



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

**ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GORDURAS VEGETAIS
AMAZÔNICAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARREADORES
LIPÍDICOS**

CLAUDIA WANESSA MONTEIRO ALMEIDA

Belém – Pará
2018

**ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GORDURAS VEGETAIS
AMAZÔNICAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARREADORES
LIPÍDICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará - UFPA, em cumprimento às exigências para a obtenção de grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Emmerson
Ferreira da Costa

Belém – Pará

2018

**ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE GORDURAS VEGETAIS
AMAZÔNICAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE CARREADORES
LIPÍDICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará - UFPA, em cumprimento às exigências para a obtenção de grau de Bacharel em Química Industrial.

Data de apresentação: 26 /01/2018

Conceito:

Banca examinadora:

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa
Faculdade de Química – Orientador

Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição
Faculdade de Química – Membro

Msc. Erika Tallyta Leite Lima
Programa de Pós Graduação em Química – Membro

Belém – Pará

2018

À memória de minha mãe Rosana Monteiro que
foi minha força e luz nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e minha mãe Rosana Monteiro, em memória, por toda força espiritual prestada em todos os momentos de minha vida, esta força é a única que explica a minha chegada até aqui.

A minha família: minha mãe de criação Maria das Mercedes, minhas irmãs Célia e Celina Monteiro por me inspirar a crescer e ser alguém melhor todos os dias, minha madrinha Lucilene Gonçalves por todas as conversas, ajuda de sempre, pelo seu humano amor de Deus que me sustentou até aqui e não me deixou desistir, à minha sobrinha Marina Gonçalves por todo carinho.

A dona Maria Augusta, por todo cuidado e amor, ao meu namorado Rodrigo Soares pelo apoio de sempre em todos os momentos, amor e companheirismo que tornam os dias ruins mais leves.

À Universidade Federal do Pará, ao grupo de pesquisa composto pelos laboratórios LCO, LAPAC e LAGOA, que forneceram o conhecimento e experiência necessária para a consolidação de minha vida acadêmica. Em especial aos professores responsáveis Prof. Dr. Geraldo Narciso e Prof Dr. Luís Adriano.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Emmerson por todas as oportunidades cedidas, por todo apoio, amizade e pelo conhecimento cedido neste trabalho científico e em minha formação acadêmica.

Aos meus amigos Erika Tallyta, Leandro Queiroz e Vanessa Albuquerque, por me socorrerem sempre de todos os “perrengues” enfrentados, por estarem sempre ao meu lado pra tudo, obrigada “Squad”, amo vocês.

A todos que contribuíram de alguma forma para minha formação, em especial: meus amigos que conquistei durante os anos de graduação Carla Rafaela, Rebeca Castanho, Alice Gandra, Mateus Assis, Rafaela Ferreira e Júlia Rachit, vocês foram um presente. Aos que conviviam e aguentavam meus estresses diários no LOA, aos que conviveram comigo no LCO e LAPAC, obrigada.

“Crescer custa, demora, esfolta, mas
compensa. É uma vitória secreta,
sem testemunhas. O adversário
somos nós mesmos”

RESUMO

Pesquisas relacionadas a carreadores lipídicos nanoestruturados (CLNs) têm crescido devido estes apresentarem uma série de vantagens quando comparados a sistemas convencionais de encapsulação. Neste trabalho objetivou-se conhecer as propriedades físico-químicas de duas gorduras vegetais amazônicas, Murumuru e Bacuri, e visando a aplicação delas em sistemas como carreadores lipídicos estudou-se suas misturas binárias em quatro diferentes proporções (50:50, 60:40, 70:30 e 80:20), para que se pudesse observar o efeito da adição da gordura de bacuri sobre a estrutura cristalina da mistura. As caracterizações físico-químicas das gorduras vegetais como os índices de acidez, peróxido, iodo e refração apresentaram-se satisfatórios devido estes estarem de acordo com os valores exigidos. As composições em ácido graxo mostraram que as gorduras são constituídas predominantemente por ácidos graxos saturados principalmente o láurico (majoritário da gordura de murumuru) e palmístico (majoritário da gordura de bacuri), o que influenciou diretamente em suas propriedades como estabilidade oxidativa, capacidade calorífica e estabilidade térmica. Ambas apresentaram estabilidade oxidativa maior do que 20 horas e a maior capacidade calorífica no intervalo de temperatura 40 a 200 °C foi da gordura de bacuri, através das análises de termogravimétricas foi possível perceber que as gorduras são pouco suscetíveis a temperaturas de até 150 °C. As análises das misturas da gordura de bacuri e murumuru por DSC e DRX mostraram que a adição da gordura de bacuri em diferentes proporções ocasionou surgimento de imperfeições na organização cristalina da mistura, observou-se por DSC que a medida que a proporção de bacuri aumentava na mistura, a entalpia de fusão elevava-se sugerindo um aumento da cristalinidade e por DRX constatou-se uma maior desordenamento na estrutura cristalina através dos picos menos definidos no difratograma referente a mistura 50:50, qualificando-a como um melhor resultado devido a menor organização cristalina, o que favorece a encapsulação da substância ativa no desenvolvimento de carreadores lipídicos nanoestruturados.

Palavras-Chave: Carreadores lipídicos nanoestruturados, gorduras vegetais amazônicas.

ABSTRACT

Searches related to nanostructured lipid carriers (CLNs) have grown because they have a number of advantages when compared to conventional encapsulation systems. The objective of this work was to know the physicochemical properties of two Amazonian vegetable fats, Murumuru and Bacuri. In order to apply them to systems as lipid carriers, their binary mixtures were studied in four different proportions (50:50, 60:40, 70:30 and 80:20), so that one could observe the effect of the addition of the bacuri fat on the crystalline structure of the mixture. The results of the physico-chemical characterization, such as acidity, peroxide, iodine and refraction index, showed satisfactory results because they were in compliance with the required parameters. Fatty acid compositions of fats showed that they are predominantly composed of saturated fatty acids, lauric and palmitic, which directly influenced its properties such as oxidative stability, heat capacity and thermal stability, presented oxidative stability greater than 20 hours and the highest heat capacity in the temperature range 40 to 200 ° C was of the bacuri fat, through thermal stability analyzes it was possible to see that fats are poorly susceptible to temperatures up to 150 ° C. Analyzes of the bacuri and murumuru fat blends by DSC and XRD showed that the addition of the bacuri fat in different proportions caused imperfections to arise in the crystalline organization of the blend, however, it was observed by DSC that as the ratio of bacuri increased in the mixture, the enthalpy of fusion increased suggesting an increase of the crystallinity and by XRD a greater disorganization in the crystalline structure and less defined peaks in the diffractogram with respect to the 50:50 mixture was verified, qualifying it like a better result due the less crystalline organization, which favors the encapsulation of the active substance in the development of nanostructured lipid carriers.

Keywords: Nanostructured lipid carriers, Amazonian vegetable fats.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Representação da estrutura altamente cristalina das NLS.....	17
Figura 02	Formas polimórficas de um lipídio.....	18
Figura 03	Estruturas subcêntricas das formas polimórfica α , β' e β	18
Figura 04 -	Representação da estrutura cristalina dos CLN.....	19
Figura 05 -	a) ácido carboxílico (estrutura de um ácido graxo) b) glicerol c) triacilglicerol.	21
Figura 06 -	Palmeira de murumuru.....	23
Figura 07 -	Gordura de Murumuru.....	24
Figura 08 -	Fruto Bacurizeiro.....	25
Figura 09 -	Gordura de Bacuri	26
Figura 10 -	Curvas TG das gorduras de murumuru, tucumã e bacuri em atmosfera de N_2 (fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	37
Figura 11 -	Capacidade calorífica das gorduras.....	39
Figura 12 -	Gordura de bacuri e murumuru em diferentes razões de aquecimento (2, 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$)	40
Figura 13 -	Curvas de DSC das misturas lipídicas e das gorduras a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	43
Figura 14 -	DRX das gorduras e suas misturas binárias em diferentes proporções	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 -	Principais lipídios utilizados no desenvolvimento de carreadores lipídicos	20
Tabela 02 -	Resultados das caracterizações físico-químicas	33
Tabela 03 -	Composição em ácidos graxos das gorduras em %.....	35
Tabela 04 -	Estágios de decomposição térmica nas curvas de TG das gorduras	38
Tabela 05 -	Dados obtidos através da curva de DSC da gordura de Bacuri em diferentes razões....	41
Tabela 06 -	Dados obtidos através da curva de DSC da gordura de Murumuru em diferentes razões	42
Tabela 07 -	Composição em ácidos graxos das misturas lipídicas	42
Tabela 08 -	Dados obtidos através das curvas de DSC para as misturas binárias em diferentes proporções.....	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

NLS	- Nanopartículas lipídicas sólidas
SLN	- Solid lipid nanoparticle
CLN	- Carreadores lipídicos nanoestruturados
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	- American oil chemist's society
DSC	- Differential scanning calorimetry
DRX	- Difração de raios-x
TG	- Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

ΔH	- Variação de entalpia
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	- Graus Celsius por minuto
mol/L	- mol por litro
mg KOH/g	- Miligramas de hidróxido de potássio por grama
$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	- Mililitros por minuto inverso
mL/min	- Mililitros por minuto
gI2/100g	- Gramas de Iodo por 100 gramas
α	- Alfa
β	- Beta
β'	- Beta linha
θ	- Theta
meq/kg	- Miliequivalente por quilograma
J/g	- Joule por grama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Nanotecnologia	16
2.2 Nanopartículas lipídicas	16
2.2.1 Nanopartículas lipídicas sólidas (NLS)	16
2.2.2 Carreadores lipídicos nanoestruturados (CLN).....	19
2.3. Lipídios	21
2.4. Óleos e gorduras da amazônia	22
2.4.1. Gordura de Murumuru (<i>Astrocaryum murumuru</i>).....	23
2.4.2. Gordura de Bacuri (<i>Platonia insignis Mart.</i>)	25
3. OBJETIVO	27
3.1 Objetivos específicos	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Materiais	28
4.2. Caracterização físico-química das gorduras	28
4.2.1. Índice de acidez	28
4.2.2. Índice de Peróxido (AOCS Cd 8-53).....	29
4.2.3.Índice de Iodo	29
4.2.4.Índice de refração	30
4.2.5.Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa	30
4.2.6.Índice de estabilidade oxidativa	30
4.3.Análise termogravimétrica das gorduras vegetais	30
4.4.Capacidade calorífica das gorduras vegetais	31
4.7. Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das misturas	32
4.8. Difração de Raios-X (DRX)	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Caracterização físico- química das gorduras vegetais	33
5.1.1 Índice de acidez	33
5.1.2 Índice de peróxido.....	34
5.1.3 Índice de iodo	34
5.1.4 Índice de refração	34
5.1.5 Composição em ácidos graxos	35
5.1.6. Índice de estabilidade oxidativa (OSI).....	36
5.2. Estudo da estabilidade térmica das gorduras vegetais por análise termogravimétrica	37
5.3. Capacidade calorífica das gorduras vegetais	38

