01	0,09 ± 0,01
C14: 1	0,14 ± 0,01	0,23 ± 0,01
C14: 0	2,64 ± 0,01 ^a	3,14 ± 0,01 ^b
C15: 0	0,41 ± 0,01	0,55 ± 0,01
C16: 1	9,00 ± 0,01 ^a	21,01 ± 0,01 ^b
C16: 0	8,88 ± 0,01 ^a	5,84 ± 0,01 ^b
C17: 1	0,78 ± 0,01 ^a	1,42 ± 0,01 ^b
C17: 0	0,18 ± 0,01 ^a	2,17 ± 0,01 ^b
C18: 3	2,65 ± 0,01 ^a	3,29 ± 0,01 ^b
C18: 2	23,41 ± 0,01 ^a	11,74 ± 0,01 ^b
C18: 1	34,64 ± 0,01 ^a	22,58 ± 0,01 ^b
C18: 0	0,85 ± 0,01	0,00 ± 0,00
C20: 5 (EPA)	0,17 ± 0,01	0,41 ± 0,01
C20: 4 (AA)	1,70 ± 0,01 ^a	3,83 ± 0,01 ^b
C20: 3	4,66 ± 0,01	7,73 ± 0,01
C20: 2	0,60 ± 0,01 ^a	0,98 ± 0,01 ^b
C20: 1	1,56 ± 0,01 ^a	1,75 ± 0,01 ^b
C20: 0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C22: 6 (DHA)	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
C22: 2	7,39 ± 0,01	12,76 ± 0,00
C22: 1	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,01
Total (%)	100	100
Σni	0,00	0,00
Σ AGS	13,09	12,02
Σ(AGMI+AGPI)	87,98	86,91
Σ (EPA + DHA)	0,17	0,41

Valor médio ± erro padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P< 0,05). EPA: ácido eicosapentaenóico; AA: ácido araquidônico; DHA: ácido docosahexaenóico; Σni: somatório dos ácidos graxos não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados; Σ(AGMI+AGPI): somatório dos ácidos graxos mono e poliinsaturados; Σ (EPA + DHA): somatório de eicosapentaenóico e docosahexaenóico.

7 CONCLUSÃO

Os óleos de pescado obtido através do processo termomecânico de produção de farinha, a partir de resíduos de vísceras de bijupirá e castanha, apresentaram rendimentos de extração em torno de 86-83%.

Os óleos brutos de bijupirá e de castanha apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) em relação aos ácidos graxos livres, índice de iodo, índice de saponificação, índice de peróxido, valor de ácido tiobarbitúrico, cor, índice de refração e peso específico.

Através das curvas termogravimétricas observou-se que a decomposição de triacilglicerídios ocorreu na faixa de temperatura de 200°C a 500°C, apresentando uma temperatura de máxima taxa de decomposição em uma faixa de 403 a 410°C. Em relação aos perfis de ácidos graxos dos óleos brutos, provenientes de vísceras de bijupirá e castanha, houve diferença significativa ($P < 0,05$), sendo os ácidos graxos palmítico (C 16:0), oléico (C 18:1) e linoléico (C 18:2) os que foram encontrados em maiores quantidades.

Os óleos branqueados de bijupirá e de castanha apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) em relação aos ácidos graxos livres, índice de iodo, índice de saponificação, valor de TBA, índice de refração e peso específico. Na análise térmica, a temperatura de decomposição ficou em uma faixa de 403 a 414°C. Para o perfil de ácidos graxos verificou-se diferença significativa ($P < 0,05$), destacando-se uma maior porcentagem de ácidos graxos insaturados presentes nos óleos extraídos de bijupirá. Baseado nos resultados obtidos, os óleos de bijupirá e castanha podem ser considerados como uma rica fonte de ácidos graxos da série ω -3 e ω -6.

Na complexação com ureia obteve-se um maior rendimento para a fração não complexada, para ambos os pescados, o que significa uma presença maior de ácidos graxos insaturados. Através do perfil de ácidos graxos das frações líquidas, foi observado um aumento nos percentuais de ácidos graxos insaturados e uma redução nos percentuais de ácidos graxos saturados. Portanto, destaca-se o óleo de bijupirá por apresentar um percentual de ácidos graxos mono e poli-insaturados de 87,98%, e 13,09% para os saturados. A partir das curvas termogravimétricas dos concentrados de ácidos graxos insaturados de bijupirá e castanha pode-se observar que as temperaturas de decomposição foram de 248,37 e 255,06 °C, respectivamente. Nos espectros da análise de infravermelho, as principais alterações foram identificadas nas frações não complexada com ureia, em relação aos óleos brutos e branqueados, onde se observou um aumento de todas as bandas relativas as insaturações.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16th ed., Arlington, 1995.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 2002.

AOCS. American Oil Chemists Society. **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**. 3th ed., 1980.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2011.

ARAÚJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; SILVA, M. C. D.; LIMA, A. E. A.; ROSENHAIM, R.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, p.557-561, 2011.

ARRUDA, L. F. BORGHESI, R.; BRUM, A.; D'ARCE, M. R.; OETTERER, M. Nutritional aspects of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) silage. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 749-756, 2006.

BLIGH, E. G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v.27, p. 911-917, 1959.

BORAN, G.; KARAÇAM, H.; BORAN, M. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**, v. 98, p.693-698, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experiments: An Introduction to Design**. Data Analysis and Model Building, New York, USA: John Wiley & Sons, 1978.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura 2011**, Brasília, DF, p. 60, 2011.

BRASIL, Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 Estabelece a fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília, Republicada em 20 de junho de 2000.

BRODY, J. **Fisheries by Products Technology**. The Avi Publishing, v.18, 1965.

BRUM, A. A. S.; OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R. Óleo de pescado como suplemento dietético. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v.10, n. 19, p. 71-78, 2002.

CARVALHO, P. O. ; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, v.26, n. 1, p.75-80, 2003.

CAVALLI, R. O. ; DOMINGUES, E. C.; HAMILTON, S. Desenvolvimento da produção de peixes em mar aberto no Brasil: possibilidades e desafios. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 40, p. 155-164, 2011.

CAVALLI, R. O. ; HAMILTON, S. A piscicultura marinha no Brasil - Afinal, quais as espécies boas para cultivar? . **Panorama da Aqüicultura**, v.17, n.104, p.50-55, 2007.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. 2º ed. rev. Campinas (SP): Editora da UNICAMP, 2007.

CHAKRABORTY, K.; VIJAYAGOPAL, P.; CHAKRABORTY, R. D. ; VIJAYAN, K. K. Preparation of eicosapentaenoic acid concentrates from sardine oil by *Bacillus circulans* lipase. **Food Chemistry**, v. 120, p. 433-442, 2009.

CHANG, D. O cultivo do bijupirá em Taiwan: a escolha de um peixe de carne branca para consumidores exigentes. **Panorama da Aqüicultura**, v.13, n.79, p.43- 49, 2003.

