

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANE FERREIRA DE MIRANDA

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA USANDO MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS
E INSTRUMENTAIS**

CAMPO MOURÃO/PR

2023

ADRIANE FERREIRA DE MIRANDA

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA USANDO MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS
E INSTRUMENTAIS**

**PALM OIL EVALUATION USING PHYSICOCHEMICAL AND
INSTRUMENTAL METHODS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Dr. Evandro Bona

Coorientador: Dr. Daniel Martelozo Consalter

CAMPO MOURÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira**



ADRIANE FERREIRA DE MIRANDA

AVALIAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA USANDO MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS E INSTRUMENTAIS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 06 de Junho de 2023

Ailey Aparecida Coelho Tanamati, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Flavia Aparecida Reitz Cardoso, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 06/06/2023.

AGRADECIMENTOS

A ordem dos agradecimentos aqui citados não altera a importância dos mesmos, agradeço de início a Instituição de Ensino Superior (IES), que me concedeu a oportunidade de fazer parte do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), a Central Analítica Multiusuário de Campo Mourão (CAMult-CM), a Fine Instrument Technology e a DENPASA que forneceram as amostras dos óleos de palma para realizar as análises do projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (VAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A palmeira (*Elaeis guineensis* Jacquin) é uma oleaginosa que expressa importância mundial por apresentar elevado rendimento na extração do óleo, resultando em grande produtividade por área cultivada. Devido a eficiência produtiva para extração de triacilgliceróis, possui excelente potencial como matriz energética na forma de biodiesel. A determinação dos parâmetros de controle e qualidade do óleo de palma é fundamental para a indústria de biodiesel. Geralmente, tais parâmetros são determinados através de metodologias laboriosas que demandam o uso de diversos reagentes químicos. Assim, esse trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo de palma por métodos físico-químicos clássicos, cromatografia gasosa e RMN e, relacionar os resultados com o uso da Quimiometria. As análises físico-químicas dos óleos provenientes de diferentes híbridos de palma estavam dentro dos valores recomendados para a maioria dos parâmetros avaliados. A composição em ácidos graxos, obtida por cromatografia gasosa, demonstrou grande variabilidade entre os híbridos. Podem ser destacadas as variações como nos somatórios dos ácidos graxos saturados (AGS) 505,72 mg/g (P3) e 305,62 mg/g (P6). Já para o somatório dos ácidos graxos monoinsaturado (AGMI) 536,88 mg/g (P5) e 334,69 mg/g (P7) e, ácido graxo polinsaturado (AGPI) 141,26 mg/g (P6) e 85,64 mg/g (P4). O maior valor de índice de iodo foi encontrado em P6 (76,09 g/100g). A curva de sólidos obtida por TD-NMR está de acordo com o perfil de ácidos graxos obtidos na cromatografia gasosa. Como esperado, as amostras com maiores teores de saturados apresentaram curvas com maiores teores de sólidos. A análise do decaimento livre induzido das sequências IR e CPMG permitiu o cálculo dos tempos de relaxação T_1 e T_2 . Com os tempos de relaxação foi possível obter bons modelos de regressão estatisticamente significativo (p-valor < 0,01) e boa capacidade preditiva com $R^2_{ajustado} > 0,90$, para prever o perfil de ácidos graxos no óleo de palma, considerando-se os valores máximos e mínimos observados para cada parâmetro estudado, o modelo multivariado apresentou o erro padrão médio de previsão (RMSE), relativamente baixos. Considerando os resultados obtidos, o TD-NMR é uma técnica promissora para o controle de qualidade do óleo de palma.

Palavras-chave: óleo de palma; cromatografia gasosa; biodiesel; relaxometria.

ABSTRACT

The palm tree (*Elaeis guineensis Jacquin*) is an oilseed of worldwide importance for its high yield in oil extraction, resulting in high productivity per cultivated area. Due to this productive efficiency for extracting triacylglycerols, this species has excellent potential as an energy matrix in the form of biodiesel. Determining palm oil's control and quality parameters is fundamental for the biodiesel industry. Generally, such parameters are determined through laborious methodologies that demand different chemical reagents. Thus, this work aimed to determine the parameters of control and quality of palm oil for biodiesel production by applying gas chromatography. Furthermore, fast and non-destructive time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) was also employed, and the results were correlated with other traditional analyses. The physicochemical analyses of the oils from different palm hybrids were within the recommended values for most evaluated parameters. The fatty acid composition obtained by gas chromatography showed great variability among the hybrids. Among the results obtained, it can be highlighted the variations in the sum of saturated fatty acids (SFA) 505.72 mg/g (P3) and 305.62 mg/g (P6). As for the sum of monounsaturated fatty acids (MUFA), 536.88 mg/g (P5) and 334.69 mg/g (P7) and polyunsaturated fatty acid (PUFA) 141.26 mg/g (P6) and 85.64 mg/g (P4). The highest iodine value was found in P6 (76.09 g/100g). The solids curve obtained by TD-NMR agrees with the fatty acid profile obtained by chromatography. As expected, samples with higher saturation levels showed curves with higher solids. Analyzing the induced free decay of the IR and CPMG sequences allowed the calculation of T1 and T2 relaxation times. With the relaxation times, statistically significant (p -value < 0.01) regression models with a good predictive ability ($R^2 > 0.90$) were obtained to predict the fatty acid profile in palm oil. Considering the maximum and minimum values observed for each parameter studied, the multivariate model presented a relatively low root mean square error of prediction (RMSE). Thus, considering the results obtained, TD-NMR is a promising technique for the quality control of palm oil.

Keywords: palm oil; gas chromatography; biodiesel production; relaxometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Palmeira	17
Figura 2 - Óleo e frutos de palma (Palm Oil)	18
Figura 3 - Fenômeno de NMR onde há a rotação de frequência angular no plano Mxy na bobina de recepção (a) sinal induzido (FID) (b) na presença de um campo magnético externo (B0). O campo magnético oscilante (B1) é aplicado perpendicularmente a (B0) para excitar.....	25
Figura 4 - amostras de óleo de palma	27
Figura 5 - Biplot para a PCA dos parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras de óleo de palma	40
Figura 6 - Biplot da PCA do perfil de ácidos graxos (matriz autoescalada) identificados em todas as amostras de óleo de palma.....	44
Figura 7 - Curva de teor de gorduras sólidas	46
Figura 8 - Decaimento de indução livre para as sequências CPMG e IR ..	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas do óleo de palma (polpa) e palmiste (semente)	20
Tabela 2 - Composição percentual em ácidos graxos dos óleos de palma e palmiste (polpa e semente)	20
Tabela 3 - Características físico-químicas de gordura de palma	38
Tabela 4 - Concentração de ácidos graxos (mg/g) na gordura de palma	42
Tabela 5 - Resultados para a análise do teor de gorduras sólidas	45
Tabela 6 - Taxas de decaimento para as sequências CPMG e IR	49
Tabela 7 - Modelos ajustados aos dados do perfil de ácidos graxos	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Absorbância
AG	Ácidos Graxos
AGI	Ácidos Graxos Insaturados
AGL	Ácidos Graxos Livres
AGM	Ácidos Graxos Monoinsaturados
AGP	Ácidos Graxos Polinsaturados
AGS	Ácidos Graxos Saturados
C12:0	Ácido láurico
C14:0	Ácido mirístico
C16:0	Ácido palmítico
C16:1	Ácido palmitoleico
C18:0	Ácido esteárico
C18:1	Ácido oleico
C18:2	Ácido linoleico
C18:3	Ácido α -linolénico
C20:0	Ácido araquídico
C20:1	Ácido eicosanoico
CG	Cromatografia Gasosa
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FID	Detector por ionização por chama
FID	<i>Free induction decay</i>
IA	Índice de Acidez
IP	Índice de Peróxido
IS	Índice de Saponificação
IV	Índice de Iodo
Mt	megatonelada
PC	doença da podridão dos brotos
PCA	Análise por Componentes Principais
RMSE	Root Mean Squared Error
TD-NMR	Ressonância Nuclear Magnética no Domínio do Tempo

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
(A-B)	volume da solução de tiosulfato de sódio da amostra e do branco
c	Concentração
f	fator da solução de tiosulfato de sódio
F _c	Fator de Correção
g	grama
m	massa
M	massa molar
mg	miligrama
mL	mililitro
N	concentração normal da solução de tiosulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
ppm	Parte por milhão
T ₁	Tempo de relaxação longitudinal
T ₂	Tempo de relaxação transversal
v	volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	PALMA	17
3.2	ÓLEO DE PALMA	18
3.3	PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PALMA	21
3.4	RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA NO DOMÍNIO DO TEMPO (TD-NMR) 22	
4	MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	27
4.1.1	ÍNDICE DE ACIDEZ (IA)	27
4.1.2	ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP).....	28
4.1.3	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (IS)	28
4.1.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	29
4.1.5	UMIDADE	29
4.1.6	CONTEÚDO DE CAROTENOIDES	30
4.1.7	DOBI (DETERIORATION OF BLEACHABILITY INDEX) – DETERIORAÇÃO DO ÍNDICE DE BRANQUEAMENTO	30
4.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	31
4.2.1	REAGENTE ESTERIFICANTE	31
4.2.2	ESTERIFICAÇÃO DA AMOSTRA.....	31
4.2.3	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	32
4.2.4	QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	32
4.2.5	ÍNDICE DE IODO (IV)	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA POR RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA	33
4.4	TRATAMENTO DOS DADOS	34
5	RESULTADOS	36

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	36
5.1.2 CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) 41	
5.1.3 ANÁLISE DOS ÓLEOS DE PALMA NO TD-NMR.....	45
6 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

A palmeira (*Elaeis guineensis* Jacquin) ou dendezeiro, é uma planta nativa dos continentes Africano e Asiático, que produz frutos dos quais são extraídos o óleo de palma (Tan et al., 2022; Watkins, 2018).

Os genótipos de *Elaeis guineensis* e *Elaeis oleífera* são nativos da África Ocidental e América Central e do Sul, respectivamente, através do cruzamento destes derivam híbridos interespecíficos (Tezara et al., 2021).

A produção desses híbridos se deve a melhora no desenvolvimento do dendê em habitat diferente da sua origem, a resistência parcial a doença da podridão dos brotos (PC) e obtenção de dendê com mais ácidos graxos insaturados e vitamina E (Tezara et al., 2021; Zhang et al., 2022).

O óleo de palma ou óleo de dendê é obtido do mesocarpo, enquanto o óleo de palmiste é extraído da semente. O dendezeiro é uma cultura que se adapta em clima tropical, no Brasil, esse cultivo se adaptou positivamente ao clima tropical/úmido do litoral da Bahia (Reis et al., 2017; Tan et al., 2022).

No bioma amazônico predominam as maiores áreas cultivadas para a cultura da palma, apresentando ótima adaptabilidade com o clima e solo no estado do Pará, esse estado representa 98% da produção nacional.

Dentre as oleaginosas é a que expressa maior importância mundial por se tratar de uma vegetação que floresce linearmente (perene), apresentando grande rendimento de óleo por hectare (Leite et al., 2022; MAPA, 2018).