5.4. Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das gorduras	40
5.7. Composição em ácidos graxos das misturas bacuri e murumuru em diferentes proporções	42
5.8. Calorimetria diferencial exploratória (DSC) das misturas lipídicas.....	43
5.9. Difração de raios-x (DRX).....	44
6. CONCLUSÕES	46
7. REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia no século XXI têm se mostrado como uma importante fonte de perspectivas de crescimento do setor industrial nas mais diversas áreas (GARCIA, 2014), como por exemplo, as aplicações diretas nos setores da biomedicina, alimentos, farmacêuticos e eletrônicos (BERA e BELHAJ, 2016). Pesquisas relacionadas à nanotecnologia revelam que sistema de liberação em nanoescala vem sendo desenvolvidos e estes apresentam uma melhor funcionalidade, quando comparados aos sistemas convencionais de encapsulação, e por isso o desenvolvimento de carreadores lipídicos nanoestruturados tem despertado grande interesse, principalmente devido a sua estabilidade termodinâmica (VIVEK *et al.*, 2007). Esses sistemas lipídicos oferecem inúmeras vantagens, principalmente compatibilidade com tecidos vivos como a pele (biocompatibilidade), baixa toxicidade e impedirem a perda de água transepidermal (MULLER *et al.*, 2007).

Sistemas de liberação, como as nanopartículas lipídicas sólidas (NLS), foram desenvolvidos com objetivo de proteger a substância ativa contra a degradação, metabolismo corporal, química e obter a liberação prolongada. A matriz lipídica é formada por lipídeos sólidos ou uma mistura de lipídeos sólidos (VIVEK *et al.*, 2007). No entanto, as desvantagens sobre essas matrizes sólidas têm sido relatadas em alguns estudos, que apontam dificuldades no encapsulamento, devido à instabilidade física da matriz lipídica que compõem o sistema e em alguns casos podem ocorrer a expulsão da substância ativa da matriz lipídica durante o armazenamento. Estas desvantagens possuem ligação direta com a cristalização e transições polimórficas características das matrizes lipídicas utilizadas, tornando necessário um estudo do processo e formulação específica para cada proposta de lipídio ou mistura de lipídios a serem usados no desenvolvimento de novos sistemas (TIYABOONCHAI *et al.*, 2007).

Com o objetivo de diminuir a cristalinidade, provocando uma desorganização na rede cristalina, criando “espaços” para que haja um melhor encapsulamento, por isso nos últimos anos foi proposta a adição de um segundo componente na matriz lipídica (JENNING e GOHLA, 2000), dando origem a segunda geração das nanopartículas lipídicas chamadas de carreadores lipídicos nanoestruturados (CLN),

os quais são partículas obtidas a partir da mistura de um lipídio sólido com um lipídio líquido ou semissólido (WISSING *et al.*, 2004). Os principais componentes utilizados no desenvolvimento dos CLN geralmente são lipídios como triacilgliceróis puros, misturas glicídicas e ceras (TAMJIDI *et al.*, 2013).

Diante do exposto acima, uma nova proposta surge para o desenvolvimento dessas matrizes lipídicas que é o uso de gorduras naturais da floresta amazônica em substituição aos componentes tradicionalmente utilizados. Nessa direção, este trabalho teve por objetivo conhecer as propriedades físico-químicas das gorduras vegetais, de Murumuru e Bacuri, e adicionalmente visando à aplicação dessas em sistemas como carreadores lipídicos nanoestruturados estudar o comportamento térmico e polimorfismo característico dessas gorduras e suas misturas binárias.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nanotecnologia

Há uma ampla diversidade de aplicações para as nanoestruturas no setor industrial, desde os setores como os de energia, eletrônica, alimentos, medicina, cosméticos entre outros (BERA e BELHAJ, 2016). Dentro desse contexto, a nanotecnologia voltada para as ciências médicas, nanomedicina, vem estudando uma grande variedade de produtos visando à melhora na prática clínica e na saúde pública, como por exemplo, o desenvolvimento de nanoestruturas lipídicas para aplicações como sistema de entrega de substâncias ativas (SAFARI e ZARNEG HAR, 2014).

2.2 Nanopartículas lipídicas

2.2.1 Nanopartículas lipídicas sólidas (NLS)

Segundo (MEHNERT *et al.*, 2001), as NLS começaram a ser desenvolvidas no começo da década de 90, como um sistema lipídico alternativo para a liberação controlada, no entanto têm sido constantes os estudos que objetivam a utilização destas nanopartículas em outras aplicações, como desenvolvimento de hidratantes e alimentos funcionais. As nanopartículas lipídicas sólidas caracterizam-se por serem partículas formadas por lipídios sólidos à temperatura ambiente ou corporal e apresentam tamanho médio de partículas entre 100 a 300 nanômetros. As principais vantagens que esse sistema oferece são: proteção de fármacos propensos à degradação rápida, alta estabilidade física e possibilidade de se fazer liberação controlada (WISSING *et al.*, 2004). Porém, alguns estudos como o de (MULLER *et al.*, 2002) apontaram alguns problemas no uso desse sistema lipídico, pois os lipídios sólidos possuem uma tendência a formar matrizes lipídicas altamente cristalinas, o que restringe o espaço necessário para a acomodação do fármaco, por exemplo, a dificuldade de encapsulação do fármaco ocorre principalmente devido as

transformações polimórficas que ocorrem no sistema durante o tempo de armazenamento.

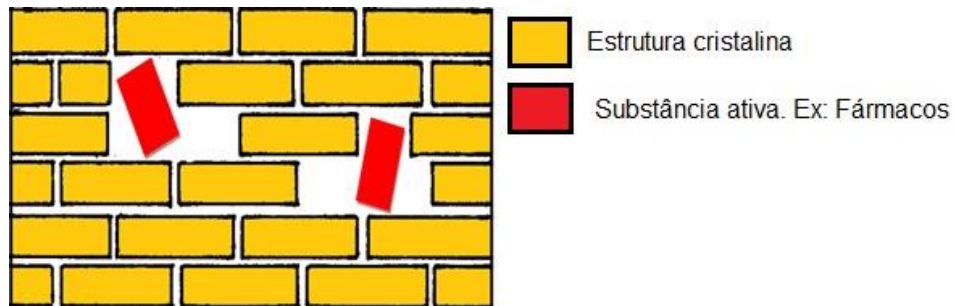


Figura 01: Representação da estrutura altamente cristalina das NLS
Fonte: Adaptado de Guimarães e Ré

Geralmente as gorduras podem apresentar múltiplos pontos de fusão, este evento é denominado como polimorfismo dos lipídios e correlaciona-se com as mudanças de fases e modificações estruturais dos compostos sólidos. Ocorre quando um composto apresenta vários pontos de fusão, gerando diferentes formas cristalinas, correspondendo a diferentes arranjos moleculares no cristal. O polimorfismo afeta significativamente as propriedades físicas dos produtos finais e tem especial relevância na compreensão do comportamento biológico de vários sistemas lipídicos (GARTI, 1988).

De acordo com (VOLKHARD e SVEN, 2000), podem existir três formas polimórficas básicas nos sistemas graxos: formas instáveis denominadas de alfa (α), formas de estabilidade intermediária denominadas de beta-linha (β'), formas de alta estabilidade chamadas de beta β , figura 02 e os três tipos mais comuns de empacotamento dos triacilgliceróis são o hexagonal (α), ortorrômbico (β') e triclinico (β), figura 03.

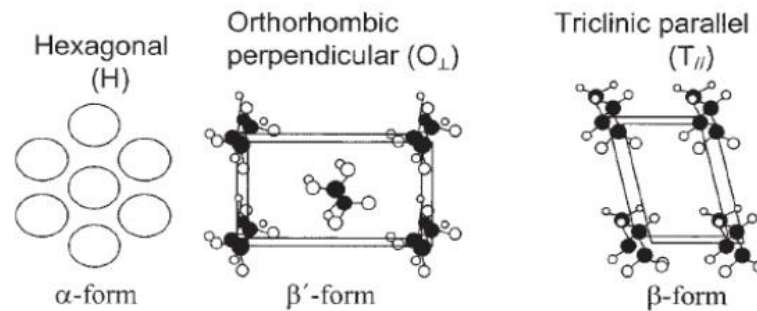


Figura 02: Formas polimórficas de um lipídio
Fonte: Sato 2001

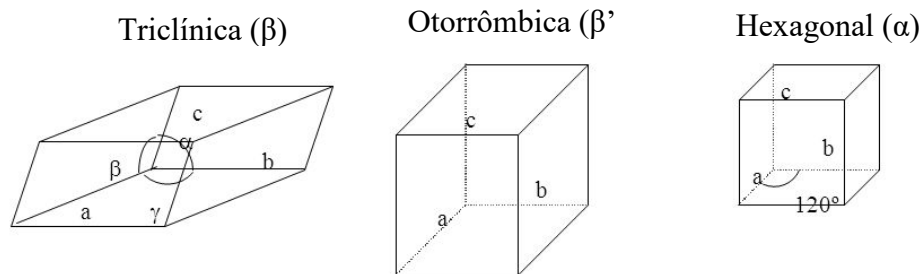


Figura 03: Estruturas subcêntricas das formas polimórfica α , β' e β
Fonte: Cullity, 1978.

O polimorfo alfa (α) é mais facilmente formado, mas é muito instável, na maioria das condições, ele se transformará dentro de um curto período de tempo para o β' , os cristais α são formados por triacilgliceróis cujas cadeias de ácidos graxos são longas, esta forma possui também um amplo espaço de rotação e reorientação o que permite sua transformação para a forma β' , que é a forma polimórfica mais comum, forma-se diretamente na temperatura de fusão ou na transformação de α para β' , a forma β' é formada geralmente por cadeias de comprimento duplo ou triplo e orienta-se em uma estrutura subcêntrica otorrômbica, a forma polimórfica β é quase incomum, pois as condições de formação de um cristal β somente são satisfeitas quando a gordura é cristalizada a taxas muito lentas. As formas estruturais de cada célula são diferentes em termos de densidade e empacotamento (GROETNHUIS, 1999).