CHOU, R. L.; SU, M. S.; CHEN, H. Y. Optimal dietary protein and lipid levels for juvenile cobia (*Rachycentron canadum*). **Aquaculture**, v. 193, p. 81-89, 2001.

CONTRERAS-GUSMÁN, E. **Bioquímica de Pescados e Derivados**. São Paulo: FUNEP, 1994.

CORDELLA, C.; MOUSSA, I. ; MARTEL, A.C.; SBIRRAZZUOLI, N.; LIZZANI-CUVELIER, L. Recent developments in food characterization and adulteration detection: Technique-oriented perspectives. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p. 1751–1764, 2002.

CREXI, V.T.; MONTE, M. L.; MONTE, M. L.; PINTO, L.A.A. Polyunsaturated fatty acid concentrates of carp oil: Chemical hydrolysis and urea complexation. **Journal the American Oil Chemistry Society**, v. 89, p.329-334, 2012.

CREXI V. T.; MONTE, M. L.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L.A.A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, v.119, p.945-950, 2010.

CREXI V. T. **Óleo de carpa (*Cyprinus carpio*): obtenção, refino e produção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados**. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

CREXI, V. T.; SOUZA-SOARES, L. A.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fish meal and ensilage processes: characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science & Technology**, v.44, p.1642–1648, 2009.

CREXI, V. T.; GRUNENVALDT, F. L.; SOUZA-SOARES L. A.; PINTO L. A. A. Refino de óleos de corvina (*Micropogonias furnieri*) provenientes dos processos de ensilagem ácida e termomecânico de farinha. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.66, p.50-56, 2007.

DRUZIAN, J. I.; MARCHESI, C. M.; SCAMPARINI, A. R. P. Perfil de ácidos graxos e composição centesimal de carpas (*Cyprinus carpio*) alimentadas com ração e com dejetos suínos. **Ciência Rural**, v.37, n.2, p.539-544, 2007.

FAO. **FISHSTAT PLUS: Universal software for fishery statistical time series**. Version 2. 3.2000. Rome: Fisheries Department Fishery Information, Data and Statistics Unit, FAO, 2009.

FAULK, C. K.; HOLT, G. J. Response of cobia *Rachycentron canadum* larvae to abrupt or gradual changes in salinity. **Aquaculture**, v.254, p.275-283, 2006.

FELTES, M. M. C.; CORREIA, J. F. G.; BEIRÃO, L. H.; BLOCK, J. M.; NINOW, J. L.; SPILLER, V. R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.6, p.669–677, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; MENEZES, N. A. **Manual de Peixes Marinhos do Sudeste do Brasil**. III. Teleosteo (2). São Paulo: Museu de Zoologia da USP, p. 90, 1980.

GÁMES-MEZA, N.; NORIEGA-RODRÍGUES, J. A.; MEDINA-JUÁREZ, L. A.; ORTEGA-GARCÍA, J.; MONROY-RIVERA, J.; TORO-VÁZQUEZ, F. J.; GARCÍA, H. S.; ANGULO-GUERRERO, O. Concentration of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil by hydrolysis and urea complexation. **Food Research International**, v. 36, p.721-727, 2003.

GANGIDI, R.R.; PROCTOR, A. Photochemical Production of Conjugated Linoleic Acid from Soybean Oil. **Lipids**, v.39, n. 6, 2004.

GARCIA, J.U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, v.29, n. 2, p.41-46, 2004.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v.5, p.1369 -1373, 2007.

GRAY, J. I.; GOMMA, E. A.; BUCKELEY, D. J. Oxidative quality and shelf life of meats. **Meat Science**, v.43, p.111-123, 1996.

HAIMOVICI, M. **Recursos Pesqueiros Demersais da Região Sul**. Avaliação do potencial sustentável de recursos vivos na zona econômica exclusiva (REVIZEE). Rio de Janeiro, 1997.

HAIMOVICI, M., ABSALONSEN, L., VELASCO, G., MIRANDA, L. V. Diagnóstico do estoque e orientações para o ordenamento da pesca de *Umbrina canosai* (Berg, 1895). In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; ÁVILA-DA-SILVA, A. O. ; CERGOLE, M. C. (Ed.) **Análise das Principais Pescarias Comerciais da Região Sudeste-Sul do Brasil: Dinâmica Populacional das Espécies em Exploração – II**. São Paulo: Instituto Oceanográfico, USP, Série documentos Revizee : Score Sul, p. 77-85, 2006.

HAMILTON, S.; SEVERI, W. ; CAVALLI, R. O. Biologia e Aqüicultura do Bijupirá: Uma revisão. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 39, n. 4, p. 461 – 477, 2013.

HERNÁNDEZ, C.P. **Óleo de pescado**. In: Tecnologia do Pescado: Ciência, Tecnologia, Inovação e Legislação. Editor: Alex Augusto Gonçalves. São Paulo: Editora Atheneu, 2011.

IBAMA, MMA, CEPERG/RS. **Desembarque de Pescados no Rio Grande do Sul**. Rio Grande: IBAMA, 2003.

LI, L. D.; CHEN, B.S.; FENG, J.; KE, H.; CAI, J. X.; FAN, K. Analysis and evaluation in nutritive value of *Rachycentron canadum*. **Journal of Tropical Oceanography**, v. 21, p. 76-82, 2002.

LIAO, I. C.; SU, H. M.; CHANG, E. Y. Techniques in fin fish larviculture in Taiwan. **Aquaculture**, v. 200, p.1-31, 2001.

LIAO, I. C.; HUANG, T. S.; TSAI, W. S.; HSUEH, C. M.; CHANG, S. L.; LEAÑO, E. M. Cobia culture in Taiwan: current status and problems. **Aquaculture**, v. 237, p. 155-165, 2004.

LIAO, I.C.; LEAÑO, E.M. Cobia aquaculture: research, development and commercial production. **Taiwan: Asian Fisheries Society**, p. 178, 2007.

LIU, S.C.; LI, D.T.; HONG, P.Z.; ZHANG, C.H.; JI, H.W.; GAO, J.L.; ZHANG, L. Cholesterol, Lipid Content, and Fatty Acid Composition of Different Tissues of Farmed Cobia (*Rachycentron canadum*) from China. **Journal the American Oil Chemistry Society**, v.86, p.1155–1161, 2009.

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

LIU, P.C.; LIN, J.Y.; CHUANG, W. H.; LEE, K. K. Isolation and characterization of pathogenic *Vibrio harveyi* (*V. carchariae*) from the farmed marine cobia fish *Rachycentron canadum* L.with gastroenteritis syndrome. **World Journal Microbiology and Biotechnology**, v.20, p.495 – 499, 2004.

MAI, K.; XIAO, L.; AI, Q.; WANG, X.; XU, W.; ZHANG, W.; LIUFU, Z.; REN, M. Dietary choline requirement for juvenile cobia, *Rachycentron canadum*. **Aquaculture**, v. 289, p.124-128, 2009.