Infere-se que essa cultura é uma fonte de origem vegetal importante para a produção de biodiesel, sendo a caracterização físico-química do óleo um fator importante para a qualidade de operação desse biocombustível. Portanto, deve apresentar baixa acidez, teor de ácidos graxos livres (AGL) inferior a 2%, distribuídos entre ácidos graxos saturados e insaturados (Dey et al., 2021; Jamshaid et al., 2022; Khan et al., 2021).

A caracterização do óleo é uma etapa importante para que possa ser destinado a fabricação de biodiesel, alimento e/ou cosméticos, uma vez que as propriedades físico-químicas, qualidade e estabilidade dos óleos têm influência direta com esses atributos presentes nesses óleos (Zhang et al., 2022).

Essas análises de caracterização dos óleos por sua vez requerem tempo, e grandes quantidades de resíduos e vidrarias, em contrapartida, a utilização de técnicas instrumentais, tornam-se uma alternativa, por serem rápidos e fazer uso mínimo de reagentes (Constantino et al., 2019; Zhao et al., 2022).

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo de palma, utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel, de diferentes cultivares de palmeiras empregando métodos físico-químicos tradicionais, cromatografia gasosa e ressonância nuclear magnética no domínio do tempo (TD-NMR).

O emprego do TD-NMR é uma alternativa aos métodos tradicionais de análise, considerando que este método analítico é rápido, exige pouco preparo de amostra reduzindo, assim, a geração de resíduos e, conseqüentemente, contribui para com o caráter da química verde (Armenta et al., 2019; FERREIRA, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar o óleo de palma provenientes de diferentes cultivares empregando métodos físico-químicos, cromatografia gasosa e ressonância nuclear magnética no domínio do tempo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar óleo de palma quanto suas propriedades físico-químicas de umidade, densidade, índice de acidez (IA), índice de peróxidos (IP), índice de saponificação (IS).
- Determinar o valor de (*deterioration of bleachability index* - DOBI) e carotenoides por espectroscopia UV-Vis.
- Determinar a composição em ácidos graxos e índice de iodo no óleo de palma usando cromatografia gasosa.
- Caracterizar óleos de palma empregando ressonância nuclear magnética no domínio do tempo (TD-NMR).
- Correlacionar aos dados de TD-NMR, as análises físico-químicas e perfil de ácidos graxos usando quimiometria.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PALMA

O dendê (*Elaeis guineensis Jacquin*) é considerado uma cultura tropical úmida e, dentre as condições edafoclimáticas que contribuem para com o excelente desenvolvimento desta, estão a precipitação e dispersão da chuva, luz solar, temperatura, umidade relativa e vento (Al-Sabaeei et al., 2022; Jaroenkietkajorn & Gheewala, 2021; MAPA, 2018).

A palmeira, (Figura 1), de onde se extrai a matéria prima que dá origem ao óleo de palma, pode atingir até 20 metros de altura e produzir por aproximadamente 30 anos cachos, com peso entre 10 e 30 kg contendo 1500 frutos/cacho, conferindo aproximadamente 4 toneladas de óleo por hectare (Da Silva et al., 2020; Durango-Giraldo et al., 2022).

Figura 1 - Palmeira



Fonte: Noël (2020).

Os frutos de palma são pequenos e duros, possuem polpa (mesocarpo) que envolve a semente (endocarpo), nascem negros e quando maduros, podem atingir colorações que permeiam da cor amarelo forte, ao vermelho rosado, a alaranjada (Figura 2) (Watkins, 2018).

Figura 2 - Óleo e frutos de palma (*Palm Oil*)



Fonte: AgroSaber (2019).

O Brasil ocupa a nona posição mundial como produtor de palma, sendo que em meados de 2019 a produção brasileira foi de 2,5 Mt de cachos de dendê, produzindo cerca de 300.000 t/ano-550.000 Mt de óleo de palma anualmente. Com relação a produção mundial, o Brasil é responsável por 7%, sendo a agropalma o maior produtor/exportador de óleo de palma, em 2020 foram produzidos 17.057 Mt de óleo (Córdoba et al., 2022; Garcia & Valério, 2017; Sarah Drost, 2021).

Esses dados motivam a utilização do óleo de palma na produção do biodiesel, por se tratar de uma fonte de energia renovável (Leite et al., 2022; Reis et al., 2017; Ribeiro et al., 2020).

3.2 Óleo de palma

A Indonésia e Malásia figuram como os maiores produtores mundiais de óleo de palma, dessa produção, juntos, registraram respectivamente 57,19% e 27,26%, sendo a produção global de óleo de palma é de cerca de 72,27 milhões de toneladas (Benezoli et al., 2021; Hamada et al., 2023; MacArthur et al., 2021; Rachmadona et al., 2022). Dado que o consumo total de óleo de palma é superior ao do óleo de soja (10,97 milhões de toneladas) (Durango-Giraldo et al., 2022).

O dendezeiro produz dois tipos de óleos extraídos, a começar do mesocarpo do fruto (polpa), contém em torno de 20-22% de óleo palma (*Palm Oil*) é líquido, abundante em insaturação (oleína), contém 1% dos compostos nutracêuticos/fitonutrientes como tocoferol, tocotrienol, carotenóide (precursor da vitamina A).

Enquanto o óleo extraído do endocarpo (semente) pode alcançar um teor de até 55% de óleo palmiste (*Palm Kernel Oil*) sendo este, uma fração dura e rica em saturação (estearina) (Reis et al., 2017; Sampaio et al., 2017). Ambos os óleos

possuem coloração que variam do vermelho-laranja intenso, devido ao elevado teor de carotenoides (500-700 mg kg⁻¹) (Garcia & Valério, 2017; Reis et al., 2017).

Esse óleo possui rendimentos que variam de (56 – 70%), também apresenta maior produtividade de óleo por área cultivada, por isso a produção dessa cultura é superior às demais culturas de óleos vegetais, como por exemplo, o óleo de soja (Durango-Giraldo et al., 2022; Gonzalez-Diaz et al., 2021). Entre as oleaginosas, como, soja (*Glycine max*), canola (*Brassica Napus L.*), girassol (*Helianthus Annuus L*) e algodão (*Gossypium Mustelinum*), o óleo de palma é o mais consumido, cerca de 73 milhões de toneladas em 2020 (Robins, 2021).

Juntamente com os dados acima, reitera-se que essa seja a espécie com eficiência produtiva para extração de triacilgliceróis a partir dos resíduos agroindustriais de excelente potencial à geração alternativa energética sendo o Brasil, precursor de fontes renováveis a partir de biomassas orgânicas para compor o biodiesel (Jin et al., 2021; MAPA, 2018; Murta et al., 2021; Saravana Sathiya Prabhahar et al., 2021).

As Tabelas 1 e 2, respectivamente, apresentam as características físico-químicas e a composição em ácidos graxos dos dois principais óleos extraídos da palma.

Tabela 1 - Características físico-químicas do óleo de palma (polpa) e palmiste (semente)

	Unidade	Óleo de palma	Óleo de palmiste
Densidade	kg L ⁻¹	0,931	0,926
Saponificação	mgKOH g ⁻¹	195	250
Valor de iodo	mg L ⁻¹	45,2	83,49
Valor acidez	mgKOH g ⁻¹	14,9	8,4
DOBI	-	2,30	-
Carotenoides	ppm	500–700	-
Umidade	%	0,39	-

Fonte: Ejeromedoghene (2021); Jin et al., (2021); MacArthur et al., (2021); Ojewumi et al., (2021); Sulihatimarsyila et al., (2020).

Tabela 2 - Composição percentual em ácidos graxos dos óleos de palma e palmiste (polpa e semente)

	Sigla	Óleo de palma	Óleo de palmiste
Ácido láurico	C12:0	0,45	47,53
Ácido mirístico	C14:0	1,12	15,21
Ácido palmítico	C16:0	38,84	7,84
Ácido esteárico	C18:0	4,25	1,90
Ácido araquídico	C20:0	0,04	0,10
Ácido palmitoleico	C16:1	4,25	1,90
Ácido oleico	C18:1	35,79	14,73
Ácido eicosanoico	C20:1	0,18	0,10
Ácido total %	AGM	40,22	16,73
Ácido linoleico	C18:2	14,77	2,14
Ácido α -linolénico	C18:3	0,22	0,10

Fonte: Gesteiro et al., (2018).

O óleo de palma obtido após extração, deverá ter a qualidade garantida através das análises convencionais, quanto aos índices de peróxido, de saponificação, de iodo, de acidez e umidade (Pinto et al., 2021).

Alterações nesses índices implicam em uma possível degradação do óleo, ocasionando liberação de ácidos graxos livres, e contribuem negativamente na qualidade desse óleo (MacArthur et al., 2021; Teh & Lau, 2021).

O óleo de palma desodorizado com elevado teor nutricional requer que o óleo bruto seja de qualidade superior, contendo maior valor de deterioração do índice de branqueamento (*deterioration of bleachability index* - DOBI), ou seja, um óleo com menor quantidade de carotenoides oxidados.

A fim de alcançar aspectos sensoriais desejáveis e requeridos pelo mercado consumidor os parâmetros citados devem ser atingidos, o que infere na remoção de impurezas, sabor brando, boa estabilidade oxidativa ao mesmo tempo, preservando vitaminas e antioxidantes naturais deste óleo (Ojewumi et al., 2021).

3.3 Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Palma

O produto proveniente do processamento químico de óleos vegetais e/ou animais dará origem a um combustível renovável formado por monoésteres de ácidos graxos não tóxicos e biodegradáveis, portanto, reduz emissão de gases poluentes (Ejeromedoghene, 2021; Hayyan et al., 2022).

O processo e elaboração do biodiesel incluem reações de transesterificação a partir de misturas de óleos vegetais/gorduras animais com um intermediário ativo (álcool e catalisador) onde, as moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos, reagem com o álcool formando ésteres (Hayyan et al., 2022; Rachmadona et al., 2022; Reis et al., 2017; C. T. Ribeiro et al., 2020).

O biodiesel pode ser obtido em rota metálica básica em razão molar álcool:óleo de 6:1 a 60 °C, por 60 min, relaciona-se também que essa conversão em ésteres deste óleo garante maior fluidez e características mais próximas dos combustíveis fósseis (Costa & de Oliveira, 2021; Pirouzfard et al., 2022; Saravana Sathiya Prabhakar et al., 2021).

O óleo de palma é uma cultura que possui uma considerável eficiência para a produção do biodiesel com custo de produção mais atrativo para a conversão do biodiesel, 2.806 (R\$/litro) (Al-Sabaei et al., 2022; Costa & de Oliveira, 2021; Murta et al., 2021).

Dos importantes parâmetros para a extração do óleo de palma que implica na qualidade do biodiesel, está a baixa acidez, proveniente de frutos frescos, quando em

ótimas condições de estocagem e transporte, apresentam lenta velocidade de hidrólise e oxidação.

Concomitante às características (físico-químicas – FQ), a composição em ácidos graxos é necessária para compor o padrão de identidade e qualidade do óleo extraído da palma (Machado et al., 2017; Souza et al., 2021).