Com base na estrutura de uma nanopartícula lipídica sólida e sua baixa encapsulação devido a sua matriz lipídica formar um cristal altamente ordenado, e conseqüentemente diminuir a sua capacidade de encapsulação, foi estabelecida uma

melhoria nesse sistema, adicionando ao mesmo outro componente lipídico, para criar imperfeições e assim surgir “espaços” para uma melhor encapsulação do fármaco, dando origem a segunda geração das nanopartículas lipídicas chamadas de carreadores lipídicos nanoestruturados (CLN) (WISSING *et al.*, 2004).

2.2.2 Carreadores lipídicos nanoestruturados (CLN)

Os carreadores lipídicos nanoestruturados, são partículas obtidas a partir da mistura de um lipídio sólido com um lipídio líquido ou semissólido, que se mantêm sólido a temperatura ambiente e corporal (MULLER *et al.*, 2007). Seu funcionamento é muito semelhante as (NLS), entretanto, a presença de porcentagens de lipídios líquidos ou semissólidos em sua composição, possibilita a formação de imperfeições na rede cristalina da matriz lipídica, figura 04, gerando uma maior eficiência na encapsulação do fármaco, devido assim o processo de cristalização ser retardado. (WISSING *et al.*, 2004).

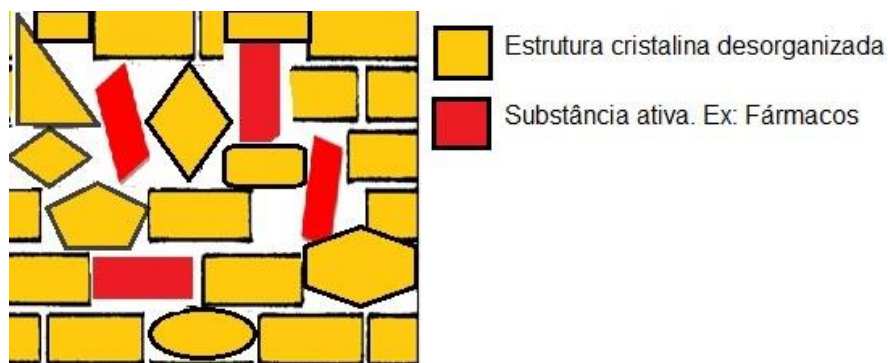


Figura 04: Representação da estrutura cristalina dos CLN.
Fonte: Adaptado de Guimarães e Ré

A base para o desenvolvimento dos carreadores lipídicos nanoestruturados é composta por lipídio sólido mais um semissólido ou líquido. Como exemplificado na tabela 1, os mais comumente utilizados são: triacilgliceróis como a triestearina, ácidos graxos como o esteárico (C 18:0), ceras como a de carnaúba e manteigas como a de cacau e karité. O uso dessas matérias primas no desenvolvimento de carreadores lipídicos de biocompatibilidade e baixa, ou seja, compatibilidade com tecidos vivos,

não causa rejeição imunológica. Alguns dos principais componentes utilizados, como matrizes lipídicas, no desenvolvimento de CLN são exibidos na tabela 1.

Tabela 01: Principais lipídios utilizados no desenvolvimento de carreadores lipídicos.

Componentes	Exemplos	Referências
Lipídios Sólidos	Ácido esteárico	HU <i>et al.</i> , 2005; GUO <i>et al.</i> , 2012.
	Triestearina	SALIMEN <i>et al.</i> , 2014.
	Monoesterato de Glicerila	HU <i>et al.</i> , 2006
	Precirol ATO 5	PUGLIA <i>et al.</i> , 2012
	Compritol 888 ATO	CIRRE <i>et al.</i> , 2012; BOSE; MICHNIAK, 2013.
	Palmitato de Cetila	WISSING; MULLER, 2003
	Cera de abelha	TAN <i>et al.</i> , 2010
Lipídios sólidos ou semissólidos.	Cera de carnauba	VILLALOBOS- HERNANDEZ; MULLER-GOYAMANN, 2005; MITRI <i>et al.</i> , 2011.
	Ácido oleico	BOSE; MICHNIAK, 2013; HU <i>et al.</i> , 2005.
	Miglyol 812	CIRRI <i>et al.</i> , 2012; PUGLIA <i>et al.</i> , 2012
	Manteiga de Karité (Shea butter)	RAFFIN <i>et al.</i> , 2012; WISSING; MULLER, 2003.
	Manteiga de cacau (Cocoa butter)	TAN <i>et al.</i> , 2010.

Fonte: GOUVEIA, J.G, 2015.

A uma cera sólida chamada cetil palmitato, amplamente utilizada como matriz lipídica uma quantidade de óleo líquido (Miglyol 812, M812) e denominou-se "sistema de carreadores lipídicos nanoestruturados (CLN)". Esta mistura apresentou uma melhoria do encapsulamento da droga em relação a nanopartículas sólidas (NLS),

entretanto, observou-se uma desvantagem devido observar-se na interface da partícula uma quantidade excessiva de óleo, resultando em uma liberação excessiva da droga (TEERANACHAIDEEKUL *et al.*, 2007). Com base nisso, espera-se que a mistura de um sólido e outro semissólido superem essa desvantagem.

2.3. Lipídios

Os lipídios mais simples, construídos a partir de ácidos graxos são os triacilgliceróis, formados a partir de três ácidos graxos cada um com uma ligação éster no mesmo glicerol (LEHNINGER, 2000).

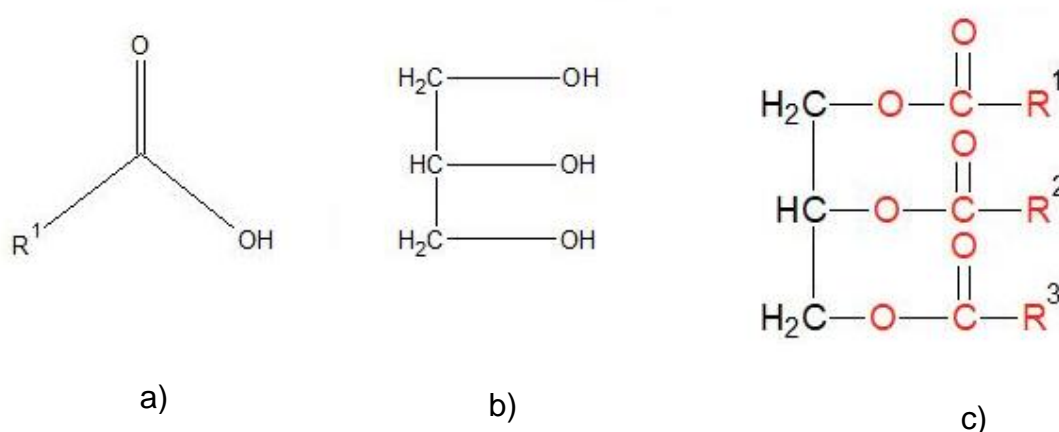


Figura 05: a) ácido carboxílico (estrutura de um ácido graxo) b) glicerol c) triacilglicerol.
Fonte: Autor

Os triacilgliceróis são os principais constituintes dos óleos e gorduras, cerca de 98%, no entanto a composição dos mesmos pode variar de acordo com as espécies, e o seu uso dependerá do tipo e proporção de ácidos graxos. Os outros componentes lipídicos em menor proporção determinam em muitos casos suas possíveis atividades cosméticas e farmacêuticas (ALVAREZ e RODRIGUEZ, 2000).

Com base na definição dos triacilgliceróis, as gorduras apresentam-se sólidas ou semissólidas à temperatura ambiente e os óleos no estado líquido. A composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis é o que definirá algumas de suas propriedades físico-químicas. Óleos possuem em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, ou seja, possuem várias ligações duplas ou triplas entre carbonos, enquanto as gorduras possuem em sua composição uma grande

quantidade de ácidos graxos de cadeias saturadas. As cadeias saturadas dos ácidos graxos se empacotam melhor, fazendo com que os triacilgliceróis apresentem pontos de fusão relativamente altos, o que os leva a se apresentarem sólidos à temperatura ambiente (CHRISTIE, 2009).

2.4. Óleos e gorduras da Amazônia

As espécies oleaginosas amazônicas são numerosas e em nenhuma outra parte do mundo encontram-se variedades tão importantes e valiosas. Essas espécies diferem muito, seja nas suas formas, ou pela qualidade de seus produtos, constituem uma riqueza natural, haja a vista, o valor econômico desses óleos os quais possuem diversas aplicações sejam elas na indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia ou mesmo na produção do biodiesel. (SANTOS *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de produtos a partir da utilização de recursos amazônicos, de modo consciente e sustentável, agrega valor ao produto nacional e propiciam melhoras sociais e econômicas as comunidades locais, como nos últimos anos pôde-se ver o crescimento do setor de perfumaria e cosméticos, os quais têm usufruído da diversidade amazônica para criação de novos produtos à base de extratos vegetais, óleos fixos e essenciais, gorduras vegetais, resinas e outros produtos extraídos da floresta amazônica (VILHA e CARVALHO, 2005). Em meio a diversidade de produtos vegetais de origem amazônica, os óleos e gorduras, tais como, os extraídos do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), pracaxi (*Pentaclethra maculoba*), castanha-do-Pará (*Bertholletia excelsa*), andiroba (*Carapa guianensis*), babaçu (*Orbignya oleífera*), buriti (*Mauriti aflexuosa*) murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.), tucumã (*Astrocaryum tucuma*) e ucuúba (*Virola surinamensis*); são exemplos mais comuns e que já estão em mercado (FERREIRA *et al.*, 2011).

2.4.1. Gordura de Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.)

O murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.), figura 06, é encontrada na Bolívia, Brasil, Colômbia, Equador, Guianas, Peru e Venezuela, no Brasil é encontrada em alguns estados amazônicos são os mais prevalentes, como por exemplo algumas regiões do estado do Pará. (ROCHA E POTIGUARA 2007). O vegetal é pertencente à família Arecaceae e se distribui ao longo dos rios, áreas temporariamente inundadas, florestas densas ou semi-abertas. É uma palmeira visualmente atraente, figura 06, podendo atingir até dez metros. A gordura de murumuru é obtida industrialmente por prensagem das sementes, obtendo-se um baixo rendimento, sendo raramente a superior 34% (PINTO, 1963), há também outro modo de extração com o parêlo soxhlet e utilizando-se hexano como solvente que gera rendimentos de aproximadamente 46,2% (QUEIROZ *et al.*, 2008).