MARTINS, M.B.; SUAIDEN, A.S.; PIOTTO, R.F.; BARBOSA, M. Propriedades dos ácidos graxos poliinsaturados - ômega 3 obtidos de óleo de peixe e óleo de linhaça. **Revista do Instituto de Ciência da Saúde**, v. 26, n. 2, 2008.

MATHIAS, S. P.; ROSENTHAL, A.; GASPAR, A.; DELIZA, R.; SLONGO, A. P.; VICENTE, J.; MASSON, L. M.; BARBOSA, C. Alterações oxidativas (cor e lipídios) em presunto de peru tratado por Alta Pressão Hidrostática (APH). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 852-857, 2010.

MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. **Associação Brasileira de Química**, v. 47, 1998.

MELLO, S. M. S.; SILVA, V. A. G.; RODRIGUES, H.; FARES, F. N.; RAHN, E.; MARTINS, J. D. C.; MARTINS, V. N.; VIEIRA, G. W. **Diagnóstico do Setor Pesqueiro do Rio Grande do Sul**. SUDEPE – Superintendência do desenvolvimento da pesca, Rio Grande, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

NUNES, M. L. **Farinha de Pescado**. In: Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação. Editor: Alex Augusto Gonçalves. São Paulo: Editora Atheneu, 2011.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de Pesca – Ciência e Tecnologia de Pescado**. Volume I, São Paulo: Livraria Varela, 1999.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PAIM, R. M.; MONTE, M. L.; RIZZI, J. ; PINTO, L. A. A. Concentrados de ácidos graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (*Cyprinus carpio*) utilizando o método da complexação com ureia. **Vetor**, v.22, n.1, p. 18-37, 2012.

PAZOS, M.; GALHARDO, J. M.; TORRES, J. L.; MEDINA, I. Activity of grape polyphenols as inhibitors of the oxidation of fish lipids and frozen fish muscle. **Food Chemistry**, v. 92, p.547-557, 2005.

PIGOTT, G. M.; TUCKER, W. B. **Seafood Effects of Technology on Nutrition**. In: Marcel Dekker, p.263, 1990.

QUITRAL, V.; DONOSO, M. L.; ORTIZ, J.; HERRERA, M. V. ; ARAYA, H.; AUBOURG, S. P. Chemical changes during the chilled storage of Chilean jack mackerel (*Trachurus murphyi*): Effect of a plant-extract icing system. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1450-1454, 2009.

REECE, P. Recovery of high quality oil from mackerel and sprat by silage process. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.32, p.531–538, 1981.

RODRÍGUEZ, N.R.; BELTRÁN, S.; JAIME, I.; DIEGO,S.M.; SANZ, M.T.; CARBALLIDO, J.R. Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.11, p. 1–12, 2010.

ROSSI, M.; GIANAZZA, M.; ALAMPRESE, C.; STANGA, F. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. **Food Chemistry**, v.82, p.291-296, 2003.

ROUBACH, R.; CORREIA, E.S.; ZAIDEN, S.; MARTINO, R.C.; CAVALLI, R. O. Aquaculture in Brazil. **World Aquaculture**, v. 34, p. 28-35, 2003.

SAMPAIO, L. A.; TESSER, M. B.; JÚNIOR, W. W. Avanços da maricultura na primeira década do século XXI: piscicultura e carcinocultura marinha. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.39, p.102-111, 2010.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES JR, V. J.; ARAÚJO, A. S. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.75, p. 419–428, 2004.

SHAFFER, R. V.; NAKAMURA, E. L. **Synopsis of Biological Data on the Cobia *Rachycentron canadum* (Pisces: Rachycentridae)**. Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, NOAA Technical Report (FAO Fisheries Synopsis 153), 1989.

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

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n.3, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMANN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5 ed. New York: Saunders, 1998.

SMITH, B. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. CRC Press. 1996.

SOARES, L. A. S.; SOUZA-SOARES, L. A.; BENITES, C. I. ; SILVA, P.V. ; MITTERER, M. L. **Lipídios - Uma coletânea**. 1 Ed. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária, v. 30, p.330, 2009.

SOCCOL, M. C. H.; OETTERER, M. Seafood as functional food. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, n.3, p. 443-454, 2003.

SOUSA, M. M. D. ; MARQUES, M. J.; SILVA, D. M. L. C. ; AQUINO, Y. M. L. O. ; NASCIMENTO, V.L.V. Extração e caracterização do óleo de sardinha (*Sardinella brasiliensis*) e óleo de pescada amarela (*Cynoscion acoupa*) comercializadas em Teresina – PI. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO (CONNEPI), Palmas, 2012.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Austrália: John Wiley & Sons Ltd., 2004.

SUÁREZ-MAHECHA, H.; FRANCISCO, A.; BEIRÃO, L. H.; BLOCK, J. M.; SACCOL, A.; PARDO-CARRASCO, S. 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. 101 – 110, 2002.

TARLEY, C.; VISENTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; Proximate composition, cholesterol and fatty acids profile of canned sardines (*Sardinella brasiliensis*) in soybean oil and tomato sauce. **Food Chemistry**, v. 88, p. 1-6, 2004.

TORRES, E. A. F. S.; OKANI, E. T. Teste de TBA: ranço em alimentos. **Revista Nacional da Carne**, v. 243, p. 68-76, 1997.

VISENTAINER, J. V.; CARVALHO, P. O.; IKEGAKI, M.; PARK, Y. K. Concentração de ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexaenóico (DHA) em peixes marinhos da costa brasileira. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n.1, 2000.

VYNCKE, W. Direct determination of the thiobarbituric acid value in trichloroacetic acid extracts of fish as a measure of oxidative rancidity. **Fette-Seifen Anstrichmittel**, v.12, p.1084–1087, 1970.

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**, v. 65, p. 41-49, 1999.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 1 p. (Chemical analysis, v.19).

WINDSOR, M.; BARLOW, S. **Intoducion a los Subproductos de Ppesqueria**. Zaragoza (España): Editorial Acríbia. p 4-35; 84-97; 180-201, 1984.

YERLIKAYA, P.; GOKOGLU, N.; URAN, H. Quality changes of fish patties produced from anchovy during refrigerated storage. **European Food Research Technology**, v.220, p. 287-291, 2005.

YERLIKAYA, P.; GOKOGLU, N. Inhibition effects of green tea and grape seed extracts on lipid oxidation in bonito fillets during frozen storage. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 252-257, 2010.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C. Importância das gorduras poliinsaturadas na saúde humana. **Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, n. 7, p. 547-553, 2004.

ZHONG, Y.; MADHUIJITH, T.; MAHFOUZ, N.; SHAHIDI, F. Compositional characteristics of muscle and visceral oil from steelhead trout and their oxidative stability. **Food Chemistry**, v.104, p.602–608, 2007.

ZHOU, Q. C.; WU, Z. H.; TAN, B. P.; CHI, S.Y.; YANG, Q. H. Optimal dietary methionine requirement for juvenile cobia (*Rachycentron canadum*). **Aquaculture**, v. 258, p. 551-557, 2006.