A composição e a combinação da matéria prima em ácidos graxos contribuem com a estabilidade oxidativa, também os parâmetros como densidade, viscosidade, índice de cetano, o calor de combustão, estimam a qualidade do biodiesel como combustível.

Esses requisitos são exigidos pois contribuem para com as normas e padrões de qualidade reconhecidos no Brasil, através da (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP) (Castro & Barañano, 2019; Constantino et al., 2019; Correia et al., 2018; Costa & de Oliveira, 2021).

3.4 Ressonância Nuclear Magnética no domínio do tempo (TD-NMR)

As metodologias instrumentais possuem inúmeras aplicações inclusive na identificação de adulteração de alimentos, garantindo que o consumidor tenha acesso a produtos aptos para o consumo. Dentre os métodos mais utilizados, está a espectroscopia UV-Vis (Nobari Moghaddam et al., 2022).

A técnica UV-Vis é empregada na quantificação de espécies absorventes, tais como os precursores da vitamina A, responsáveis pela coloração do óleo de palma, os carotenoides que estão diretamente associados ao (índice de branqueamento - DOBI).

Sendo, a concentração do analito absorvido no solvente proporcional à quantidade de luz que este absorve, dados que implicam no princípio da lei Lambert-Beer (Esteki et al., 2018).

A radiação ao interagir com o analito pode ser absorvida, transmitida ou refletida, a absorção de energia de moléculas orgânicas na região do (NIR) é um método vantajoso e rápido de aplicação por não ser destrutivo/invasivo além de não ser necessária a utilização de reagentes, não produz resíduo e não há preparo prévio da amostra (Teixeira et al., 2021).

A espectroscopia no infravermelho médio (MIR) com transformada de Fourier (FT-IR), é também uma técnica rápida, que apresenta desempenho suficientemente

bom na autenticação de óleos vegetais, exigem o mínimo preparo das amostras na análise qualitativa de compostos orgânicos, dentre as vantagens para aplicação dos métodos está a rapidez, à capacidade de processamento de inúmeras amostras e oferecem alta confiabilidade dos resultados (Xing et al., 2019).

A ressonância nuclear magnética no domínio do tempo (TD-NMR), também conhecida como relaxometria, é a ferramenta que possibilita analisar a cadeia produtiva da matéria prima desde o campo até o mercado, possui alta frequência analítica direta com baixos custos de operação e, facilidade na aquisição dos sinais.

TD-NMR pode ser combinada com modelos multivariados para prever mais de um parâmetro com o objetivo de extrair o máximo de informações úteis, efetuando a correlação do sinal obtido com parâmetros físico-químicos (Campisi-Pinto et al., 2018; Colnago et al., 2021; FERREIRA, 2018; Moraes, 2021; Okur et al., 2022).

A aplicação desse fenômeno, foi demonstrado pela primeira vez em 1937 pelo físico austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi, que recebeu o Nobel em 1944 por seus trabalhos na área (Dieguez et al., 2017).

Para obter o sinal de NMR é necessário núcleos ativos, ou seja, esses núcleos devem exibir ressonância ao absorverem energia e realizarem transições de spin. Esses núcleos, por exemplo, o de NMR-H, é o mais utilizado porque possui número atômico ímpar, logo, tem momento magnético e um momento angular.

O NMR-H apresenta número quântico de spin diferente de zero e, são capazes de interagir com campos magnéticos, por possuírem momento de dipolo magnético que dará o sinal no equipamento (Crestana et al., 2017; FERREIRA, 2018).

Também é o mais utilizado porque esse elemento (H) é o mais abundante em amostras orgânicas, além de possuir elevada sensibilidade que dará o sinal mais alto no espectro.

Somente após os anos 70 a tecnologia começou a ganhar popularidade na área médica onde avançou muito rápido (Colnago & Andrade, 2017). Na área principalmente de óleos e gorduras, algumas técnicas são certificadas pela (Organização Internacional de Normalização - ISO) (ISO 8292-1, 2008).

O fenômeno da TD-NMR não necessita da transformada de Fourier porque utiliza ímãs permanentes de baixo campo ($B_0 < 1T$) e de baixa homogeneidade dando origem a frequências de NMR de prótons entre 40 e 80 MHz (Ates et al., 2021; Constantino et al., 2019; Resende et al., 2018).

Ao submeter um próton a uma sequência de pulsos de radiação eletromagnética (espectrômetro pulsado), na faixa de ondas de radiofrequência na direção vertical no (eixo z) do campo magnético estático (B_0) e de mesma frequência angular que o sistema, começam a mudar de direção ao campo magnético aplicado, o núcleo irá circular (precessionar) na direção oposta ao seu eixo.

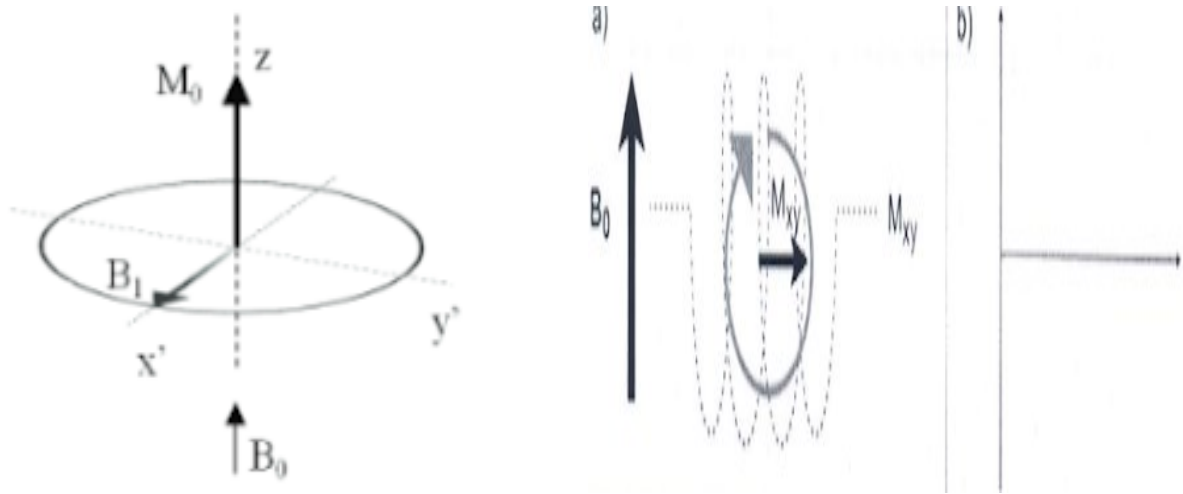
Os pulsos de (radiofrequência - Rf) que manipulam o momento magnético (μ) dos núcleos atômicos presentes na amostra, conseguem desviar o vetor de magnetização para o plano transversal ao absorver energia.

Ao fazerem alguns dos spins mudar a orientação dos elétrons na direção/alinhamento (ao campo magnético) para a direção oposta (ao campo magnético), após aplicação do campo magnético externo, também muda a fase dos prótons degenerados de modo que estejam agrupados, em dois estados desiguais de energia.

Dentre esses núcleos estão, H, C, P e F, esses irão precessionar, a uma frequência específica (Larmor), através de uma ressonância proporcional ao campo magnético oscilante (B_1) (Blümich & Singh, 2018; Colnago & Andrade, 2017; Crestana et al., 2017; Ozel & Oztop, 2021; Sun et al., 2019).

A sequência de pulsos eletromagnético do TD-NMR analisa a amplitude do sinal de decaimento livre da indução (*free induction decay* - FID) ou a recuperação do sinal na forma de eco em função do tempo, Eco-Spin (FID-Echo), em que o FID é originado após um pulso de radiofrequência a um ângulo de 90° e o eco é resultante da aplicação de um pulso de radiofrequência no ângulo de 180° seguido de mais um pulso de 90° (Crestana et al., 2017; Resende et al., 2018).

Figura 3 - Fenômeno de NMR onde há a rotação de frequência angular no plano Mxy na bobina de recepção (a) sinal induzido (FID) (b) na presença de um campo magnético externo (B_0). O campo magnético oscilante (B_1) é aplicado perpendicularmente a (B_0) para excitar



Fonte: Colnago & Andrade (2017); Flores et al., (2017).

A relaxometria implica em medições de tempos de relaxação dos prótons excitados após aplicação de diferentes sequências de pulso, como tempo de relaxação longitudinal (spin-rede ou T_1), relacionado ao retorno dos spins ao equilíbrio térmico estando este, paralelo ao (eixo z), causada pelos prótons restantes em baixo nível de energia.

E mede também o tempo de relaxação transversal (spin-spin ou T_2), que está perpendicular ao eixo, associado ao desaparecimento do sinal no (plano $x'y'$) estando atribuído às interações diretas entre os momentos magnéticos individuais dos spins em uma amostra. Ambos os tempos se referem a mudanças físico-químicas nos sistemas alimentares (Campisi-Pinto et al., 2018; Colnago & Andrade, 2017; Moraes et al., 2019; Okur et al., 2022; Resende et al., 2018).

O (decaimento de indução livre - sinal eco - FID-ECO), a (inversão de recuperação – IR), são utilizados na ressonância magnética em diferentes formas para manipular a magnetização dos núcleos das amostras, e assim, obter diferentes respostas que contribuem com diferentes características intrínsecas ao alimento.

Sendo a sequência de pulso IR a mais utilizada para medir (T_1), que faz uso de um pulso de 180° , para inverter a magnetização, seguido de um tempo e um pulso de 90° que irá medir a intensidade do FID (Resende et al., 2018).

Através das diferentes sequências de pulsos de radiofrequências como as que já foram citados anteriormente, têm-se, as que são baseadas na sequência de pulsos

(Carr-Purcell-Meiboom-Gill - CPMG) que produz um decaimento exponencial ou multiexponencial, governado pela diferença entre os tempos de decaimento de relaxação transversal, perpendicular ao eixo (T_2), equivalente aos vários componentes da amostra (Guo et al., 2019; Resende et al., 2018).

A TD-NMR Investiga a adulteração de alimentos, teor de gordura, excesso de água na composição das amostras, sólidos solúveis totais etc., via mudança nos picos em (tempo de relaxação transversal ou tempo de relaxação spin-spin - T_2) e curvas de distribuição (Crestana et al., 2017; FERREIRA, 2018; Kirtil et al., 2017).

O desenvolvimento de sistemas compactos para uso em bancadas nos laboratórios permitiu que tal tecnologia fosse aderida pela indústria e, portanto, continuamente tem-se desenvolvido novas aplicações no que tange o controle da qualidade dos alimentos (Blümich, 2019; Colnago et al., 2021; FERREIRA, 2018; Moraes et al., 2019).

A combinação de dados e ferramentas espectrais citadas acima, contribuem para a melhor resolução e, concomitante redução na contaminação ambiental (resíduos tóxicos), uma vez que a aplicação de métodos laboriosos, necessitam de um volume excedente de reagentes e vidrarias (Zhao et al., 2022).