Figura 06: Palmeira de murumuru

Fonte: www.G1.globo.com acesso em: 03/12/2017



Figura 07: Gordura de Murumuru
Fonte: autor

Em geral, o fruto possui 28% de polpa e 72% de semente. A gordura do murumuru tem coloração branca, figura 07, com muito pouco cheiro e nenhum gosto especial. Ela tem um ponto de fusão de 29 a 30 °C, superior ao do óleo de côco, que a faz ser procurada para ser misturada às gorduras vegetais que fundem a uma temperatura mais baixa. Exibe composição rica nos ácidos graxos láurico e mirístico e é um emoliente natural, desta forma, esta gordura pode ser utilizada também para melhorar a hidratação da pele e cabelo (PESCE, 1941).

O ácido mirístico é insolúvel na água e solúvel em etanol, geralmente é utilizado em cosmetologia em substituição ao ácido esteárico, especialmente esterificado com o álcool isopropílico gerando um óleo muito desejado pelo seu grau de penetração e estabilidade (miristato de isopropila), o ácido láurico comporta-se como carreador de princípios ativos, aumenta a permeabilidade através da pele. (BARATA, 2000 e GREEN, 2005).

Esse conjunto dos principais compostos químicos e características físicas da gordura de murumuru mostram-se ótimos para aplicação em loções, cremes, sabonetes, condicionadores capilares, máscara facial, e em sistemas como carreadores lipídicos nanoestruturados como matriz lipídica (FERREIRA, 2011).

2.4.2. Gordura de Bacuri (*Platonia insignis* Mart.)

O bacuri é natural do Estado do Pará e as maiores concentrações são encontradas nas regiões do Salgado, Bragantina e Ilha Marajó. Esta árvore pode alcançar 25 m de altura e 1,5 m de diâmetro. O fruto, figura 08, que pesa em média 250 g, tem um formato ovalado coberto por uma casca, cuja espessura varia entre 0,7 a 1,6 cm, representando 70% do peso. A parte comestível corresponde ao endocarpo, e representa 13% do peso do fruto, tradicionalmente utilizado na produção de doces, sucos e sorvetes, porém em nenhum desses é utilizada a semente e esta geralmente é descartada, principalmente pela dificuldade de extração (BARATA, 2000).

Encontra-se em cada fruta em média 4 sementes oleosas, quando seca (umidade 20 %), contendo 72 % de uma gordura resinosa pardo-escura, quase preta. A gordura tem cheiro desagradável e sua filtração é difícil. O rendimento em gordura por prensagem é aproximadamente de 40%. Estima-se que a produtividade em média de frutos por planta a cada ano seja de 400 frutos. O bacurizeiro propaga-se através de sementes, raízes e enxertia. Plantas propagadas por sementes somente entram em fase de produção em 12 a 15 anos após o plantio, enquanto as provenientes de enxertia possibilitam que as plantas entrem em fase reprodutiva entre cinco a seis anos após o plantio (CARVALHO, 2002).



Figura 08: Fruto Bacurizeiro

Fonte: revistagloborural.globo.com acesso em: 03/12/17



Figura 09: Gordura de Bacuri
Fonte: Autor

A gordura de bacuri, figura 09, exibe como ácido graxo majoritário em sua composição o ácido graxo palmítico, também é encontrado em sua composição cerca de 50-55 % de tripalmitina, o que a torna uma gordura de alta absorção, pois a tripalmitina age como um condutor penetrando na pele rapidamente. (BARATA, 2000). Assim, com base nas propriedades das gorduras de murumuru e bacuri, pode-se dizer que estas gorduras possuem potencial para ser matéria-prima lipídica no desenvolvimento de sistemas lipídicos como carreadores lipídicos nanoestruturados.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar as propriedades físico-químicas das gorduras de Murumuru e Bacuri, para avaliar o uso dessas como matrizes lipídicas em carreadores lipídicos nanoestruturados.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterização dos parâmetros de qualidade das gorduras de Murumuru e Bacuri;
- Estudar a estabilidade térmica das gorduras através dos seus perfis termogravimétricos;
- Estudar a capacidade calorífica das gorduras por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e estabelecer uma correlação com sua composição em ácidos graxos;
- Estudar as gorduras de murumuru e bacuri em três diferentes razões (2°C, 5°C e 10°C) por DSC para observar as transformações polimórficas;
- Preparar misturas binárias (bacuri - murumuru em diferentes proporções);
- Estudar o comportamento das misturas binárias através de análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC);
- Caracterizar a estrutura cristalina e as possíveis mudanças estruturais das gorduras separadamente e as misturas binárias através da técnica de Difração de Raios-X.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As gorduras de Murumuru e Bacuri foram fornecidas por uma Cooperativa de pequenos agricultores da região Bragantina- PA. Ambas foram extraídas através de uma prensa mecânica e a elas não foi adicionado quaisquer espécies de conservantes.

4.2. Caracterização físico-química das gorduras vegetais

As gorduras foram caracterizadas seguindo as normas estabelecidas pela *American oil Society* (AOCS, 1998). Neste trabalho, os parâmetros determinados foram índice de acidez (AOCS Ca 5-a 40), índice de peróxido ((AOCS Cd 8-53)), índice de refração a 40°C (AOCS Cc 7-25), índice de iodo (AOCS Cd 1c-85), composição em ácidos graxos (AOCS Cc 1-a 13) e índice de estabilidade oxidativa (OSI) (AOCS Cd 12b-92).

4.2.1. Índice de acidez

Segundo o protocolo AOCS Ca 5-a 40, o índice de acidez foi determinado utilizando-se uma solução de KOH 0,1 N como solução titulante e o índice de acidez foi calculado com base no ácido graxo majoritário de sua composição, a partir da equação 1:

$$\text{Acidez em (ácido graxo majoritário)} = V \times N \times Y \div m \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,

V= Volume gasto de solução de KOH

N= Normalidade da solução de KOH

Y= Valor descrito pela norma referente ao ácido graxo majoritário

m= massa da amostra

4.2.2. Índice de Peróxido (AOCS Cd 8-53)

Seguindo o protocolo (AOCS Cd 8-53), o índice de peróxido foi determinado pesando-se 5 g de amostra de gordura em um erlenmeyer, adicionando-se 30 mL de uma mistura v/v de ácido acético e clorofórmio (3:2) e solubilizou-se por intermédio de agitação. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e 30 mL de água e agitou-se durante um minuto e então foi feita a titulação com uma solução 0,01 M de tiosulfato de sódio, usando como indicador uma solução de amido 1%, até a cor turva desaparecer. Para calcular o índice de peróxido, utilizou-se a equação de número 2:

$$IP = 10 (n1 - n2)/m \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

n1= volume gasto na titulação

n2= volume gasto na titulação do branco

m= massa da amostra

4.2.3. Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado de forma indireta, seguindo o protocolo AOCS Cd 1c-85, onde se utilizou a equação 3:

$$\text{Índice de iodo} = (\% \text{ ácido palmitoleico} \times 0,950) + (\% \text{ ácido oleico} \times 0,860) + (\% \text{ ácido linoleico} \times 1,732) + (\% \text{ ácido linolênico} \times 2,616) \quad (\text{Equação 3})$$

4.2.4. Índice de refração

Para determinação do índice de refração utilizou-se um refratômetro de bancada do tipo da marca analitik jena acoplado a um banho ultratermostático para que houvesse um controle de temperatura, especificamente 40°C.

4.2.5. Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa

Os ésteres foram preparados conforme a norma da AOCS (Ce 2-66). Para a identificação de cada éster metílico de ácido graxo, utilizou-se cromatógrafo a gás modelo CG-2010 da marca Shimadzu com um detector do tipo FID. A amostra de ésteres foi injetada na coluna capilar TG-WAX MS (30m x 0,32 mm x 0,25 u). Inicialmente a temperatura do forno foi de 50 ° C (1 min) e então aumentada em 8 ° C min⁻¹ até 250 ° C (10 min).

4.2.6. Índice de estabilidade oxidativa

O equipamento utilizado foi o Rancimat 743 Metrohm (Herissau/ Suíça), à 100°C sob fluxo de ar de 20L/ h, utilizando- se 5g de gordura, seguindo o protocolo AOCS Cd 12b-92.

4.3. Análise termogravimétrica das gorduras vegetais

As gorduras foram submetidas a análise termogravimétrica a fim de observar o início da degradação térmica ou até qual temperatura essas demonstravam-se estáveis termicamente, sob atmosfera inerte de nitrogênio, razão de aquecimento 10°C. min⁻¹, fluxo de gás de 50 mL.min⁻¹ da temperatura ambiente até 800°C. As curvas foram obtidas através de um equipamento Shimadzu® modelo DTG-60H.

4.4. Capacidade calorífica das gorduras vegetais

Para a determinação da capacidade calorífica das gorduras, foi necessária a execução de três etapas: o primeiro experimento para obtenção da linha de base, o segundo experimento foi para a obtenção da curva de alfa alumina (utilizada como padrão) e o terceiro experimento foi para obtenção da curva da amostra. A linha de base foi obtida a partir do experimento em que foi usado dois cadinhos de alumínio vazios, previamente pesados e colocados com cautela nos discos termoelétricos do DSC. A alfa alumina foi utilizada por ser a substância recomendada pela Norma ASTM através da designação E1269-05, e ser um material quimicamente estável no ar, com elevado ponto de fusão (próximo de 2030°C), além de possuir alta pureza e elevado valor de capacidade calorífica. Também por não ser volátil, não higroscópico e aparentemente não apresentar transições sólido-sólido. Para obtenção da curva da amostra de gordura um cadinho com a amostra foi selado com auxílio de uma prensa e levado juntamente com um cadinho igual, porém vazio ao disco termoelétrico do DSC e realizou-se o experimento.

Os resultados obtidos no DSC, foram determinados utilizando *Software Thermal Specialty Library* versão 2.2, fornecido pela TA Instruments; O programa analisa os dados de substâncias em estado sólido ou líquido, obtidos a partir do DSC. O programa sobrepõe os três arquivos obtidos pelos três experimentos descritos anteriormente e gera os valores de capacidade calorífica. A metodologia utilizada para realização das três etapas foram: aquecer o equipamento da temperatura ambiente até a temperatura inicial, manter por cinco minutos na temperatura inicial, manter a taxa de aquecimento da temperatura inicial até a final e manter na temperatura final por 5 minutos. Esse procedimento foi repetido para todas as medições de capacidade calorífica das amostras. Os parâmetros utilizados foram: razão de aquecimento de 20°C/min, massa de aproximadamente 5 mg e atmosfera inerte de nitrogênio.