ZHOU, Q. C.; WU, Z. H.; TAN, B. P.; CHI, S. Y.; YANG, Q. H. Dietary lysine requirement of juvenile cobia (*Rachycentron canadum*). **Aquaculture**, v. 273, p.634-640, 2007.

APÊNDICE

Apêndice 1- Frações líquidas e sólidas após a complexação com ureia.

Figura F 1.1: Foto das frações líquida (a) e sólida (b) após a complexação com ureia do óleo de bijupirá.



Figura F 1.2: Foto das frações sólida (a) e líquida (b) após a complexação com ureia do óleo de castanha.



Apêndice 2- Resultados para os óleos provenientes de cabeças de bijupirá e castanha.

A 2.1 Caracterização da matéria-prima

As matérias-primas utilizadas para a obtenção dos óleos brutos foram caracterizadas quanto à umidade, cinzas, proteínas e lipídios. As composições centesimais das cabeças de bijupirá apresentaram valores (% em massa) de umidade de $65\pm 2\%$, de cinzas $4,4\pm 0,6\%$, de proteínas $19,1\pm 0,2\%$ e de lipídios de $11,3\pm 0,03\%$. Liu et al.(2009) estudou o conteúdo de colesterol, lipídios e composição de ácidos graxos de diferentes tecidos de bijupirá cultivados em um viveiro na China, estes autores obtiveram um conteúdo de lipídios de 9,82% para cabeças.

Em relação as cabeças de castanha, os valores de umidade foram de $70\pm 1\%$, de cinzas $5,7\pm 0,7\%$, de proteínas $9\pm 0,8\%$ e de lipídios de $15\pm 0,8\%$. O maior conteúdo de lipídios presente nas cabeças de castanha pode ser explicado devido aos menores teores de umidade e proteínas das mesmas. Contreras-Gusmán (1994) relata que o conteúdo de lipídios da castanha inteira varia de 1,5-4%, havendo variações, principalmente no teor de lipídios, devido a sua idade, época do ano, local de captura e desenvolvimento das gônadas.

A 2.2 Obtenção e caracterização dos óleos brutos

O rendimento da extração do óleo bruto foi expresso como percentual de óleo recuperado em relação ao óleo presente nas cabeças de bijupirá e castanha. O bijupirá e a castanha apresentaram rendimentos de extração em torno de 71%.

As características dos óleos brutos extraídos a partir de cabeças de bijupirá e castanha, através do processo termomecânico de produção de farinha de pescado estão apresentadas na Tabela T 2.1.

Os óleos brutos de bijupirá e de castanha, extraídos a partir de cabeças, apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) para todos os índices analisados. Podem-se observar através da Tabela T 2.1 que o conteúdo de ácidos graxos livres dos óleos brutos extraídos a partir de vísceras foram maiores em relação aos óleos extraídos de cabeças, para ambos os pescados. Segundo Reece (1981), nas vísceras de pescado encontra-se grande quantidade de enzimas endógenas, responsáveis pelos processos de degradação de proteínas e lipídios, sendo assim, o óleo proveniente das cabeças apresentará um menor conteúdo de ácidos graxos livres. Crexi (2010) em estudo sobre as características do óleo bruto

proveniente de cabeças de carpa, obtido através do processo termomecânico, apresentou um valor de 1,76 % em ácido oléico.

Em relação ao índice de peróxido (IP), pode-se observar na Tabela 2 que os óleos provenientes das cabeças de pescado apresentaram valores superiores em relação aos óleos extraídos das vísceras. Porém estes valores estão abaixo do nível estabelecido pela legislação para óleos (10 meq_{peróxido}/kg óleo). Os valores de TBA também apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$) para os óleos analisados de bijupirá e castanha.

Os valores dos índices de iodo (II) e saponificação (IS) apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) entre os óleos de bijupirá e castanha (Tabela T 2.1), no entanto não foi observada essa diferença entre os óleos provenientes de vísceras e cabeças do mesmo pescado. Verifica-se na Tabela T 2.1 que os óleos provenientes de cabeças de pescado apresentaram valores de cor Lovibond maiores em relação aos óleos de vísceras. Isto pode ser explicado, pois os óleos de cabeças apresentaram maiores índices de peróxido, ou seja, ocorreu maior formação de produtos de oxidação primária que causam um aumento na cor do óleo. Em relação ao índice de refração e o peso específico pode-se observar que estes apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$) para os óleos analisados de bijupirá e castanha.

Tabela T 2.1- Características dos óleos brutos de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e de castanha (*Umbrina canosai*), extraídos a partir de cabeças.

	Óleo bruto de bijupirá	Óleo bruto de castanha
AGL (%ácido oléico)	1,04 ± 0,01 ^a	0,85 ± 0,02 ^b
II (cg _{I₂} g ⁻¹)	129,0 ± 1,0 ^a	124,0 ± 1,0 ^b
IS (mg _{KOH} g ⁻¹)	197,0 ± 1,0 ^a	186,0 ± 1,0 ^b
IP (meq _{peróxido} kg ⁻¹ óleo)	7,05 ± 0,03 ^a	7,79 ± 0,05 ^b
TBA (mg _{malonaldeído} kg ⁻¹ óleo)	1,466 ± 0,015 ^a	1,286 ± 0,010 ^b
Cor Lovibond (20 A) V	3,06 ± 0,01 ^a	3,51 ± 0,01 ^b
Índice de Refração a 40°C	1,4663 ± 0,0001 ^a	1,4672 ± 0,0001 ^b
Peso específico (kg cm ⁻³)	922,40 ± 0,04 ^a	907,76 ± 0,03 ^b

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação; TBA: ácido tiobarbitúrico; A: amarelo; V: vermelho. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($P < 0,05$).

A 2.3 Caracterização dos óleos branqueados

As características dos óleos branqueados provenientes de cabeças de bijupirá e castanha, através do processo termomecânico estão apresentadas na Tabela T 2.2. Os óleos branqueados de bijupirá e de castanha apresentam diferenças significativas ($P < 0,05$) para todos os parâmetros analisados.

Analizando os dados da Tabela T 2.2, verifica-se que AGL, índice de peróxido e valor de ácido tiobarbitúrico nos óleos branqueados de bijupirá e castanha apresentaram reduções em relação aos óleos brutos. O refino de óleos consiste na eliminação de compostos que afetam a qualidade do óleo, como ácidos graxos livres e produtos de oxidação lipídica, a fim de se obter um produto com características desejáveis para o consumo humano (CREXI et al., 2007).

Em relação aos valores de índices de iodo e saponificação, para os óleos branqueados de bijupirá e castanha provenientes de cabeças apresentaram diferença significativa ($P < 0,05$). Em relação à cor dos óleos branqueados proveniente de cabeças observou-se redução quando comparados aos óleos brutos. Já para o índice de refração e peso específico pode se observar valores maiores nos óleos provenientes de cabeças para ambos os pescados.

Os perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e castanha estão apresentados na Tabela T 2.3. Analizando os dados da Tabela T 2.3, verifica-se através do teste de Tukey de diferenças de médias que existe diferença significativa ($P < 0,05$) para os perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados provenientes de cabeças de ambos os pescados.