Consequentemente, geram mais resíduos, mas, em contrapartida, os métodos de espectroscopia, combinados a quimiometria, são alternativas rápidas, que necessitam da mínima preparação amostral, e, principalmente, reduz o descarte de resíduos tóxicos, fazendo referência aos princípios da química verde (Armenta et al., 2019; Pallone et al., 2018).

Este trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química de parâmetros de qualidade de óleos vegetais de palma provenientes de diferentes cultivares híbridos. Além disso, será feita a análise das amostras por cromatografia gasosa e TD-NMR.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Um total de nove amostras de óleo de palma foram fornecidas pela empresa Fine Instrument Technology, localizadas em São Carlos – SP, em março/2020. As amostras armazenadas em frascos de polietileno (Figura 3) permaneceram acondicionadas a -18°C até a realização das análises. Antes das análises essas amostras foram aquecidas, em banho maria, modelo, WEA (837-2) a 35°C até a completa fusão do óleo em seguida, filtradas através de papel qualitativo, marca (QUANTY).

Figura 4 - amostras de óleo de palma



Fonte: Autoria própria (2022).

4.1 Características Físico-Químicas

4.1.1 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez (IA) foi determinado em triplicata por titulação com solução padrão de hidróxido de potássio (DINÂMICA) $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$. A quantidade de ácidos graxos livres, calculada conforme Equação 1, é expressa em porcentagem de ácido palmítico (Lutz, 2008).

$$IA \text{ (acidez em ácido palmítico)} = \frac{V \times F_c \times M \times 25,6}{m} \quad (1)$$

Onde:

V = volume gasto da solução de NaOH (mL);

F_c = Fator de correção da solução de NaOH;

m = massa da amostra (g);

M = concentração da solução de NaOH (mol. L^{-1}).

4.1.2 Índice de Peróxido (IP)

O índice de peróxido (IP) foi determinado através da titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio (ALPHATEC) 0,01 mol. L⁻¹, a concentração calculada de acordo com a Equação 2 é expressa em meq de O₂.kg⁻¹, (Lutz, 2008). Também foi realizado um teste em branco. O (IP) foi expresso em equivalente de peróxido por g de amostra.

$$IP \text{ (meq O}_2\text{/kg)} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{m} \quad (2)$$

Onde:

A = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra;

B = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;

N = concentração normal da solução de tiosulfato de sódio (eq. L⁻¹);

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa (g) da amostra.

4.1.3 Índice de Saponificação (IS)

Na saponificação ocorre a hidrólise dos lipídios simples (triglicerídeos) a partir de aproximadamente 4,0 g de amostra, pesada em balança analítica, modelo (SHIMADZU UW620H) homogeneizada em 50,0 mL de solução alcoólica (4 %) (etanol:éter) (APPLICHEM PANREAC ITW COMPANIES/QHEMIS) via condensação, com auxílio de um banho, ultratermostático, modelo (CIENLAB) e uma chapa aquecedora, modelo (PRODICIL) durante 1 h.

A análise deu seguimento com o resfriamento da amostra para prosseguir com a neutralização dos ácidos graxos livres via titulação com solução de ácido clorídrico (ALPHATEC) (HCl 0,5 mol. L⁻¹) e fenolftaleína (ALPHATEC). O sal resultante apresenta propriedade de sabão e o resultado expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio (ALPHATEC) necessários para saponificar um grama de amostra, Equação 3, (Lutz, 2008). O (IS) foi expresso em (mg KOH g⁻¹).

$$I_s = \frac{28,06 \times f \times (B - A)}{P} \quad (3)$$

Onde:

A = volume gasto na titulação da amostra;

B = volume gasto na titulação do branco;

f = fator da solução de HCl 0,5 mol. L⁻¹;

P = massa da amostra.

4.1.4 Determinação da Densidade

As amostras foram medidas a temperatura ambiente de 23 °C. Para obter a densidade dos óleos de palma foi necessário pesar em balança um volume de 2 mL de óleo, de acordo com a Equação 4.

$$d = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Onde:

d = densidade (g.cm⁻³);

m = massa da amostra (g);

V = volume (mL).

4.1.5 Umidade

A determinação da umidade e matéria volátil é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras (Vieira et al., 2017a). A análise foi determinada por gravimetria ao pesar 2,0 g da amostra do óleo em cápsula de porcelana, e submeter a amostra ao aquecimento direto em estufa, modelo (DIGITAL TIMER STERILIFER), a 105 °C por 3 h, resfriar os cadinhos a temperatura ambiente, pesar e repetir a operação até atingir massa constante, (Lutz, 2008). O teor de umidade resultante é expresso em porcentagem.

4.1.6 Conteúdo de carotenoides

O teor de carotenoides, expresso como β -caroteno (mg.kg^{-1}), de acordo com a Equação 5, foi determinado ao pesar 10 mg do óleo e diluídas em 10 mL de hexano (P.A/ACS DINÂMICA) para realizar a leitura das amostras homogeneizadas na absorvância de 446 nm em um espectrômetro UV-VIS, portátil de fibra óptica, (USB-650), Porim (1995 apud (Ali et al., 2014).

$$\text{carotenoides} \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \frac{383 \times A \times v}{m \times 100} \quad (5)$$

Onde:

A = absorvância 446 (nm);

V = volume do solvente (mL);

m = massa da amostra (mg).

4.1.7 DOBI (deterioration of bleachability Index) – Deterioração do Índice de Branqueamento

A determinação dos produtos de decomposição primária e secundária do óleo foi realizada após leitura em espectrômetro UV-VIS, portátil de fibra óptica, (USB-650), cuja razão das absorvâncias está entre os comprimentos de onda de 268 e 446 nm.

A análise inicia após pesar em média 10 mg do óleo completamente homogeneizado e diluído em 10 mL de hexano (P.A/ACS DINÂMICA) no balão com tampa. Retiraram-se alíquotas suficientes para serem inseridas na cubeta e efetuar a leitura no espectro. O valor do DOBI foi obtido através da Equação (6) (De Leonardis et al., 2016).

$$DOBI = \frac{ABS(446)}{ABS(268)} \quad (6)$$

4.2 Análise Cromatográfica

4.2.1 Reagente esterificante

O preparo do reagente esterificante ocorreu num balão de fundo chato em 240,0 mL de metanol e 8 g de cloreto de amônio e, posteriormente, agitação. Nesta mesma solução foram acrescentados 8,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Sanchez et al., 2019).

Essa etapa finalizou após deixar a solução sob aquecimento e refluxo por 1 h, seguido do resfriamento e armazenamento em frasco âmbar.

4.2.2 Esterificação da amostra

As amostras de óleo foram submetidas à reação de transesterificação ácida, como padrão interno foi utilizado o tricosanoato de metila C_{23:0} (Sigma-Aldrich) com uma solução de 0,50 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (DINÂMICA) em metanol (SIGMA-ALDARICH) (Sanchez et al., 2019).

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (fatty acid methyl esters - FAME), foram preparados em tubos de ensaio, ao utilizar uma micropipeta para inserir 500 µL do padrão interno, para cada amostra, quatro repetições foram realizadas.

Em seguida, 2 mL de solvente (isooctano/VETEC QUIMICA FINA) foi evaporado com o fluxo de nitrogênio até o tubo de ensaio ficar translúcido, sinalizando apenas a presença do padrão interno.

Uma alíquota de 20 mg de amostra do óleo de palma, foi pesada nesse tubo evaporado com o solvente, sob agitação, aquecimento e resfriamento constante após cada uma das etapas seguintes: adição de 4,0 mL de solução de hidróxido de sódio (DINÂMICA) em metanol (SIGMA ALDARICH) a 0,50 mol L⁻¹, 5,0 mL de reagente esterificante e, 1,5 mL de solução saturada de cloreto de sódio (ALPHATEC).

Ao final os tubos foram armazenados sob refrigeração para que após 24 h, desse segmento com a separação das fases.

A fase orgânica composta de (FAME) foi injetada para o tubo próprio para análise em cromatógrafo a gás.

Por meio da comparação dos tempos de retenção com padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos, foi realizada a identificação dos (FAME).

4.2.3 Condições cromatográficas

As análises se deram no cromatógrafo a gás (CG), (Shimadzu GC-2010 Plus AF Shimadzu Co., Kyoto, Japão), em que os parâmetros de análises foram: CG equipado de uma coluna capilar BPX-70 (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μ m espessura do filme, SGE Palo Alto, CA, USA), com fase (70 % Cianopropil polisilfenil-siloxano melhorada para FAME), tipo de injeção, split (fluxo split ajustado na razão de 1:50), a uma temperatura de (230,0 °C) e a do detector de ionização por chama (FID) de (240,0 °C).

A análise no CG iniciou ao carregar os tubos vials para o injetor automático dos septos que com o auxílio de uma seringa, a injeção da amostra previamente preparada foi ajustada para um volume 10 μ L.

Uma rampa de temperatura para a coluna foi programada para subir da seguinte forma: temperatura inicial de 160,0 °C e mantida por 2,0 min, então houve o aumento de 2,0 °C.min⁻¹ até 170,0 °C, mantida por uma taxa de 2,0 min, na sequência aumentou 4,0 °C.min⁻¹ até 180,0 °C durante 4,0 min, finalizando com o aumento de 10,0 °C.min⁻¹ até 235,0 °C, esta temperatura foi mantida por 9,0 min.

O hidrogênio foi utilizado como gás de transporte, com fluxo de 1,24 mL.min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm.s⁻¹ e o nitrogênio foi o gás auxiliar a 30,0 mL.min⁻¹. A chama do FID foi produzida com hidrogênio com vazão 30,0 mL.min⁻¹ e ar sintético 300,0 mL.min⁻¹, os gases utilizados possuem alto grau de pureza. As análises foram realizadas em quadruplicatas.

4.2.4 Quantificação dos Ácidos Graxos

A quantificação dos ácidos graxos (AG) foi expressa em (mg.g⁻¹) de óleo de acordo com a Equação 7, (Visentainer, 2012). Os fatores de correção teóricos F_{CT} servem para expor a resposta diferencial do FID, e os fatores de conversão do FAME para ácidos graxos F_{CEA} .

$$M_x = \frac{M_p \times A_x \times F_{ct}}{M_a \times A_{px} \times F_{cea}} \quad (7)$$

Onde:

M_x = massa do ácido graxo X em mg.g^{-1} de óleo;

M_p = massa do padrão interno ($C_{23:0}$) em mg;

A_x = área do FAME X;

M_a = fator de correção teórico;

M_a = massa da amostra (óleo) em gramas (g);

A_p = área do padrão interno ($C_{23:0}$);

F_{CEA} = fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

4.2.5 Índice de Iodo (IV)

O índice de iodo foi determinado a partir da composição em ácidos graxos insaturados obtidos por cromatografia gasosa utilizando a metodologia AOCS Cd 1c-85 (AOCS 2012b) e calculado conforme a Equação 8. O índice de iodo resulta na quantidade de iodo (g) a cada 100 g de óleo ($\text{g I}_2/100 \text{ g óleo}$).

$$IV = (\% C16:1 \times 0,9976) + (\% C18:1) \times 0,8986 + (\% C18:2 \times 1,8100) \\ + (\% C18:3 \times 2,7350) + (\% C20:1 \times 0,8175) \\ + (\% C22:1 \times 0,7497) \quad (8)$$

4.3 Caracterização do óleo de palma por Ressonância Nuclear Magnética

Realizaram-se as análises no equipamento Specfit HR50 com uma sonda de 40 mm. As nove amostras dos óleos foram fundidas, homogeneizadas e colocadas na sonda, aproximadamente 4 mL de amostra em cada tubo.