4.5. Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das gorduras

As gorduras foram analisadas em calorímetro exploratório diferencial (DSC) Shimadzu® DSC-60, foram pesados 10 mg de cada amostra em cadinho de alumínio

hermeticamente fechado e foram aquecidas em três diferentes razões de aquecimento 2°/min, 5 °/min e 10°C/min até 100 °C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

4.6. Preparo das misturas

O preparo das misturas foi feito conforme o descrito por (SOUTO *et al.*, 2011) o qual descreve um método de preparo reproduzindo as condições de preparação de carreadores lipídicos nanoestruturados. Dessa forma, em diferentes proporções, sendo elas: 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 de gordura de bacuri: gordura de murumuru foram aquecidas até $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ e mantidas nesta temperatura durante 30 minutos, agitando-se e controlando-se a temperatura, em seguida foram mantidas em temperatura ambiente para resfriar e retornar ao estado sólido (recristalização).

4.7. Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das misturas

Após o processo de recristalização das misturas, estas foram submetidas à análise de DSC, as análises foram realizadas conforme as seguintes condições: 10 mg de amostra em cadinho de alumínio hermeticamente fechado, atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL. min^{-1} , em intervalo de temperatura de 25-100 °C.

4.8. Difração de raios-X (DRX)

As gorduras de murumuru e bacuri e suas misturas (gordura de bacuri: gordura de murumuru) foram submetidas a análises por DRX no laboratório de Difração de Raios-X na Faculdade de Física da UFPA. As amostras foram analisadas no difratômetro D8 Advance da Bruker com as seguintes especificações: detector LynxEye, tubo de Cu, radiação Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), faixa angular ($^{\circ}2\theta$) = 4-60° e a coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de 0,02° e o tempo por passo 1s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química das gorduras vegetais.

Determinar os parâmetros físico-químicos das gorduras de estudo teve por objetivo avaliar a qualidade das mesmas. Foram determinados os seguintes parâmetros: índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de refração, índice de estabilidade oxidativa e composição em ácidos graxos.

Tabela 02: Resultados das caracterizações físico-químicas

Parâmetros físico-químicos	Murumuru	Bacuri	Anvisa
Índice de acidez mg KOH/g	3,91	5,00	5,00 *
Índice de peróxido meq/kg	5,00	5,26	15,0 *
Índice de Iodo $gI_2/100g$	11,75	27,52	-
Índice de refração	1,45	1,46	1,44 -1,48*
Estabilidade oxidativa 110°C (h)	>20	>20	

*valor máximo permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para gorduras vegetais. Fonte: www.anvisa.gov.br acesso: 03/12/2017

5.1.1 Índice de acidez

A acidez é um parâmetro de suma importância para controle de qualidade de uma gordura. O índice de acidez é determinado como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1g de amostra de gordura, altos valores deste índice remetem uma grande quantidade de ácidos graxos livres, diversos fatores podem ser atribuídos para justificar a acidez elevada, no entanto, pode-se dizer que os principais ainda estão relacionados com a forma de colheita, o armazenamento das sementes e a forma de extração, por isso, pode-se dizer que a acidez é um indicador primário de qualidade de um óleo ou

gordura (PEREIRA, 2007). Com isso, pode-se observar o índice de acidez das gorduras em um intervalo de 3-5mg KOH/g apresentou valores dentro do que é permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o valor máximo 5mg KOH/g observado para gordura de bacuri explica-se principalmente pela dificuldade de extração dessa gordura.

5.1.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido é um indicador de degradação de um óleo ou gordura, através dele é possível medir a chamada oxidação lipídica que ocorre durante o armazenamento, onde por vezes ocorre a formação de compostos químicos indesejáveis, dentre eles álcoois, aldeídos e cetonas. Os valores encontrados 5,0 e 5,26 para as gorduras de murumuru e bacuri, respectivamente, estão dentro de um intervalo aceitável, mostrando a não degradação destas gorduras por formação de peróxidos.

5.1.3 Índice de iodo

Este parâmetro está relacionado com o grau de insaturação de óleos e gorduras, assim, as manteigas por apresentarem uma alta quantidade de ácidos graxos saturados apresentaram valores de índice de iodo para a gordura de murumuru de 11,75 e 27,52 para a gordura de bacuri devido esta apresentar uma maior quantidade de ácido oleico o qual possui 18 carbonos em sua cadeia, elevando assim o seu índice de iodo.

5.1.4 Índice de refração

Da mesma forma que o índice de iodo, o índice de refração apresenta-se maior com segundo o grau de insaturação presente na composição em ácidos graxos de um óleo ou gordura. O valor obtido nas análises das gorduras de murumuru e bacuri esteve em um intervalo de 1,45-1,48 como mostrado na tabela 02.

5.1.5 Composição em ácidos graxos

A análise de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa permite identificar e quantificar, com alta confiabilidade, ácidos graxos saturados e insaturados, de cadeia curta e longa, presentes em óleos e gorduras (GUNGSTONE, 2004). A tabela 03 apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de Murumuru e Bacuri.

Tabela 03: Composição em ácidos graxos das gorduras em %

Ácido graxo	Murumuru	Bacuri
C08:0 Caprílico	0,74	-
C10:0 Cáprico	8,78	-
C12:0 Láurico	44,14	
C14:0 Mirístico	29,73	
C16:0 Palmítico	-	70,32
C16:1 Palmitoléico	-	5,68
C18:0 Esteárico	4,43	2,30
C18:1 Oléico	9,91	21,50
C18:2 Linoléico	1,86	2,10
C18:3 Linolênico	-	
C20:0 Araquídico	-	
Total saturados	87,83	72,62

A gordura de Murumuru apresentou como ácido graxo predominante o ácido láurico C12:0, aproximadamente 44%, como pode ser observado na tabela 03. O ácido láurico é um ácido graxo saturado de cadeia média que compõe majoritariamente também os óleos de babaçu e côco, sendo reconhecido pela sua atividade antimicrobiana (KUMAR, 2011; KOLBENIK et al., 2016; PARDAUIL et al., 2016). Ao mesmo tempo apresentou significativas porcentagens de ácido mirístico (14:0), 29,73 %, sendo o ácido mirístico um ácido graxo saturado de cadeia média, com 14 carbonos, encontrando-se sólido a temperatura ambiente, com um ponto de fusão de cerca de 54,2 °C, está presente nos óleos de côco, na gordura de indaiá

(11,6%), babaçu (11,8%) e de Butiá (10,5%) (KUMAR, 2011; FERREIRA *et al.*, 2012; KOLBELINK *et al.*, 2016). O ácido graxo majoritário presente na manteiga de bacuri é o palmítico 16:0, aproximadamente 70,32 %, como visto na tabela 3, é o mais abundante em carnes, na gordura do leite e em óleos vegetais como o de palma. Esta gordura possui uma alta absorção na pele devido ao seu elevado nível de tripalmitina geralmente entre 50 e 55 % que facilita a penetração na pele qualificando a gordura de bacuri com uma boa ação hidratante, qualidades que são de suma importância para o desenvolvimento de carreadores lipídicos. Porcentagens de ácidos graxos insaturados também foram identificadas, as manteigas de murumuru e bacuri apresentaram porcentagens de 9,91% e 21,50 % de ácido oléico, respectivamente, o ácido oleico é um ácido graxo essencial porque atua na manutenção da vitalidade cutânea, evitando a perda de água transepidermica, garantindo assim sua rigidez e elasticidade, vale lembrar que tal ácido graxo não é produzido pelo organismo humano, sendo fundamental sua presença em formulações cosméticas tópicas (NOVELLO *et al.*, 2008).

5.1.6. Índice de estabilidade oxidativa (OSI)

A estabilidade oxidativa é um parâmetro global para avaliação da qualidade de óleos e gorduras. A partir da curva de condutividade (μs) vs tempo constroem-se duas paralelas que se interceptam em um ponto que representa o índice de estabilidade oxidativa ou período de indução. O método mais utilizado para verificação desse parâmetro é conhecido como Rancimat (OSI), esta metodologia acelera o processo de oxidação de óleos e gorduras, é empregada para verificar a estabilidade dos mesmos quando estes reagem com oxigênio. Os resultados do perfil em ácidos graxos das gorduras estudadas indicam uma predominância de ácidos graxos saturados, acima de 70%, e por esta razão espera-se que as mesmas sejam muito estáveis com relação à oxidação.

De fato, foram observados tempos de indução oxidativa maiores que 20 horas para todas as gorduras, devido em sua composição os ácidos graxos de cadeias insaturadas estarem em menor quantidade, pois isto é um dos fatores que influenciam e catalisam a oxidação dos lipídeos, além de luz, temperatura, microorganismos e condições de armazenamento (MERRILL *et al.*, 2008).

5.2. Estudo da estabilidade térmica das gorduras vegetais por análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas apresentaram dois estágios de decomposição conforme a figura 10, as temperaturas onset (início extrapolado do evento) e endset (final extrapolado do evento) estão exibidas na tabela 4, os dois estágios estão relacionados com a volatilização e degradação dos ácidos graxos, a estabilidade térmica das gorduras vegetais depende do tamanho e da quantidade de insaturações da cadeia carbônica dos ácidos graxos, por exemplo, ácidos graxos com cadeia carbônica de 12-14 carbonos, como os ácidos mirístico e láurico, apresentam menor ponto de ebulição e conseqüentemente volatilizam mais rápido que ácidos graxos de cadeia longa. (COSTA *et al.*, 2014 e PARDAUIL *et al.*, 2016).