Tabela T2.2-Características dos óleos branqueados de bijupirá (*Rachycentron canadum*) e de castanha (*Umbrina canosai*) extraídos a partir de cabeças.

	Óleo branqueado de bijupirá	Óleo branqueado de castanha
AGL (% ácido oléico)	0, 88 ± 0,02 ^a	0, 21 ± 0,03 ^b
II (cg I ₂ g ⁻¹)	128 ± 1 ^a	124 ± 1 ^b
IS (mg KOH g ⁻¹)	198 ± 1 ^a	186 ± 1 ^b
IP (meq peróxido kg ⁻¹)	2,49 ± 0,04 ^a	1,03 ± 0,06 ^b
TBA (mg malonaldeído kg ⁻¹ óleo)	0, 391 ± 0, 010 ^a	0, 610 ± 0, 010 ^b
Cor Lovibond (20A) V	1,6 ± 0,1 ^a	1,0 ± 0,1 ^b
Índice de Refração a 40°C	1, 4670± 0, 0001 ^a	1, 4660± 0, 0001 ^b
Peso específico (kg cm ⁻³)	914, 14 ± 0,01 ^a	915, 19 ± 0,03 ^b

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação; TBA: ácido tiobarbitúrico; A: amarelo; V: vermelho. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P < 0,05).

Tabela T 2.3- Perfis de ácidos graxos dos óleos branqueados de bijupirá e de castanha, proveniente de cabeças.

Ácidos Graxos	Óleo branqueado de bijupirá (<i>Rachycentron canadum</i>)	Óleo branqueado de castanha (<i>Umbrina canosai</i>)
C12: 0	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,01
C13: 0	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,01
C14: 1	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01
C14: 0	3,50 ± 0,01 ^a	3,27 ± 0,01 ^c
C15: 0	0,69 ± 0,01	0,81 ± 0,01
C16: 1	7,37 ± 0,01 ^c	11,04 ± 0,01 ^a
C16: 0	26,00 ± 0,01 ^a	23,39 ± 0,01 ^d
C17: 1	0,60 ± 0,01	0,68 ± 0,01
C17: 0	0,72 ± 0,01 ^c	0,93 ± 0,01 ^b
C18: 3	2,37 ± 0,01 ^a	0,67 ± 0,01 ^d
C18: 2	10,55 ± 0,01 ^a	3,24 ± 0,01 ^d
C18: 1	24,61 ± 0,01 ^d	25,62 ± 0,01 ^c
C18: 0	5,79 ± 0,01 ^c	5,93 ± 0,01 ^b
C20: 5 (EPA)	0,06 ± 0,01 ^b	0,07 ± 0,01 ^b
C20: 4 (AA)	1,54 ± 0,01 ^c	2,45 ± 0,01 ^a
C20: 3	4,61 ± 0,01	6,96 ± 0,01
C20: 2	0,46 ± 0,01	0,46 ± 0,01
C20: 1	1,72 ± 0,01 ^a	1,10 ± 0,01 ^d
C20: 0	0,38 ± 0,01	0,18 ± 0,01
C22: 6 (DHA)	1,08 ± 0,01 ^c	5,34 ± 0,01 ^a
C22: 2	6,82 ± 0,01 ^c	7,04 ± 0,01 ^b
C22: 1	0,26 ± 0,01	0,18 ± 0,01
C22:0	0,26 ± 0,01	0,12 ± 0,01
C24:1	0,39 ± 0,0	0,14 ± 0,01
C24:0	0,01 ± 0,01	0,010 ± 0,01
Total (%)	100	100
Σni	0,00	0,00
Σ AGS	37,47	34,87
Σ (AGMI + AGPI)	62,53	65,13
Σ (EPA + DHA)	1,14	5,41

Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (P< 0,05). EPA: ácido eicosapentaenóico; AA: ácido araquidônico; DHA: ácido docosahexaenóico; Σni: somatório dos ácidos graxos não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados; Σ(AGMI+AGPI): somatório dos ácidos graxos mono e poliinsaturados; Σ (EPA + DHA): somatório de eicosapentaenóico e docosahexaenóico.

Apêndice 3 - Cromatogramas dos óleos brutos e branqueados, e das frações não complexada de bijupirá e castanha.

Figura F 3.1: Cromatograma dos padrões dos ácidos graxos.

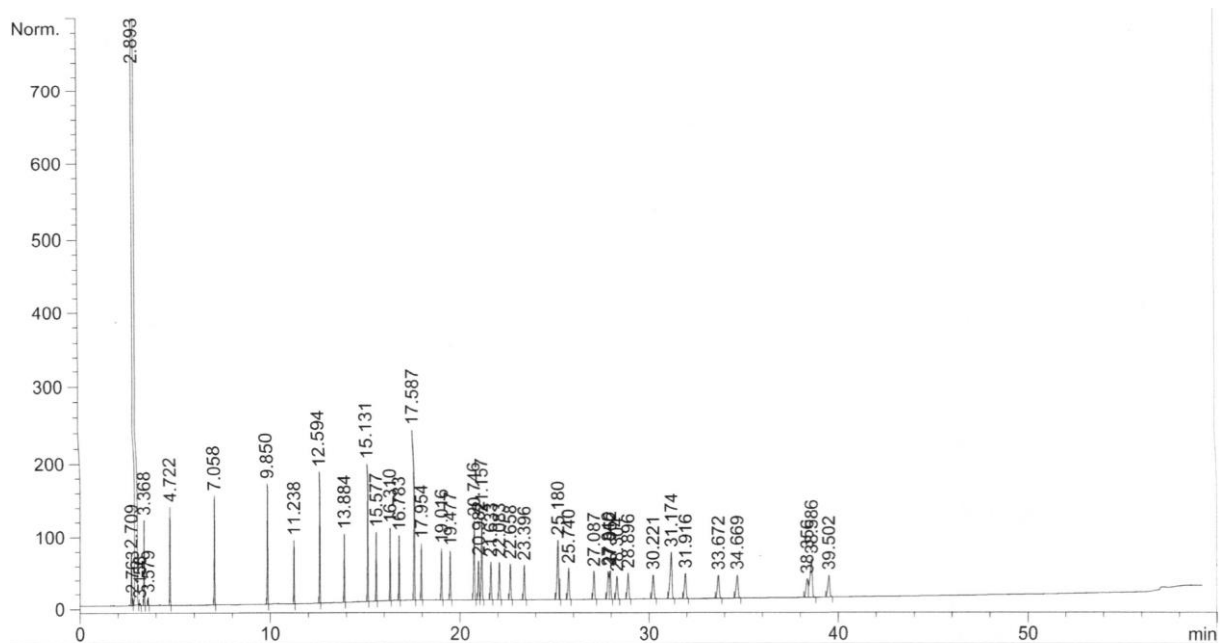
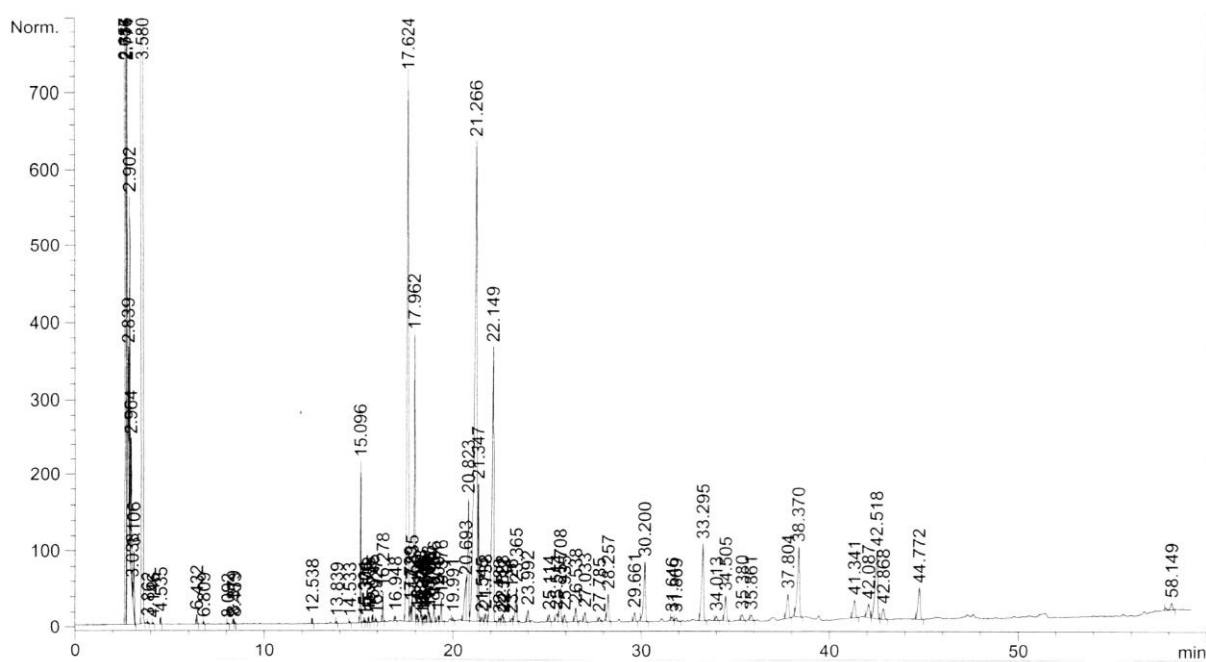