Em seguida as amostras ficaram em estabilização térmica a 40 °C por 1 h no banho seco, modelo PDB06 da LAIX antes das medidas feitas à temperatura de 40 °C, que é a temperatura de estabilização do equipamento.

Foram coletados sinais com as sequências de CPMG e IR, que dão, respectivamente, as informações de intensidade, relaxação transversal (T_2) e relaxação longitudinal (T_1) do sinal de RMN que por conseguinte serão correlacionadas com os resultados das análises de referência.

Foi realizada a curva de sólidos, para isso, as amostras foram preparadas e medidas de acordo com o protocolo de medida de SFC (*solid fat content*) da (ISO, 2008). Essa etapa envolve a aplicação de várias temperaturas diferentes no equipamento HRC27, com a utilização do software SPECFIT de medida de SFC utilizando a sequência FID, ou seja, faz a análise do sinal e retorna com o valor de SFC da amostra.

Para isso, foi utilizado um banho seco da empresa LAIX (PDB-06). As amostras foram colocadas à temperatura de 70 °C por 30 min para derretimento, depois deslocaram-se à temperatura de 0 °C por 60 min para cristalização. Em seguida, foram colocadas as temperaturas de medidas por 30 min. Para essas análises, as amostras são medidas nas temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C.

A calibração do equipamento foi realizada com as amostras padrões, (Tarmizi et al., 2008). E, a estabilização térmica das amostras é efetuada usando o banho seco da empresa LAIX (PDB-06).

4.4 Tratamento dos dados

Os dados físico-químicos e de cromatografia foram comparados através de ANOVA e teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança. Também foi realizada a análise de componentes principais (PCA) para explorar as relações de similaridade das amostras.

O decaimento de indução livre (FID) de cada amostra obtido nas sequências CPMG e IR foi ajustado ao modelo bi-exponencial usando o método dos mínimos quadrados não lineares através do algoritmo de Levenberg Marquardt.

Para eliminar o ruído instrumental existente no início do sinal do FID, foi utilizado o método dos resíduos mínimos absolutos (LAR) para garantir um ajuste mais robusto (Moraes, 2021).

O modelo ajustado ao FID da sequência CPMG resultou nos coeficientes de amplitude do grupo de spins (A_1 e A_2) e nas taxas de relaxação transversal curta e longa (T_2^1 e T_2^2), Equação 9.

$$s(t) = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{T_2^1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{T_2^2}\right) \quad (9)$$

Para a sequência IR o modelo bi-exponencial também foi aplicado, Equação 10, com a diferença na obtenção das taxas de relaxação longitudinal (T_1^1 e T_1^2).

$$s(t) = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{T_1^1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{T_1^2}\right) \quad (10)$$

Todas as etapas de tratamento de dados foram realizadas no software MATLAB R2022b.

5 RESULTADOS

5.1 Análises Físico-Químicas

Os resultados das análises físico-químicas dos óleos de palma estão expressos na Tabela 3. Em relação a teor de umidade os valores variaram entre 0,05 (P9) e 0,59 % (P3). O percentual da umidade de 0,03 %, próximo ao encontrado em P9 (0,05 %) e sem diferença significativa entre P1, P2, P4, P6 e P8, foi encontrado nos estudos de (Vieira et al., 2017).

A Codex estabelece o nível máximo da matéria volátil a 105 °C de 0,2 % (Fao, 1999). E, o valor da umidade nos estudos que analisaram óleo de palma não refinado foi de 0,4 % (Ojewumi et al., 2021). Neste contexto as amostras P3 e P5, apresentaram respectivamente 0,59 % e 0,43 %, estando inadequadas para a obtenção tradicional de biodiesel (Vieira et al., 2017). Que, envolve a reação de transesterificação na presença do triglicerídeo de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador em condições controladas (Ejeromedoghene, 2021).

O maior valor da densidade foi 0,93 (g.cm⁻³) na (amostra P5), mas sem diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras P2, P4, P8 e P9, todos os valores encontrados estiveram abaixo da densidade de 0,9644 (g.cm⁻³) expressos por (Oliveira et al., 2011). Entretanto, os valores citados são semelhantes a densidade 0,931 (g.cm⁻³) no óleo de palma (Jin et al., 2021).

O menor valor do (IA) 0,4 mgKOH.g⁻¹ foi encontrado em P7 e P8, semelhante aos citados em (Vieira et al., 2017). O maior foi 0,70 mgKOHg⁻¹ na (amostra P1). Nenhuma amostra atingiu o valor limite de 10,00 mgKOHg⁻¹, demonstrando o bom estado de conservação dos óleos de palma (ANVISA, 2005). O índice de acidez determina o teor de ácidos graxos livres, avaliando a rancidez hidrolítica da molécula do triacilglicerol provocada na presença da enzima lipase e umidade. A presença de luz, oxigênio e aquecimento aceleram a decomposição do triacilglicerol. O teor de (ácidos graxos livres-AGL) é um dos indicadores na deterioração do óleo de palma, quando há elevada quantidade de (AGL) presente no óleo, há redução de seus benefícios devido ao ranço oxidativo (Teh & Lau, 2021).

O índice de peróxido é um indicativo da fase inicial do processo de oxidação, sendo amplamente utilizado no controle de qualidade de óleos e gorduras. No entanto,

os peróxidos são compostos instáveis dando origem aos compostos secundários de oxidação.

Dentre as amostras analisadas, os valores de (IP) variaram entre 0,70 (meqO₂.kg⁻¹) na amostra (P8) a 13,47 (meqO₂.kg⁻¹) na amostra (P6). Os resultados estão de acordo com estabelecido pela legislação, 10 (meqO₂.kg⁻¹) (ANVISA, 2005). Os resultados também estão de acordo com a literatura, como 2,10 ± 0,04 (meqO₂.kg⁻¹) (Ahmad et al., 2021). E, também, 7,84 ± 0,07 e 1,50 ± 0,50 (meqO₂.kg⁻¹) (Chaijan & Panpipat, 2021).

Tabela 3 - Características físico-químicas de gordura de palma

Amostras	Umidade (%)	Densidade (g.cm ⁻³)	Índice de acidez (mgKOH.g ⁻¹)	Índice de peróxido (meqO ₂ .kg ⁻¹)	Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	DOBI (446 - 269nm)	Carotenoides (446nm) (mgkg ⁻¹)
P1	0,08 ^{a,b} ± 0,01	0,82 ^a ± 0,01	0,70 ^c ± 0,01	2,10 ^b ± 0,32	198,47 ^a ± 10,58	2,55 ^a ± 0,16	1098,83 ^c ± 38,33
P2	0,06 ^a ± 0,05	0,91 ^b ± 0,01	0,54 ^b ± 0,02	2,05 ^b ± 0,40	184,85 ^a ± 3,92	8,01 ^b ± 2,37	544,97 ^a ± 14,13
P3	0,59 ^c ± 0,05	0,85 ^a ± 0,04	0,56 ^b ± 0,01	4,88 ^d ± 0,01	200,51 ^a ± 50,38	2,32 ^a ± 0,21	820,87 ^b ± 7,38
P4	0,11 ^{a,b} ± 0,05	0,88 ^{a,b} ± 0,02	0,59 ^b ± 0,04	1,93 ^b ± 0,08	166,19 ^a ± 1,76	4,15 ^a ± 0,16	1141,27 ^c ± 10,93
P5	0,43 ^{b,c} ± 0,07	0,93 ^b ± 0,01	0,69 ^c ± 0,03	3,26 ^c ± 0,16	177,60 ^a ± 23,57	3,20 ^a ± 0,11	1474,80 ^{d,e} ± 28,90
P6	0,18 ^{a,b} ± 0,02	0,84 ^a ± 0,01	0,56 ^b ± 0,01	13,47 ^e ± 0,44	174,54 ^a ± 17,83	3,18 ^a ± 0,06	2364,86 ^f ± 17,86
P7	0,27 ^{a,b,c} ± 0,10	0,83 ^a ± 0,01	0,42 ^a ± 0,01	5,26 ^d ± 0,27	183,54 ^a ± 5,19	2,65 ^a ± 0,07	1422,84 ^d ± 34,02
P8	0,33 ^{a,b,c} ± 0,22	0,87 ^{a,b} ± 0,01	0,42 ^a ± 0,01	0,70 ^a ± 0,05	174,31 ^a ± 2,51	2,50 ^a ± 0,34	1433,48 ^d ± 3,92
P9	0,05 ^a ± 0,01	0,87 ^{a,b} ± 0,01	0,56 ^b ± 0,01	4,36 ^d ± 0,08	177,02 ^a ± 1,89	3,63 ^a ± 0,19	1557,06 ^e ± 6,17

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. Fonte: Autoria própria (2022).

Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores do índice de saponificação (IS) nas amostras, variando entre 166,19 e 200,51 (mgKOH.g^{-1}), para os óleos da (amostra P4) e (amostra P3), respectivamente, estando de acordo com a legislação (190-209 mgKOH.g^{-1}), dessa forma, implica-se salientar que os resultados encontrados estão abaixo de 284 (mgKOH.g^{-1}) (Vieira et al., 2017). E, estão próximos aos resultados previstos na oleína de palma vermelha 211 (mgKOH.g^{-1}) e no óleo de palmiste 248 (mgKOH.g^{-1}), podendo esses serem destinados, respectivamente, a fabricação de sabonete líquido e sólido (Nainggolan & Sinaga, 2021).

Apenas a amostra P2 apresentou diferença significativa ($P < 0,05$) no valor de DOBI (8,01) em relação às demais amostras, que variaram entre 2,32 (P3) e 4,15 (P4). Na literatura foram detectados valores semelhantes, como 2,30, no óleo de palma bruto (Sulihatimarsyila et al., 2020). Nos óleos de palma nativo e híbrido, os valores achados foram 3,40 e 4,90 (Ribeiro et al., 2018). Já nos óleos de palma de diferentes cultivos os valores vistos foram 3,40 e 4,90 (Santiago et al., 2021).

Os carotenoides e a deterioração do índice de branqueamento (DOBI) são fatores importantes para indicar a qualidade do óleo de palma estando estas duas propriedades interligadas, visto que o branqueamento atua na remoção de pigmentos, traços de metais, impurezas entre outros (Nokkaew, 2019).

É por isso que quando o óleo apresenta baixo valor de DOBI (< 2), indica que o processo de refino deste será de difícil realização, e o óleo de ótima qualidade apresenta valor de DOBI (2,3 e 3) (Sulihatimarsyila et al., 2020).