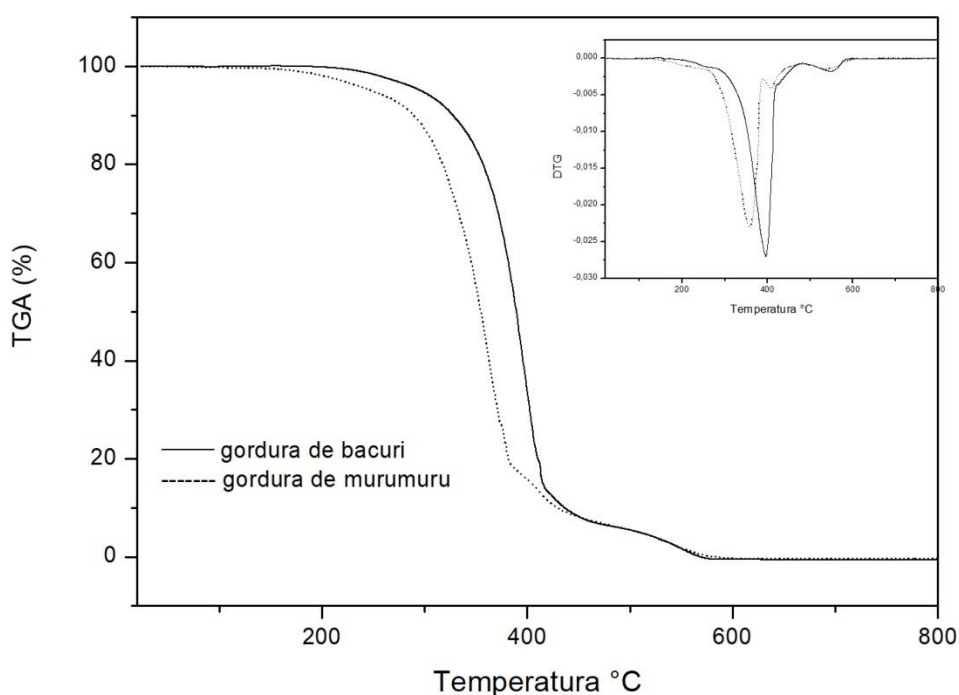


Figura 10: Curvas TG das gorduras de murumuru e bacuri em atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹

Tabela 04: Estágios de decomposição térmica nas curvas de TG das gorduras

Amostra	Início da degradação térmica °C	Tonset °C	Tendset °C	% de perda de massa
Gordura de murumuru	171	319	372	81,0
Gordura de bacuri	212	375	414	93,4

Assim, tem-se que a gordura de bacuri é mais estável termicamente que a gordura de murumuru. Como visto nas análises das gorduras, a gordura de bacuri é a que possui maior quantidade de ácido palmítico (16:0), que dentre os ácidos graxos majoritários das gorduras é o que possui uma cadeia maior, a gordura de bacuri também possui uma menor porcentagem de ácidos graxos insaturados. Da mesma forma a gordura de murumuru devido sua composição em ácidos graxos ser predominantemente composta por ácido láurico e mirístico, apresentou uma estabilidade térmica mais baixa em relação a gordura de bacuri. Porém, vale ressaltar que a estabilidade térmica nem sempre está relacionada com apenas um ácido graxo que compõe a gordura, mas sim dos seus triacilgliceróis.

5.3. Capacidade calorífica das gorduras vegetais

Segundo (BARRON e WHITE, 1999) a capacidade calorífica é uma propriedade termofísica que mede o efeito da adição de calor sobre a temperatura do sistema, pode-se dizer que é a quantificação da energia térmica, que se impõe ou retira do sistema, para alterar a sua temperatura em um grau. É uma propriedade de suma importância para o desenvolvimento de novos produtos, embora também sirva para obter valores de entalpia e entropia e outras funções termodinâmicas, além de colaborar no estabelecimento de condições de armazenamento (SANTOS *et al.*, 2005).

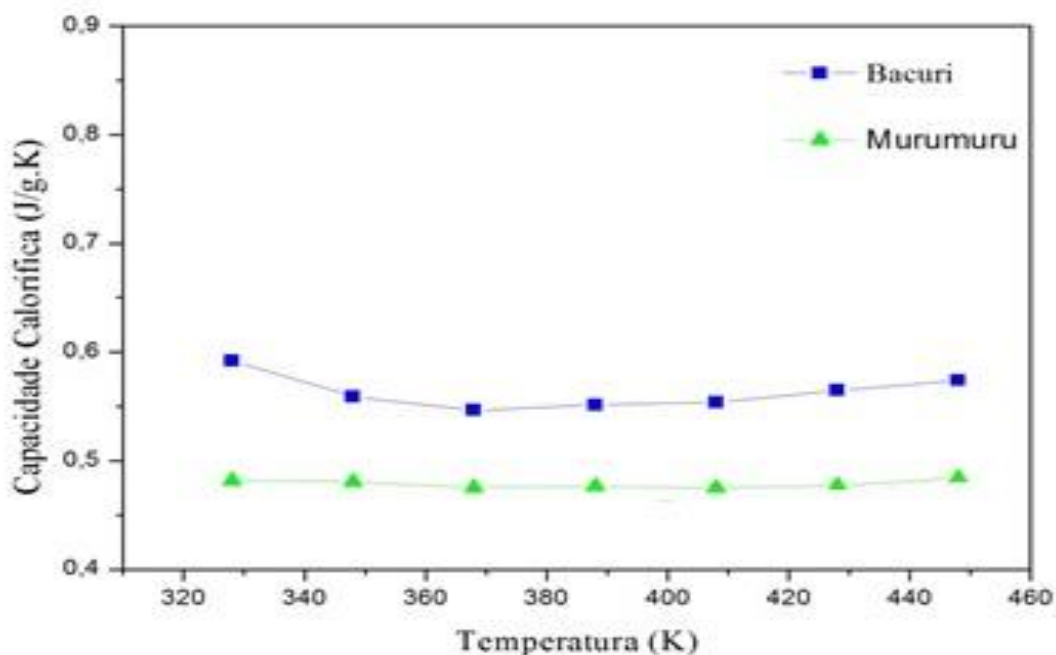


Figura 11: Capacidade calorífica das gorduras

Conforme o observado na literatura, a capacidade calorífica de óleos e gorduras vegetais eleva-se em função do comprimento da cadeia carbônica e diminui conforme o aumento do grau de insaturação. Estudos como o de (PINTO, 2011), o qual determinou a capacidade calorífica por DSC de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeias carbônicas (intervalo de 8 a 18 átomos de carbono) e a relação da capacidade calorífica com o aumento do grau de insaturação dos ácidos graxos, utilizando como amostras o ácido oleico (C18: 1) e o ácido linolêico (C18:2), revelou que à medida que se aumentou o grau de insaturação, ocorreu uma diminuição no valor da capacidade calorífica, desta forma a variação do tamanho e grau de insaturação dos ácidos graxos infere que esta propriedade capacidade calorífica de gorduras poderá sofrer variações semelhantes.

Do mesmo modo, um estudo feito por (SANTOS *et al.*, 2005), sobre o estudo da capacidade calorífica de cinco óleos vegetais (oliva, soja, colza, milho e girassol) por DSC, em um intervalo de 40 a 190 °C, mostrou que quanto maior o teor de ácidos graxos saturados presentes nesses óleos maiores foram os valores de capacidade calorífica, pois os maiores valores de capacidade calorífica foram dos óleos de oliva, soja e milho os quais possuíam uma maior quantidade de ácidos graxos saturados em

relação aos demais. Com base nisso e nos dados experimentais de capacidade calorífica expostos, figura 11, e na tabela de composição em ácidos graxos das gorduras (tabela 03), observa-se que a gordura que apresentou maior capacidade calorífica, em um intervalo de 320 a 460 K, foi a gordura de bacuri, isso se deve a sua composição em ácidos graxos, que apresenta uma quantidade de 70,32 % do ácido graxo palmítico (16:0), o que permite com que esta também possua uma maior estabilidade térmica, como observado no estudo de degradação térmica. A gordura de murumuru também possui uma considerável quantidade de ácidos graxos saturados em sua composição, no entanto, são ácidos graxos com cadeias menores, em relação aos que compõe a gordura de bacuri, com isso pode-se explicar o porquê nesse caso a gordura de bacuri possui uma maior capacidade calorífica.

5.4. Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das gorduras

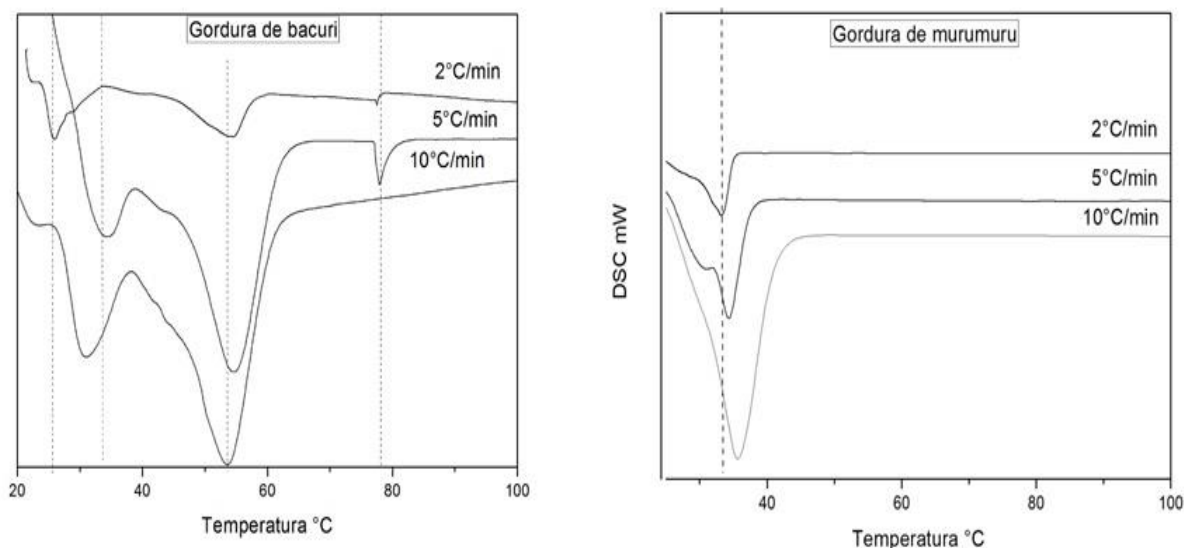


Figura 12: Gordura de bacuri e murumuru em diferentes razões de aquecimento (2, 5 e 10 °C/min).

As curvas de DSC das gorduras, obtidas a partir de diferentes razões de aquecimento, são exibidas na figura 12. A curva da gordura de bacuri na razão de 2°C/min apresentou um pico na região de 25°C e outro na região de 54°C, na razão 5°C/min apresentou dois picos bem definidos na região 34 e 54 °C, além de um

estreito pico na região próxima a 80°C, na razão 10°C/ min apresentou dois picos bem definidos nas regiões de 30 e 53 °C. A curva da gordura de murumuru na razão de 2°C/min apresentou um pico na região de 33°C, na razão 5°C/min apresentou um pequeno ombro na região 29 °C e um pico bem definido na região de 34°C, na razão 10°C/ min apresentou apenas um pico na região de 35 °C.