Figura F 3.2: Cromatograma do óleo bruto de bijupirá proveniente de vísceras.



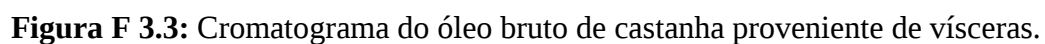


Figura F 3.5: Cromatograma do óleo branqueado de bijupirá proveniente de cabeças.

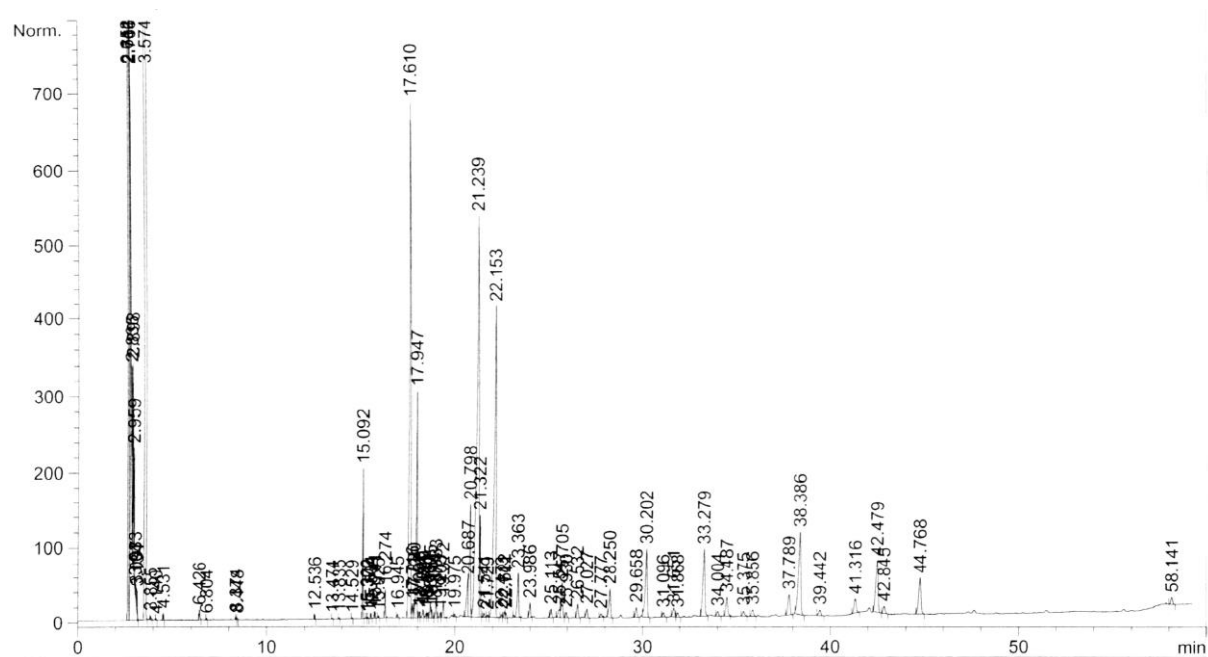


Figura F 3.6: Cromatograma do óleo branqueado de castanha proveniente de vísceras.