A legislação estabelece que o conteúdo dos carotenoides em óleo de palma deverá variar de 500-2000 (mg.kg^{-1}), com isso, apenas a (amostra P6) com 2364,86 (mg.kg^{-1}) está acima do indicado.

Entretanto, esse resultado está mais próximo do óleo de palma recuperado de fibra prensada com valores de carotenoides entre 1790 e 2539 (mg.kg^{-1}) e, em óleo de palma bruto o teor de carotenoides presentes estão entre 500 e 700 (mg.kg^{-1}), o resultado da (amostra P2) $544,97 \pm 14,13$ (mg.kg^{-1}) e (amostra P3) $820,87 \pm 7,38$ (mg.kg^{-1}) estão próximos aos valores mencionados (Gonzalez-Diaz et al., 2021).

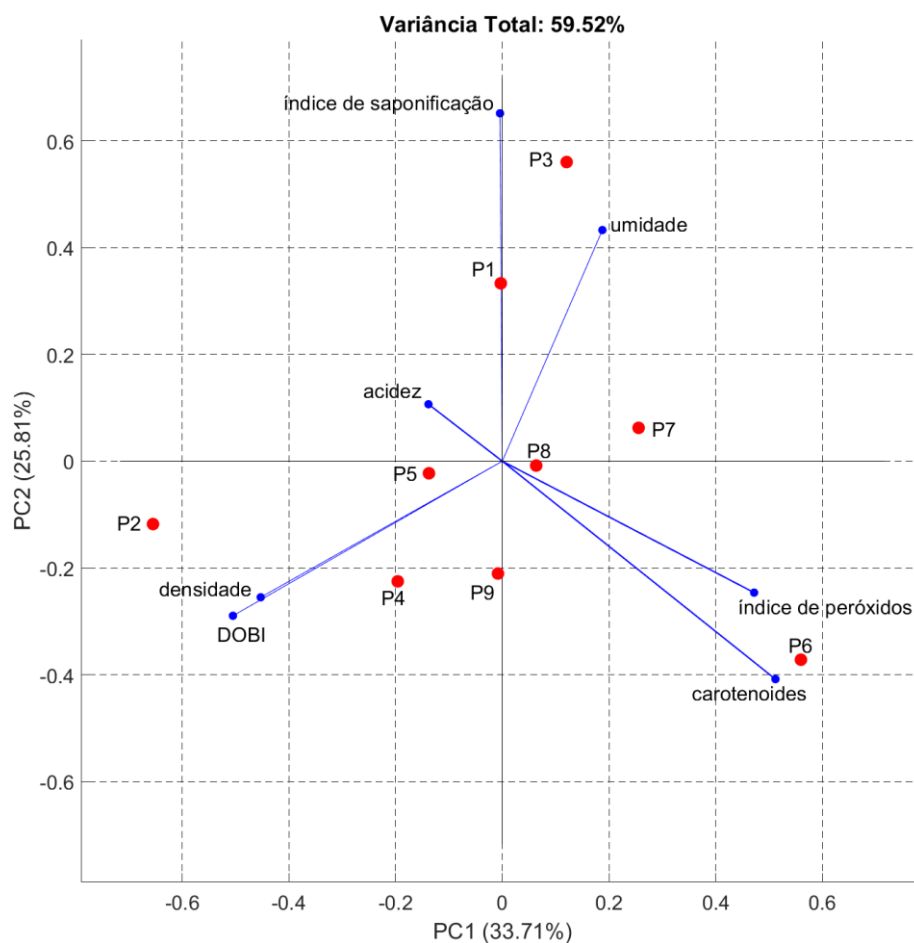
O teor de carotenoides em óleo de palma híbrido 1857 (mg.kg^{-1}) e óleo de palma nativo 988 (mg.kg^{-1}), estão próximos ao da (amostra P9) $1557,06 \pm 6,17$ (mg.kg^{-1}) e da (amostra P3) $820,87 \pm 7,38$ mg.kg^{-1} (Ribeiro et al., 2018).

O biplot, gráfico de escores e loadings, para a PCA dos dados físico-químicos autoescalados está representado na Figura 4. As duas primeiras componentes

principais (PC) acumularam 59,52 % da variância dos dados, sendo 33,71 % na PC1 e 25,81 % na PC2.

A amostra P6 (quadrante positivo de PC1 e negativo de PC2) apresenta um comportamento diferente das demais devido aos valores de índice de peróxido e carotenoides. Conforme já comentado, essa amostra apresentou valores acima do indicado pela legislação para essas duas análises.

Figura 5 - Biplot para a PCA dos parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras de óleo de palma



Fonte: Autoria própria (2022).

A amostra P3 (quadrante positivo de PC1 e PC2) destaca-se pelos valores de umidade e índice de saponificação. As amostras P7 e P8 estão próximas da origem dos eixos da PC1 e PC2 indicando um comportamento médio em relação aos parâmetros analisados. As demais amostras P2, P4, P5 e P9 estão agrupadas no

quadrante negativo de PC1 e PC2, devido aos valores mais elevados de densidade e DOBI.

5.1.2 Conteúdo de Ácidos Graxos por Cromatografia Gasosa (CG)

Na Tabela 4 encontram-se os ácidos graxos (AG) identificados e os valores das concentrações (mg.g^{-1}) nos óleos de palma. Os ácidos palmíticos ($\text{C}_{16:0}$), oleico ($\text{C}_{18:1n-9}$) e linoleico ($\text{C}_{18:2n-6}$) apresentaram as maiores concentrações, respectivamente, dentre os saturados, monoinsaturados e os poliinsaturados, esse mesmo resultado foi reportado por (Da Silva et al., 2020). O somatório entre das quantidades de ($\text{C}_{16:0}$) e ($\text{C}_{18:1n-9}$) em óleos de palma deve ser de aproximadamente 80 %, sendo o ácido oleico o mais suscetível ao processo de oxidação do que o ácido palmítico (Sun et al., 2019).

Os menores somatórios encontrados neste estudo ficaram para os ácidos graxos poliinsaturados (AGPI), sendo o menor e o maior valor 85,64 - 141,26 (mg.g^{-1}), nas amostras P4 e P6, respectivamente. Os ácidos linoleico e alfa-linolênico, identificados nas amostras, são essenciais para o crescimento e desenvolvimento humano e, ainda, preventivo contra doenças cardiovasculares (Kamatou & Viljoen, 2017).

A oleína de palma vermelha é um dos derivados do óleo de palma que contém alta composição de ácidos graxos insaturados, como oleico ($\text{C}_{18:1}$) e linoleico ($\text{C}_{18:2}$), enquanto o óleo de palmiste contém mais ácidos graxos saturados de ácido láurico (C_{12}) (Nainggolan & Sinaga, 2021).

A (amostra P3) seguido da (amostra P2), foram os óleos que apresentaram o maior somatório de ácidos graxos saturados (AGS) e, a presença de cadeias saturadas em óleos vegetais destinados à produção do biodiesel é responsável pela alta viscosidade o que acarreta problemas de entupimento de bicos e combustão incompleta do combustível (Murta et al., 2021).

Tabela 4 - Concentração de ácidos graxos (mg/g) na gordura de palma

AG	Amostras								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
14:0	4,81±0,58 ^c	8,57±0,35 ^e	8,98±0,47 ^e	4,72±0,18 ^c	4,24±0,20 ^{bc}	3,33±0,15 ^{ab}	7,31±1,11 ^d	6,28±0,60 ^d	3,04±0,13 ^a
16:0	337,24±25,92 ^{ab}	438,92 ±22,07 ^c	450,02±18,77 ^c	354,76±12,81 ^b	347,83±13,65 ^b	283,74±5,23 ^a	424,08±63,42 ^c	329,40±29,17 ^{ab}	284,45±5,82 ^a
18:0	39,63 ±1,98 ^{cd}	42,93±2,41 ^d	44,02±1,31 ^{de}	35,98±1,25 ^c	26,44±1,18 ^b	17,14±0,66 ^a	50,70±7,42 ^e	33,82±3,03 ^c	27,02±0,49 ^b
20:0	2,76±0,21 ^b	3,01±0,16 ^b	2,69±0,07 ^b	2,76±0,16 ^b	2,70±0,12 ^b	1,41±0,04 ^a	3,83±0,53 ^c	2,66±0,27 ^b	2,55±0,05 ^b
16:1n9c	nd	1,34±0,15 ^a	nd	nd	2,93±0,11 ^d	5,40±0,10 ^e	nd	1,65±0,71 ^b	2,14±0,04 ^c
18:1n9c	473,67±32,38 ^{bc}	360,30±18,14 ^a	329,24±12,88 ^a	450,46±17,15 ^b	533,96±22,52 ^{cd}	519,01±6,24 ^{cd}	334,69±49,68 ^a	501,55±44,63 ^{bcd}	545,13±13,68 ^d
20:1n-9	nd	1,09±0,14 ^a	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	1,29±0,21 ^a
18:2n6c	112,44±10,03 ^d	110,56±5,04 ^{cd}	111,92±5,51 ^d	83,12±3,34 ^a	88,18±3,24 ^{ab}	136,05±2,37 ^e	93,24±14,61 ^{abc}	107,10±9,30 ^{cd}	102,56±2,05 ^{bcd}
18:3n3c	2,99±0,29 ^{bcd}	2,41±0,11 ^a	2,28±0,16 ^a	2,52±0,16 ^{ab}	3,12±0,14 ^d	5,22±0,18 ^e	2,56±0,41 ^{abc}	2,58±0,20 ^{abc}	3,03±0,10 ^{cd}
ΣAGS	384,43±28,47 ^{bc}	493,43±24,98 ^d	505,72±20,47 ^d	398,21±14,15 ^c	381,19±15,13 ^{bc}	305,62±5,95 ^a	485,92±72,46 ^d	372,15±33,06 ^{abc}	317,05±6,46 ^{ab}
ΣAGMI	473,67±32,38 ^{bc}	362,73±18,25 ^a	329,24±12,88 ^a	450,46±17,15 ^b	536,88±22,64 ^{cd}	524,41±6,34 ^{cd}	334,69±49,68 ^a	503,20±44,80 ^{bcd}	548,55±13,88 ^d
ΣAGPI	115,43±10,31 ^d	112,97±5,15 ^{cd}	114,20±5,63 ^d	85,64±3,48 ^a	91,30±3,39 ^{ab}	141,26±2,44 ^e	95,80±15,02 ^{abc}	109,68±9,49 ^{cd}	105,59±2,12 ^{bcd}
IV	66,14±0,25 ^f	55,74±0,09 ^c	53,96±0,17 ^b	60,83±0,10 ^d	65,13±0,03 ^e	76,09±0,12 ⁱ	52,72±0,14 ^a	67,00±0,02 ^g	71,35±0,14 ^h

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (p<0,05) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. AG: Ácido graxo; AGS: Ácido Graxo Saturado; AGMI: Ácido Graxo Monoinsaturado; AGPI: Ácido Graxo Poliinsaturados. nd: não detectado. Fonte: Autoria própria (2022).

Em contrapartida, a utilização deste na área alimentícia, por exemplo, em fritura, é menos propenso à oxidação e deterioração, dessa forma, pode prolongar a vida útil do óleo (Zhao et al., 2022).