As curvas mostraram que as gorduras apresentaram duas regiões ou picos endotérmicos, com base nos estudos relacionados ao polimorfismo dos lipídios atribuísse ao primeiro pico ou ombro com menor ponto de fusão a forma polimórfica α enquanto que o segundo pico a forma polimórfica mais estável β' (SAUPE *et al.*,2005), os pequenos deslocamentos dos picos em cada razão de aquecimento também sugere variações nas formas polimórficas da gorduras, pois quando as amostras de gorduras foram colocadas a uma taxa de aquecimento de 2°C/min entende-se que esta teve tempo suficiente para se rearranjar, resultando em um empacotamento mais denso dos triacilgliceróis, logo se transformando na forma mais estável β' , nas taxas 5°/min e 10°C/min observa-se uma maior intensidade nos dois picos e pode-se associar isso a uma mistura de formas polimórficas α e β . O intervalo de temperatura e os valores de entalpia para uma melhor compreensão estão exibidos nas tabelas 5 e 6.

Tabela 05: Dados obtidos através da curva de DSC da gordura de Bacuri em diferentes razões.

Gordura de Bacuri	Pico °C	Intervalo de temperatura °C	ΔH (J/g)*
2°C/min	25,95	24,15 - 28,83	-23,53
	54,46	46,32 - 57,77	-32,80
5°C/min	34,32	30,68 - 37,76	-6,22
	54,52	48,20 - 60,62	-30,07
10°C/min	30,91	26,80 - 37,24	-13,99
	53,66	47,88 - 58,30	-22,38

* variação de entalpia

Tabela 06: Dados obtidos através da curva de DSC da gordura de Murumuru em diferentes razões.

Gordura de Murumuru	Pico °C	Intervalo de temperatura °C	ΔH (J/g)
2°C/min	33,22	31,59 – 34,98	-56,53
5°C/min	34,34	32,48 – 36,58	-16,43
10°C/min	35,55	32,26 – 40,29	-70,34

* variação de entalpia

5.7. Composição em ácidos graxos das misturas bacuri e murumuru em diferentes proporções

A partir dos dados obtidos através da composição em ácidos graxos das misturas nas proporções 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (tabela 7) foi possível constatar a interação entre as duas gorduras vegetais, através do aumento ou diminuição de seus ácidos graxos majoritários.

Tabela 07: Composição em ácidos graxos das misturas lipídicas

Ácido graxo	Ponto de fusão °C	Mistura 50:50	Mistura 60:40	Mistura 70:30	Mistura 80:20
C08:0 Caprílico	16-17	0,94	0,29	0,23	0,16
C10:0 Cáprico	31	0,99	0,37	0,29	0,20
C12:0 Láurico	43-45	33,88	16,26	12,48	8,32
C14:0 Mirístico	54	17,32	11,00	8,35	5,49
C16:0 Palmítico	62	24,18	42,63	47,07	52,80
C16:1 Palmitoléico	0,5	2,53	4,33	5,00	5,69
C18:0 Esteárico	69	2,74	2,37	2,00	1,64
C18:1 Oléico	13	14,38	20,36	22,04	23,41
C18:2 Linoléico	-5,0	2,36	2,09	2,39	2,12

É sabido que a gordura de bacuri tem como ácido graxo majoritário o ácido palmítico, cerca de 70% de sua composição total, assim como a gordura de murumuru

possui como ácido graxo majoritário o ácido láurico, cerca de 44%. Baseado nos dados apresentados na tabela 6 é possível notar que conforme há um aumento da proporção de bacuri na mistura a porcentagem de ácido palmítico eleva-se e conseqüentemente a quantidade de láurico diminui, constatando assim que houve mistura física entre as gorduras, mostrando a formação da mistura binária.

5.8. Calorimetria diferencial exploratória (DSC) das misturas lipídicas

O estudo de DSC para as misturas binárias de Bacuri e Murumuru em diferentes proporções foi feito para que se pudesse entender a influência do aumento da adição de gordura bacuri nas misturas, observando-se as mudanças relacionadas a ponto de fusão e possíveis transformações polimórficas. Na figura 13, apresenta-se o gráfico composto pelas curvas de DSC referentes às gorduras de Bacuri e Murumuru e misturas binárias das mesmas em diferentes proporções (50:50, 60:40, 70:30 e 80:20) onde se foi aumentando a quantidade da gordura de bacuri em relação a quantidade da gordura de murumuru.

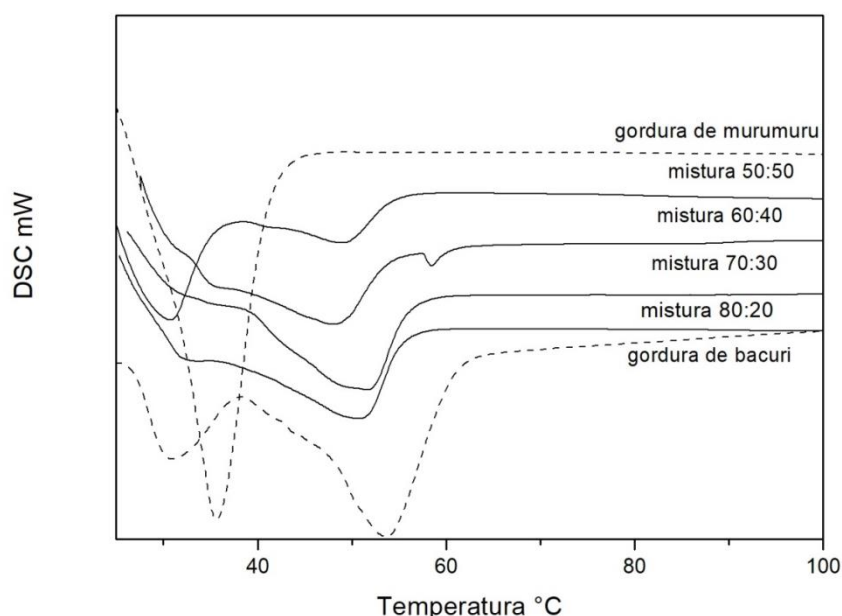


Figura 13: Curvas de DSC das misturas lipídicas e das gorduras a 10°C/min.

Em geral, as curvas relacionadas às misturas apresentaram dois picos ou um pequeno ombro e um pico, característicos do polimorfismo dos lipídios, como se pode observar nas misturas 60:40 e 70:30 que apresentaram em suas curvas um pequeno

ombro em um intervalo de temperatura próximo ao intervalo de temperatura de 30 a 35 °C. Segundo (SAUPE *et al.*, 2005), o primeiro pico ou ombro com menor ponto de fusão é atribuído a modificação polimórfica α (modificação termodinâmica instável) enquanto que o segundo pico é atribuído a modificação polimórfica β' (modificação termodinâmica estável) (GROETNHUIS, 1999). Foi possível também observar através dos dados obtidos na tabela 8 um aumento na entalpia de fusão das misturas, à medida que a proporção de gordura de bacuri aumentava nas misturas, indicando o aumento da cristalinidade da mistura binária, mostrando assim a formação de uma estrutura lipídica mais ordenada, assim infere-se que mistura 50:50 é a que possui uma menor cristalinidade o que é favorável para o desenvolvimento de carreadores lipídicos.

Tabela 08: Dados obtidos através das curvas de DSC para as misturas binárias em diferentes proporções.

Misturas binárias BM	Pico °C	Intervalo de temperatura °C	ΔH (J/g)*
50:50	31,60	23,85 – 36,56	-37,22
	47,64	42,11 – 53,87	-6,42
60:40	49,46	29,17 – 55,66	-52,20
	60,03	59,22 – 73,57	-0,48
70:30	51,61	28,22- 56,02	-54,88
80:20	51,89	27,45 – 56,79	-82,37

*variação de entalpia

5.9. Difração de raios-x (DRX)

As análises de difração de raios-X contribuíram para compor os estudos feitos a partir da técnica DSC, pois assim há um melhor entendimento da estrutura física das gorduras, além de como possivelmente interagem entre si, elucidando o efeito da adição da gordura de bacuri em diferentes proporções sobre a estrutura química da gordura de murumuru.

Na figura 14, pode-se observar que a gordura de murumuru apresentou picos de difração bem definidos na região de 2θ em $5,10^\circ$, $7,92^\circ$, $15,45^\circ$ e $23,26^\circ$, assim como, a gordura de bacuri apresentou picos de difração bem definidos em $6,38^\circ$,

19,44° e 23,99° que estão de acordo com (YAJIMA *et al.*, 2002) e são característicos da estrutura cristalina do seu polimorfo β' .

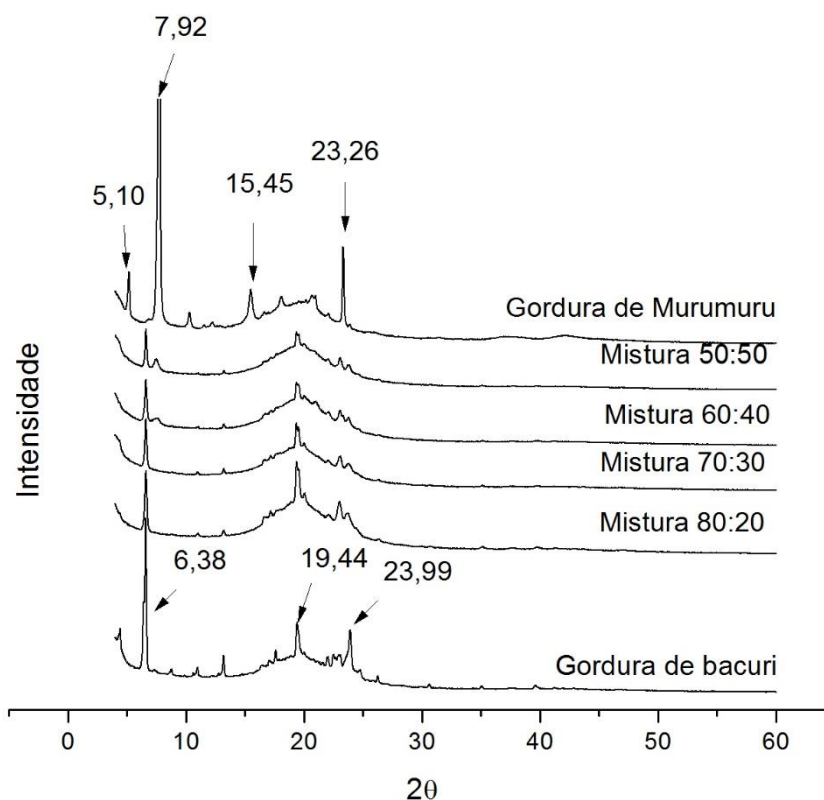


Figura 14: DRX das gorduras e suas misturas binárias em diferentes proporções

A adição de uma maior proporção de gordura de bacuri na gordura de murumuru, por intermédio da mistura física não mudou a posição dos picos característicos das gorduras, mas ocasionou o surgimento de novas formas polimórficas e diferentes empacotamentos lipídicos de seus triacilgliceróis, e é por isso que é possível observar que a medida que a proporção de gordura de bacuri aumenta o difratograma sofre pequenas mudanças, como a diminuição da intensidade dos principais picos característicos referentes a gordura de murumuru e picos mais intensos referentes a gordura de bacuri, mostrando a interação lipídica entre as gorduras que compõem a mistura binária, no difratograma referente a mistura 50:50 é possível notar uma maior desordenamento na estrutura cristalina através dos picos menos definidos, o que corrobora com os dados obtidos nas análises de DSC, inferindo-se uma maior desordem cristalina.