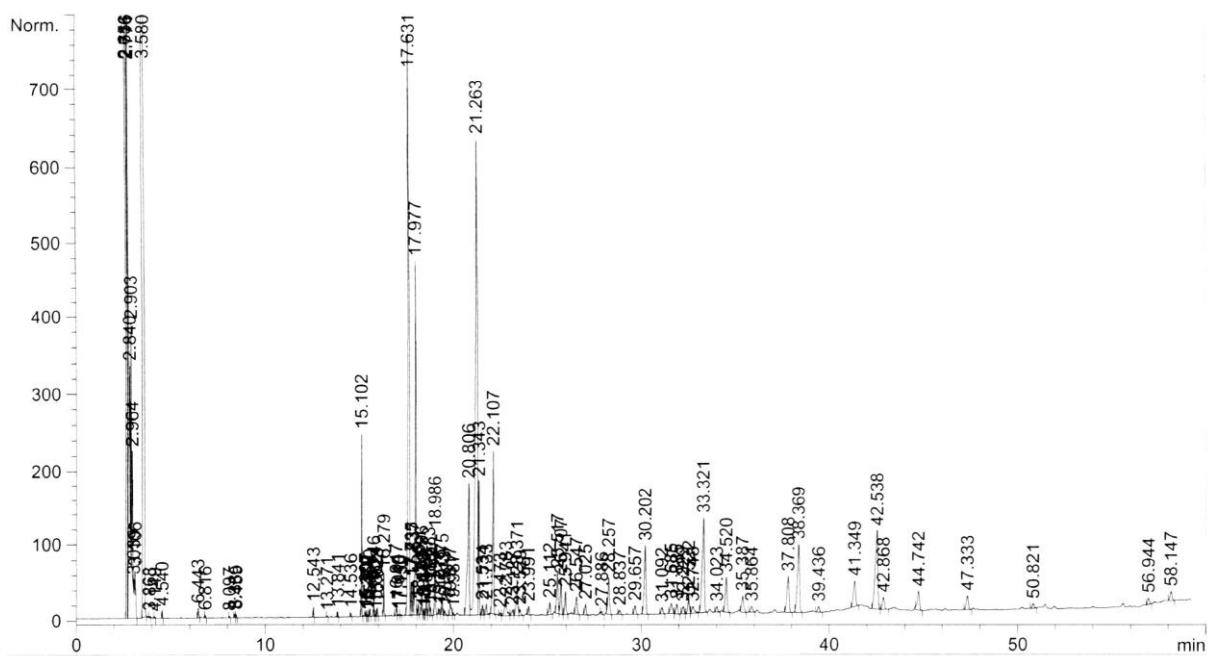


Figura F 3.7: Cromatograma do óleo branqueado de castanha proveniente de cabeças.

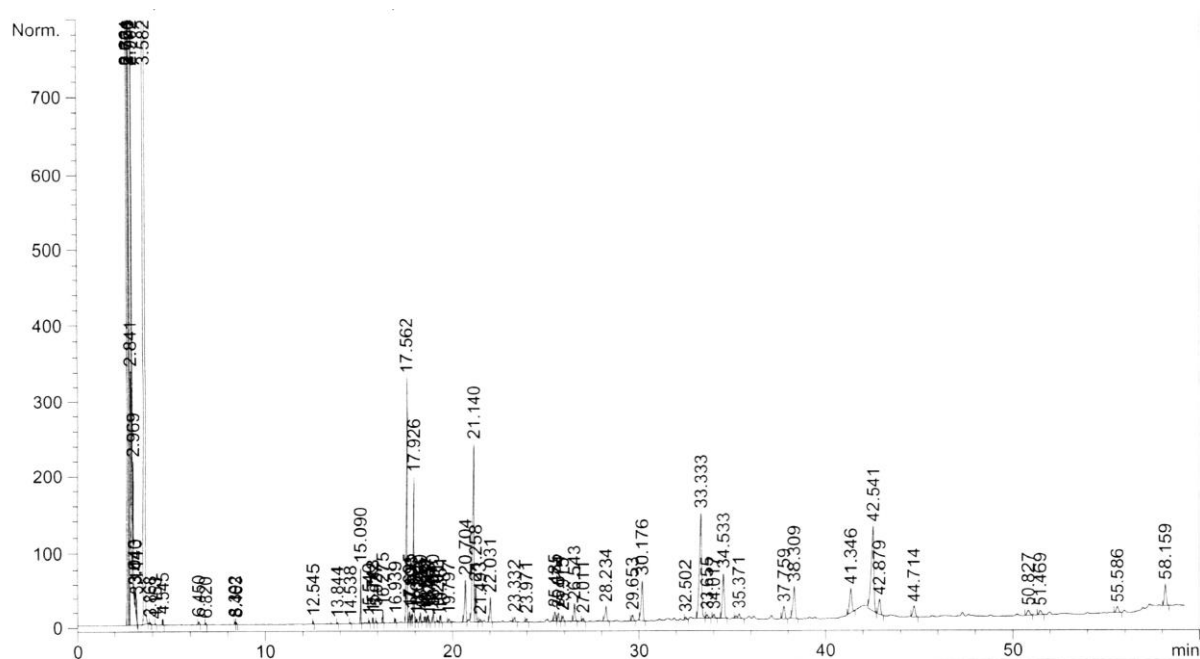


Figura F 3.8: Cromatograma da fração não complexada com ureia obtida do óleo branqueado de bijupirá proveniente de vísceras.

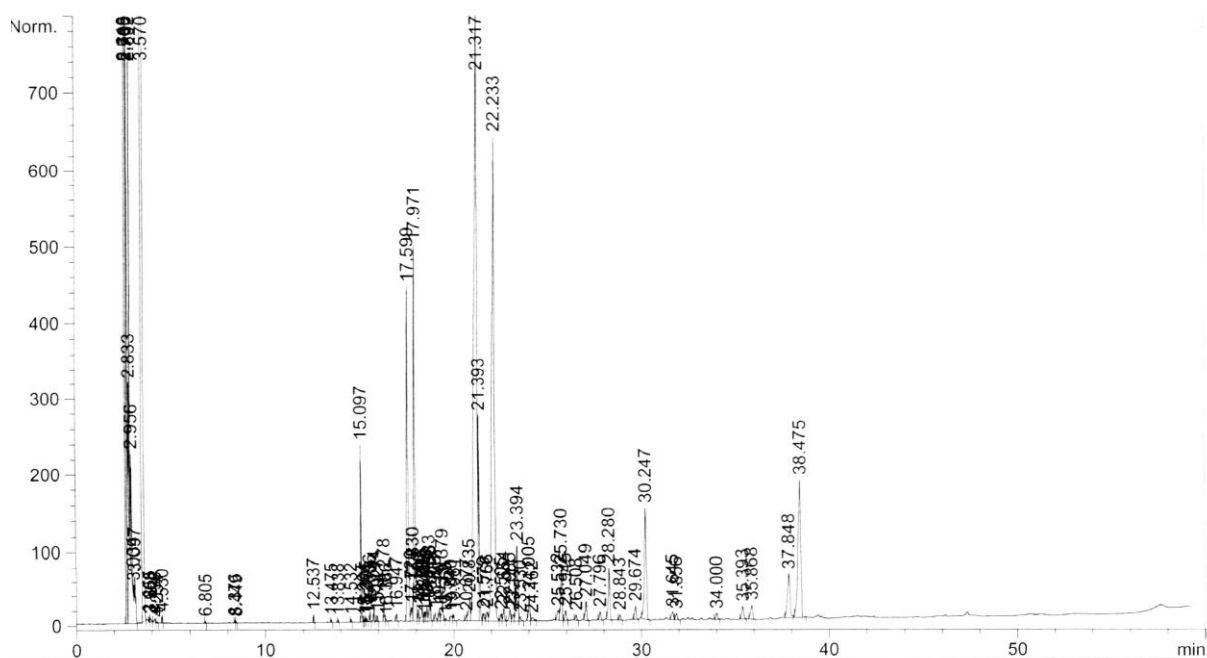
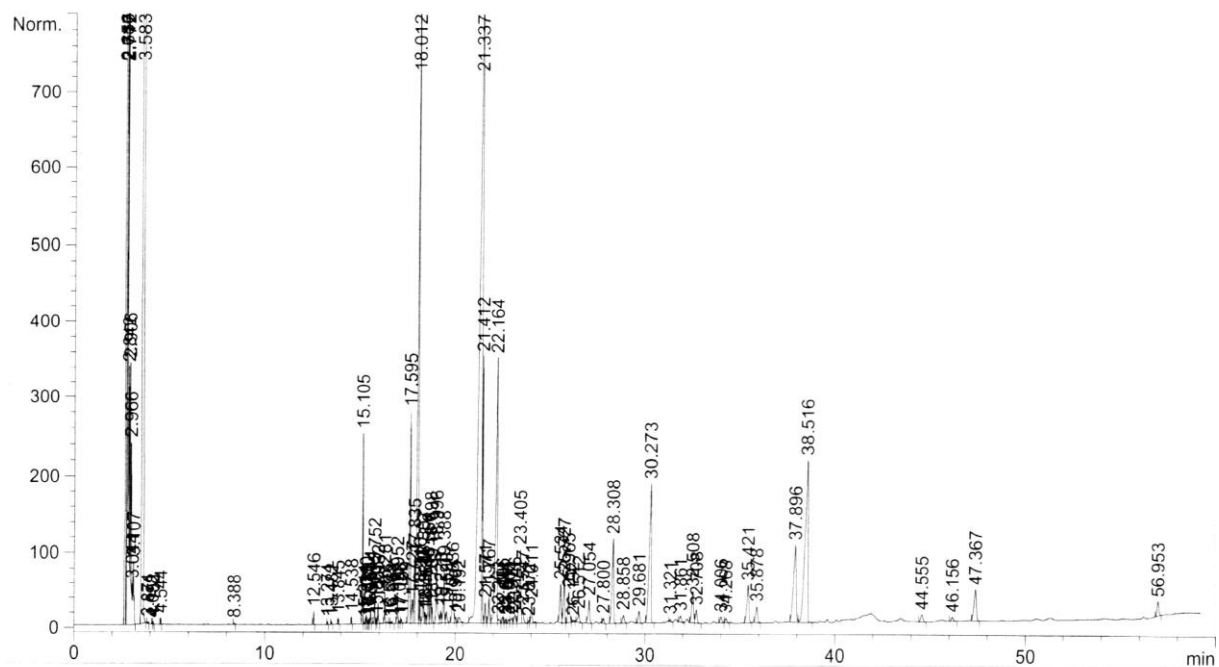