O valor de iodo (IV) indica o grau de insaturação do óleo. Todas as amostras analisadas exprimiram valor de (IV) acima de 40, por isso, infere-se que estes óleos estão aptos a serem usados em um motor diesel (Murta et al., 2021). Nos estudos com matérias primas para produção de biodiesel, diz que o valor adequado do (IV) é menor que 120 $\text{gI}_2/100\text{g}$ (Hundie et al., 2022).

O maior valor de (IV) foi observado na (amostra P6) de $76,09 \pm 0,12$, o que infere que este óleo possui alto grau de insaturação, tornando-o mais susceptível a oxidação (Zhang et al., 2022).

As amostras P2, P3 e P7 expressaram (IV) 55, 53 e 52, respectivamente, valores estes que estão dentro dos valores de 55, exibidos nos estudos sobre a segurança e qualidade de óleo de palma de sete grandes cidades de Gana (MacArthur et al., 2021).

A Figura 5, representa o biplot para a PCA do perfil de ácidos graxos (autoescalados). Na PCA foram desconsiderados os ácidos graxos palmitoleico ($\text{C}_{16:1n-7}$) e o ácido gandoico ($\text{C}_{20:1n-9}$) por não terem sido detectados em todas as amostras. A PC1 apresentou 71,86 % da variância e a PC2 21,63 %, totalizando 93,5 % da variância acumulada nas duas primeiras PCs.

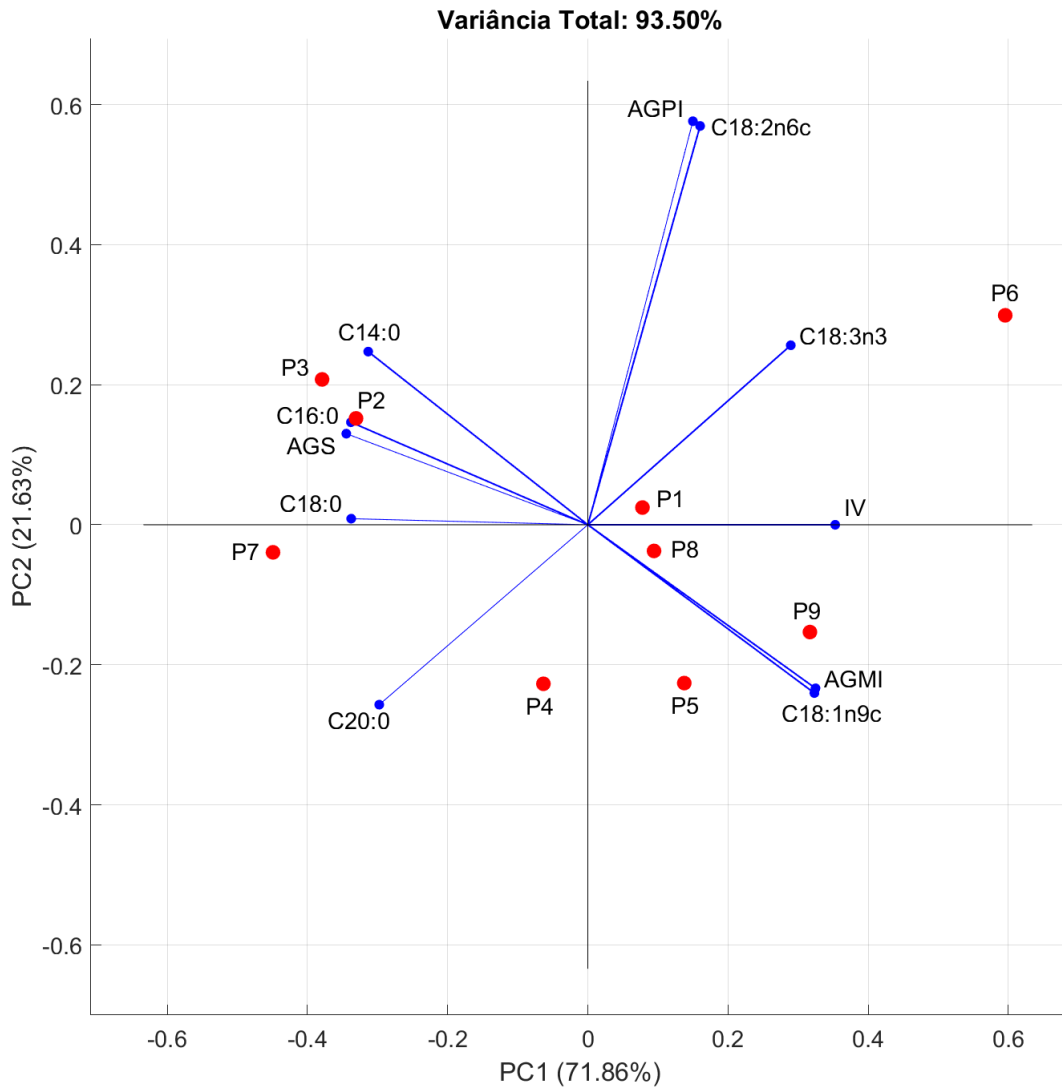
A PC1 divide as amostras de acordo com os teores de ácidos graxos saturados e insaturados. Do lado positivo de PC1 estão as amostras com maiores teores de mono e poliinsaturados, com destaque para as amostras P6 e P9.

A (amostra P6) apresentou o maior teor de AGPI ($141,26 \text{ mg.g}^{-1}$) dentre as amostras estudadas, o que pode ter contribuído na formação de peróxidos ($13,47 \text{ meqO}_2.\text{kg}^{-1}$), estudos com matérias primas promissoras para produção de biocombustível, classificaria essa amostra como não adequada para este fim, pois, o baixo nível de insaturação leva a uma melhora significativa na estabilidade oxidativa do biocombustível produzido (Souza et al., 2021).

No quadrante negativo de PC1 estão as amostras com ácidos graxos mais saturados, com destaque para P2, P3 e P7. Na PC2 positiva destacam-se a (amostra P6) devido ao teor de α -linolénico ($\text{C}_{18:3n3}$), as amostras P2 e P3 devido aos ácidos graxos mirístico ($\text{C}_{14:0}$) e palmítico ($\text{C}_{16:0}$). Vale destacar que a PCA ilustra

detalhadamente a grande variação presente no perfil de ácidos graxos para o óleo de palma de diferentes matrizes. Essa variabilidade é de grande importância para ser conhecida a melhor aplicação/finalidade dos óleos obtidos a partir das variedades híbridas.

Figura 6 - Biplot da PCA do perfil de ácidos graxos (matriz autoescalada) identificados em todas as amostras de óleo de palma



Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.3 Análise dos óleos de palma no TD-NMR

Na Tabela 5 e Figura 6 estão apresentados os resultados para as curvas de teor de gorduras sólidas (SFC) obtidas no equipamento HRC27. A medida SFC tem efeitos na textura do produto, afeta as características de cristalização das gorduras em termos de polimorfismos, uma vez que a determinação dos comportamentos de cristalização de gorduras permite o controle de operações industriais (alimentos/cosméticos/biocombustíveis) (Okur et al., 2022).

Tabela 5 - Resultados para a análise do teor de gorduras sólidas

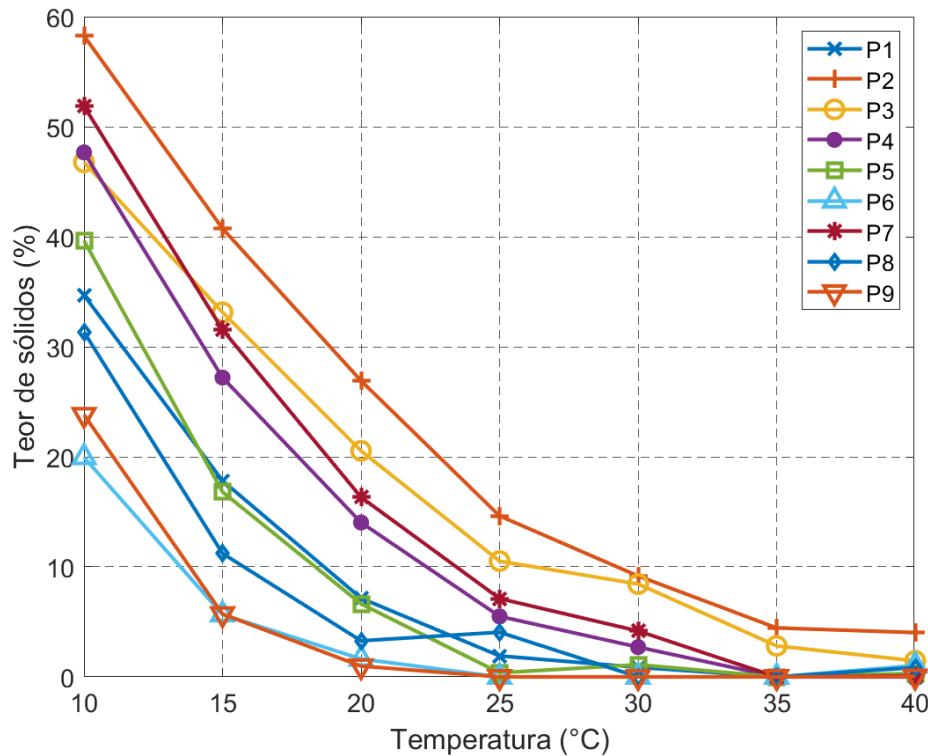
Temperatura (°C)	Teor de sólidos em cada amostra (%)								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
10	34,68	58,26	46,77	47,67	39,65	19,96	51,87	31,34	23,82
15	17,83	40,75	33,14	27,20	16,81	5,67	31,55	11,22	5,71
20	7,15	26,91	20,54	14,03	6,64	1,63	16,33	3,28	0,98
25	1,91	14,63	10,52	5,50	0,37	0,00	7,12	4,06	0,00
30	0,87	9,17	8,44	2,71	1,11	0,00	4,17	0,00	0,00
35	0,00	4,45	2,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
40	0,00	4,03	1,46	0,00	0,32	1,03	0,10	0,85	0,04

Fonte: Autoria própria (2022).

O teor de gordura sólida indica a porcentagem de lipídios que está no estado sólido. Todas as amostras analisadas se manifestaram no estado sólido a 10 °C, neste a (amostra P6), atingiu a menor proporção de SFC com valor de 19,96 % enquanto a (amostra P2) o maior valor 58,26 %. Esses resultados estão próximos aos encontrados nos estudos sobre óleo de palma e palmiste com SFC de 33,12 % e 65,70 % a 10 °C, respectivamente (Zhang et al., 2022).

Os óleos passaram do estado sólido para o líquido gradativamente com o aumento da temperatura de 20 °C, a (amostra P2) apontou teor de SFC de 26,91 % e (amostra P9), 0,98 %.

Figura 7 - Curva de teor de gorduras sólidas



Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados denotados para o teor de gorduras sólidas estão de acordo com o perfil de ácidos graxos apontados na Tabela 4 e no gráfico da PCA na Figura 5. As amostras com maior teor de ácidos graxos saturados (quadrante negativo de PC1) P2, P3, P4 e P7 expressaram curvas com teores de sólidos mais elevados, na temperatura de 10 °C.