5. CONCLUSÕES

- A caracterização física– química, parâmetros de qualidade, revelaram que as gorduras se apresentam dentro do faixa recomendável.
- A cromatografia gasosa evidenciou que as gorduras de Murumuru e Bacuri são predominantemente compostas por ácidos graxos saturados e apresentam como ácidos graxos majoritários os ácidos graxos láurico (C12:0) e palmítico (C16:0), respectivamente, também possuem significativas porcentagens de ácido oleico que é considerado um ácido graxo essencial. O que lhes confere características hidratantes e biocompatíveis, o que tornam consideráveis matrizes lipídicas para o desenvolvimento de carreadores lipídicos. Esta composição também é responsável pela alta estabilidade oxidativa, maior que 20 horas e a pouca suscetibilidade destas gorduras a temperaturas acima de 150°C, como visto no estudo de estabilidade térmica.
- A capacidade calorífica das gorduras mostrou-se correlacionável com sua composição em ácidos graxos, mostrando uma capacidade calorífica maior para gordura de bacuri em relação a de murumuru, devido a quantidade de ácidos graxos saturados em sua composição e o tamanho da cadeia de carbonos do seu ácido graxo majoritário, palmítico (C16:0).
- As curvas de DSC em diferentes razões de aquecimento evidenciaram possíveis transformações polimórficas, onde foi possível observar em taxas mais lentas como as de 2°C/min e 5°/min dois picos ou ombros bem definidos que foram associados a mudanças na estrutura de α para β' .
- As análises das misturas da gordura de bacuri e murumuru por DSC e DRX mostraram que a adição da gordura de bacuri em diferentes proporções ocasionou surgimento de imperfeições na organização cristalina da mistura, no entanto, observou-se por DSC que a medida que a proporção de bacuri aumentava, a entalpia de fusão elevava-se sugerindo um aumento da cristalinidade e por DRX observou-se uma

maior desorganização e picos menos definidos no difratograma referente a mistura 50:50, qualificando-a como um melhor resultado devido a menor organização cristalina, o que favorece a encapsulação da substância ativa no desenvolvimento de carreadores lipídicos nanoestruturados.

7. REFERÊNCIAS

ALVAREZ, A. M. R.; RODRIGUEZ, M. L. G. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. **Grasas y Aceites**, Vol. 51, Fasc. 1-2, p. 74-96, 2000.

BARATA, E. A. **A cosmetologia - Princípios Básicos**. São Paulo: Tecnopress, 2000.
BARRON, T.H.K. WHITE G.K. **Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures**. Springer Science, LLC, 1999.

CARVALHO, J. E. U. de; MULLER, C. H.; NASCIMENTO, W. M. O. do. Métodos de propagação do bacurizeiro (*Platonia insignis* Mart.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 24, Jaboticabal, agosto, 2002.

CHRISTIE, W.W. **Triacylglycerols. Part 1: Structure and composition**.

COSTA, M. N.; MUNIZ, M. A.; NEGRÃO, C. A.; COSTA, C. E., LAMARÃO, M. L.; MORAIS, L. COSTA, R. M. (2014). Characterization of *Pentaclethra macroloba* oil. **J Therm Anal Calorim**, 115, pp. 2269–2275.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2. ed. Philippines: Addison-Wesley Publishing Co; 1978.

DRAELOS, Z. D. **Cosméticos em Dermatologia**. 2.ed. Rio de Janeiro: revinter, 1999.
FERREIRA, E. J. L. Caracterização anatômica das pinas foliares de *Astrocaryum murumuru* Mart. (ARECACEAE). 63ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência realizada em Goiania-GO. 2011.

GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Nova York: Marcel Dekker Inc; 1988.

GOUVEIA, J. G. **Desenvolvimento de formulação cosmética contendo carreadores lipídicos nanosestruturados à base de manteiga de *Ouratea sp*: uma estratégia nanotecnológica para o aumento da hidratação cutânea**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação e Pesquisa, São Cristóvão, 2015.

GREEN, P.G.; GUY, R.H.; HADGRAFT, J. In vitro and in vivo enhancement of skin permeation with oleic and lauric acids. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 48, issues 1-3, p. 103-111, dec. 1988

GROETENHUIS ten, E.; AKEN van, G.A.; MALSSSEN van, K. F.; SCHENK, H.; AMER, J. polymorphism of milk fat studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction. **Oil Chem. Soc.**, 76, 1031-1039 (1999).

GUIMARÃES, K; RÉ, M. I; Lipid nanoparticles as carriers for cosmetic ingredients: The first (SLN) and second generation (CLN). In: BECK, R.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A.; **Nanocosmetic and nanomedicines: New approaches for skin care.** Springer, 2011.

GUNGSTONE, F. D. **The chemistry of oils and fats.** Blackwell Oxford, UK, 2004.
JENNING, S.; GOHLA, V. Comparison of wax and glyceride solid lipid nanoparticles (SLN), **Int. J.Pharm.** 196 (2) (200) 219-222.

KHERADMANDNIA, S.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.; NOSRATI, M.; ATYABI, F. Preparation na characterization of ketoprofen-loaded solid lipid nanoparticles made from beeswax and carnaúba wax. **Nanomed. Nanotch. Biol, Med.** 6 (2010) 753-759.

KOBELNIK, M. F. (2016). Thermal behavior and chromatographic characterization of oil extracted from the nut of the Butia (Butia capitata). **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, 123, pp. 2517-2522.

MEHNERT, W; MADER, K. Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications. **Advanced Drug Delivery Reviews** 2001; 47: 165-196.

MERRIL, L. I.; PIKE, O. A.; OGDEN, L. V.; DUNN, M. L. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetables oils with added antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society** 85 (2008), 771-776.

MULLER, R. H.; PETERSEN, R. D.; HOMMOSS, A.; PAIDEIKE, J. Nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic dermal products. **Adv Drug Deliv Rev.** 2007; 59 (6): 522-30.

MULLER, R. H.; RADTEK, M.; WISSING S. A. Solid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carrier (NLC) in cosmetic and dermatological preparations. **Adv Drug Deliv.** 2002; 1: 131-55.

NAWAR, W. W.; in FENNEMA, O.R. ed., **Food Chemistry**, 3^a ed., 1996, p. 226-319.

NOVELLO, D.; FRANCESCHINI, P.; QUINTILIANO, D. A. A importância dos ácidos graxos w-3 e w-6 para a prevenção de doenças e na saúde humana. **Revista Salus**, v.2, n.1, p. 77-87, 2008.

PARDAUIL, J. F. (2016). Characterization, thermal properties and phase transitions of amazonian vegetable oils. **J Therm Anal Calorim**, pp. 1-9.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Dissertação de mestrado, UFPB, 2007.

PESCE, C. **Oleaginosa da Amazônia**. Belém: oficina da revista da veterinária, 1941. 130p.

PINTO, R. R. **Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2011.

QUEIROZ, J. A. L. de; BEZERRA, V. S.; MOCHIUTTIS. A palmeira murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) no estuário do rio Amazonas no Estado do Amapá. In: **Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel**, 5.; Clínica tecnológica em biodiesel, 2., 2008, Lavras. Biodiesel: Tecnologia limpa: anais completos. Lavras: UFLA, 2008.

ROCHA, C. B. R.; POTIGUARA, R. C. V. Morfometria das fibras das folhas de *Astrocaryum murumuru* var. *murumuru* Mart. (Arecaceae). **Acta Amazônica**, v.37, n.4, p.511-516. 2007.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, M. G. O.; DANTAS, J. P.; CONCEIÇÃO, M. M.; ATHAIDE FILHO, P. F.; SOUZA, A. G. Comparative study specific heat capacities of some vegetables oils obtained by DSC and microwave oven. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 79 (2005), 283-287.

SANTOS, O. D. H; MORAIS, J. M.; ANDRADE, F. F.; AGUIAR, T. A.; ROCHA FILHO, P. A. Development of vegetable oil emulsions with lamellar liquid-crystalline structures. **Jornal of dispersions Science and technology**, v. 32, p. 433-438, 2011.

SAUPE, A.; WISSING, S.; LENK, A.; SCHMIDT, C.; MULLER, R.H. Solid lipid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carriers (NLC) – structural investigations on two different carrier systems, **Biomed. Mater. Eng.** 15 (2005) 393–402.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P.; SANTANA, M. H.; & PINHO, S. C. (2011). Nanopartículas de lipídios sólidos: métodos clássicos de produção laboratorial. **Química Nova**, 34.

TEERANACHAIDEEKUL, V.; SOUTO, E. B.; JUNYAPRASERT, V. B; MULLER, R. H. Cetyl palmitate-based NLC for topical delivery of Coenzyme Q10 – Development, physicochemical characterization and in vitro release studies, **Eur. J. Pharm. Biopharm.** 67 (1) (2007) 141-148.

TIYABOONCHAI, W.; TUNGPRADIT, W.; PLIANBANGCHANG, P. Formulation and characterization of curcuminoids loaded solid lipid nanoparticles, **Int. J.Pharm.** 337 (1-2) (2007) 299-306.

VIVEK, K.; REDDY, H.; MURTHY, R. S. R. Investigations of the effect of the lipid matrix on drug entrapment, in vitro release, and physical stability of olanzapineloaded solid lipid nanoparticles, **AAPS Pharm. Sci.Technol.**8 (4) (2007) 16-25.

WISSING, S. A.; KAYSER, O.; MÜLLER, R. H. Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 56, n. 9, p. 1257-1272, maio, 2004.

YAJIMA, T.; ITAI, S.; TAKEUCHI, H.; KAWASHIMA, Y. Determination of Optimum Processing Temperature for Transformation of Glyceryl Monostearate¹. **Chem. Pharm. Bull**, v. 50, n. 11, p. 1430-1433, 2002.