Figura F 3.9: Cromatograma da fração não complexada com ureia obtida do óleo branqueado de castanha proveniente de vísceras.



Apêndice 4 - Publicações da dissertação

1. Patrick Peres da Silva, Luana Rodrigues Nobre, Jaques Rizzi, Luiz Antonio de Almeida Pinto. Resumo: Extração e caracterização do óleo bruto de carpa (*Cyprinus carpio*) e castanha (*Umbrina canosai*). In: 11ª Mostra de Produção Universitária - MPU, 2012, Rio Grande - RS. **11ª Mostra de Produção Universitária**, 2012.
2. Patrick Peres da Silva, Luana Rodrigues Nobre, Luiz Antonio de Almeida Pinto. Resumo expandido: Refino e caracterização do óleo de castanha (*Umbrina canosai*) obtido pelo processo termomecânico de produção de farinha. In: 12ª Mostra de Produção Universitária - MPU, 2013, Rio Grande - RS. **12ª Mostra de Produção Universitária**, 2013.
3. Patrick Peres da Silva, Micheli Legemann Monte, Luana Rodrigues Nobre, Luiz Antonio de Almeida Pinto. Trabalho completo: Obtenção de concentrados ω -3 a partir de óleo de castanha (*Umbrina canosai*) via complexação com ureia. In: XXV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia- CRICTE, 2013, Passo Fundo - RS. **XXV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia**, 2013.
4. Patrick Peres da Silva, Luana Rodrigues Nobre, Luiz Antonio de Almeida Pinto. Extração e Caracterização do Óleo Bruto de Bijupirá (*Rachycentron canadum*). In: V Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão – SIEPE, 2013, Bagé –RS. **V Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2013.

ANEXOS

Anexo 1- Composição das rações utilizadas no cultivo de bijupirá (*Rachycentron canadum*) da Estação Marinha de Aquacultura da Universidade Federal do Rio Grande.

Tabela 1 – Composição da ração para peixes marinhos (marca Guabi).

Nutriente	Quantidades
Umidade (máx.)	100g
Proteína bruta (mín.)	450g
Extrato Etéreo (mín.)	95g
Fibra bruta (máx.)	60g
Matéria Mineral (máx.)	150g
Cálcio (mín.)	15g
Fósforo	8000mg
Vitamina A	15000 UI
Vitamina B3	4000 UI
Vitamina E	250mg
Vitamina C	250mg
Tiamina B1	40mg
Riboflavina B2	40mg
Vitamina B12	30mcg
Ácido fólico	9mg
Biotina	0,10mg
Niacina	170mg
Colina	3000mg
Lisina	20g
Metionina	7700mg
Trionina	18g
Taurina	1000mg
Cobalto	0,5 mg
Cobre	7mg
Ferro	60mg
Manganês	35mg
Selênio	0,6mg
Zinco	75mg

Tabela 2 – Composição da ração para peixes carnívoros marinhos.

Nutriente	Quantidades
Umidade (máx.)	125g/kg
Proteína bruta (mín.)	500g/kg
Extrato etéreo (mín.)	100g/kg
Matéria fibrosa (máx.)	25g/kg
Matéria Mineral (máx.)	170g/kg
Cálcio (mín.) (máx.)	30-60g/kg
Fósforo (mín.)	20g/kg
Ácido fólico (mín.)	3mg/kg
Ácido pantotênico (mín.)	45mg/kg
Biotina (mín.)	0,30mg/kg
Colina (mín.)	1500
Cobalto (mín.)	2,25mg/kg
Cobre (mín.)	15mg/kg
Ferro (mín.)	300mg/kg
Iodo (mín.)	1,5mg/kg
Manganês (mín.)	60mg/kg
Niacina (mín.)	150mg/kg
Selênio (mín.)	0,45mg/kg
Vitamina A (mín.)	22500 UI/kg
Vitamina B1 (mín.)	15mg/kg
Vitamina B12 (mín.)	75mcg/kg
Vitamina B2 (mín.)	30mg/kg
Vitamina B6 (mín.)	18g/kg
Vitamina C (mín.)	700mg/kg
Vitamina D3 (mín.)	4800 UI/kg
Vitamina E (mín.)	120mg/kg
Vitamina K (mín.)	4,5mg/kg
Zinco (mín.)	90mg/kg

Tabela 3 – Composição da ração para peixes (marca Inve Aquaculture).

Nutriente	Quantidades
Umidade (máx.)	7%
Proteína bruta (mín.)	57%
Fibra bruta (máx.)	1%
Extrato etéreo (mín.)	14,5%
Matéria Mineral	13%
Cálcio	1,7%
Fósforo	1,4%
Vitamina E	400mg/kg
Vitamina C	2000mg/kg
Vitamina A	30000 UI/kg
Vitamina D3	2500 UI/kg