Já para as amostras com maior teor de insaturados (quadrante positivo de PC1) P1, P5, P8 foram observados menores teores de gorduras sólidas, na temperatura de 20 °C.

As amostras P6 e P9 foram as amostras que exprimiram a menor curva de gordura sólida. Ao se fazer uma relação entre as tabelas 4 e 5, juntamente as figuras 5 e 6 foi possível inferir que essas amostras apresentaram os valores maiores/próximos para o (IV) e (AGMI), entretanto, possuem as menores concentrações para os (AGS).

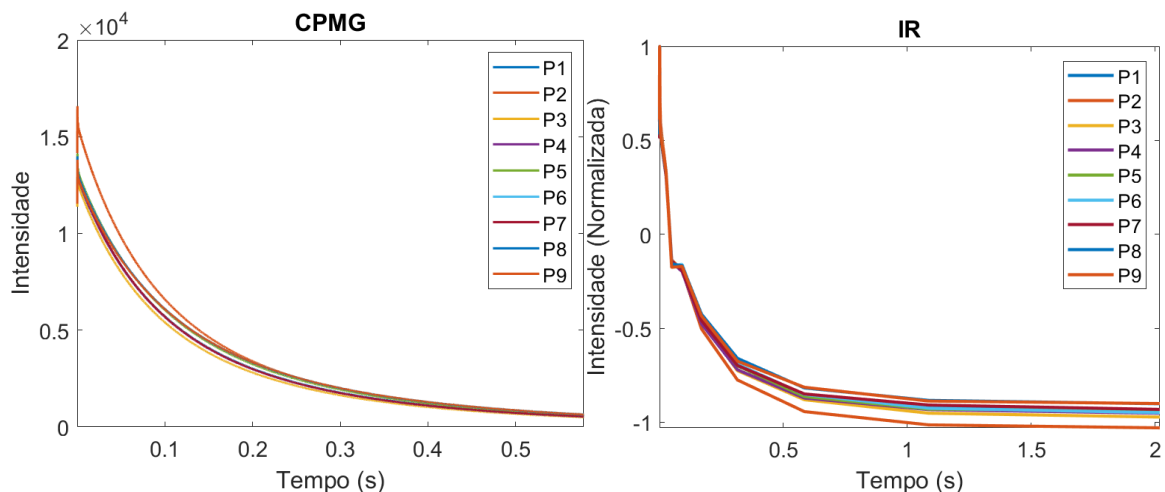
O destaque da (amostra P6), se relaciona com os maiores valores dentre todas as amostras analisadas para os (AGPI), (IV), e para os ácidos graxos α -linolênico ($C_{18:3n3c}$), linoleico ($C_{18:2n6c}$) e, essa amostra também exibiu os menores valores para os ácidos graxos araquídico (C_{20}) e esteárico (C_{18}).

A (amostra P6) quando comparado com os resultados do perfil de ácidos graxos da (amostra P9) foram as amostras que expressaram valores próximos de ácido palmítico (C_{16}) e mirístico (C_{14}).

A (amostra P9) em comparação com a (amostra P6), apresentou os menores valores para os (AGPI) e ácido linoleico ($C_{18:2n6c}$), 105,59 mg/kg, 102,56 mg/kg, respectivamente e, a maior concentração nos (AGS), ácido oleico ($C_{18:1n9c}$), ácido araquídico (C_{20}) e ácido esteárico (C_{18}), 317,05, 545,13, 2,55 e 545,13 mg/kg, respectivamente. Essa composição classifica a amostra como sendo um óleo com baixa propriedade lubrificante e baixo poder de cristalização, por conter a maior concentração de ácidos graxos de carbono longo (Zhang et al., 2022).

Na Figura 7, estão os FID obtidos no equipamento HR-50 para as sequências CPMG e IR.

Figura 8 - Decaimento de indução livre para as sequências CPMG e IR



Fonte: Autoria própria (2022).

Após a aplicação do campo magnético externo, apenas um grupo de spins da amostra irá se opor a direção desse campo, esses por sua vez possuem elevado estado de energia. Por esse motivo o tempo de relaxação transversal (T_2) é menor ou igual ao tempo de relaxação longitudinal (T_1) como observado na Figura 7.

O sinal no detector de inversão de recuperação (IR), está associado ao retorno dos spins ao equilíbrio após a alteração da magnetização do spin nuclear a uma energia de frequência igual a diferença de energia entre os estados de spins até saturar, ou seja, quando os grupos de spins de baixa e elevada energia, tornam-se iguais e, não será possível observar mais o sinal no FID. Nas curvas de decaimento

transversal e longitudinal para as amostras é possível observar que o perfil de ácidos graxos nos óleos de palma altera as taxas de decaimento.

A parte inicial do FID decai durante o tempo morto do espectro, que contém os sinais das moléculas que possuem H em sua composição, onde, a combinação de água e matéria é dividida em água de ligação, água imóvel e água livre, ou seja, os primeiros componentes a decaírem com a intensidade inicial do FID são proteínas, carboidratos e água ligada, por apresentarem (T_2) muito curto.

Apenas uma pequena parte do FID dos componentes da amostra consegue ser medida, os últimos componentes identificados com o FID são os que se apresentam no estado líquido, que são os óleos e gorduras e água livre, por isso, se encontram com o tempo de (T_2) elevado (Resende et al., 2018).

Os ajustes bi exponenciais para a sequência CPMG tiveram $R^2_{ajustado} \approx 1,000$ para todas as amostras e $3,5 < RMSE < 11,8$, que pode ser considerado baixo para as intensidades medidas quando usada a sequência CPMG.

Para a sequência IR, todos os ajustes tiveram $0,95 < R^2_{ajustado} < 0,98$ e $0,12 < RMSE < 0,16$, que pode ser considerado baixo para as intensidades normalizadas medidas.

Os ajustes bi exponenciais resultaram nos valores de T_1 e T_2 curtos e longos para ambas as sequências conforme as Equações 7 e 8 é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Taxas de decaimento para as sequências CPMG e IR

Amostra	IR		CPMG	
	$T_1^1(s)$	$T_1^2(s)$	$T_2^1(s)$	$T_2^2(s)$
P1	30511,80	315226,35	79320,71	246616,47
P2	24667,27	183152,83	75737,75	238530,56
P3	23629,02	217153,30	76483,63	241873,32
P4	25032,51	231431,66	78332,51	242924,24
P5	23436,75	242269,03	82280,58	252264,67
P6	28068,66	312844,76	83777,28	259562,06
P7	28706,88	325284,36	77362,66	243558,52
P8	28626,92	363046,09	83218,35	257964,94
P9	28710,11	374579,56	84470,85	259696,94

Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos dados da Tabela 6 foram testados ajustes lineares para relacionar as taxas de decaimento aos dados do perfil de ácidos graxos da Tabela 4.

Foram testados modelos univariados para cada parâmetro, modelos bivariados combinando os tempos curtos e longos de cada sequência, e por fim, um modelo multivariado considerando as quatro taxas de decaimento em conjunto (Equação 9).

$$y = b_0 + b_1T_1^1 + b_2T_1^2 + b_3T_2^1 + b_4T_2^2 \quad (9)$$

Os resultados dos ajustes da Equação 9 aos dados do perfil de ácidos graxos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Modelos ajustados aos dados do perfil de ácidos graxos

Parâmetro	b0	b1	b2	b3	b4	p-valor	R ²	R ² _{ajustado}	RMSE	Mínimo	Máximo
C16:0	224,26	-1,79E-03	7,79E-05	-4,39E-03	7,64E-04	0,0011	0,9805	0,9609	1,4011	28,7275	46,8400
C18:0	51,68	-2,18E-04	2,20E-05	-3,29E-04	-8,85E-05	0,0006	0,9857	0,9715	0,1969	1,7600	5,5433
C18:1	-72,54	1,19E-03	-4,98E-05	7,22E-03	-1,91E-03	0,0009	0,9830	0,9659	1,5066	35,0050	56,4100
C18:2	-96,45	8,08E-04	-4,73E-05	-2,21E-03	1,11E-03	0,0056	0,9561	0,9122	0,4815	8,9125	14,2575
AGS	283,64	-2,08E-03	1,04E-04	-4,93E-03	7,18E-04	0,0010	0,9815	0,9631	1,6140	30,9650	52,6950
AGMI	-82,62	1,23E-03	-5,41E-05	7,17E-03	-1,85E-03	0,0007	0,9848	0,9696	1,4423	35,0050	56,7625
AGPI	-101,10	8,46E-04	-4,97E-05	-2,24E-03	1,14E-03	0,0062	0,9540	0,9079	0,5105	9,2275	14,8050
IV	-262,46	2,68E-03	-1,41E-04	2,35E-03	4,26E-04	0,0016	0,9770	0,9540	1,7230	52,7233	76,0925

Fonte: Autoria própria (2022).

O modelo multivariado foi estatisticamente significativo (p -valor $< 0,01$) para todos os parâmetros e apresentou boa capacidade preditiva com $R^2_{\text{ajustado}} > 0,90$.

O RMSE é o erro padrão médio de previsão, considerando-se os valores máximos e mínimos observados para cada parâmetro, é possível concluir que os erros de previsão são relativamente baixos e que há uma boa previsão do perfil de ácidos graxos usando os dados da relaxação.

Assim, o TD-NMR pode ser aplicado como uma ferramenta para a caracterização de óleo de palma, em diferentes híbridos, por apresentar boa correlação dos resultados com os da cromatografia gasosa.

6 CONCLUSÃO

As análises físico-químicas dos óleos provenientes de diferentes híbridos de palma estavam dentro dos valores recomendados para a maioria dos parâmetros.

A composição de ácidos graxos obtida através de cromatografia gasosa demonstrou uma grande variabilidade entre os híbridos, com destaque para a variação do somatório de ácidos graxos saturados e insaturados.

A mesma amostra que apresentou elevado índice de peróxidos possui as maiores quantidades dos ácidos graxos α -linolénico (C_{18:3}), linoleico (C_{18:2}) e palmitoleico (C_{16:1}). O índice de iodo também teve uma variação expressiva de valores devido à variação nos somatórios de ácidos graxos insaturados.

A curva de sólidos obtida por TD-NMR está de acordo com o perfil de ácidos graxos obtidos na cromatografia. Como esperado, as amostras com maiores teores de saturados apresentaram curvas com maiores teores de sólidos.

A análise do decaimento livre induzido das sequências IR e CPMG permitiu o cálculo dos tempos de relaxação T₁ e T₂. Com os tempos de relaxação foi possível obter bons modelos de regressão para prever o perfil de ácidos graxos no óleo de palma. Assim, considerando os resultados obtidos, o TD-NMR é uma técnica promissora para o controle de qualidade do óleo de palma.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. N. S. et al. Selection of vegetable oils and frying cycles influencing Acrylamide Formation in the Intermittently Fried Beef Nuggets. **Foods**, v. 10, n. 2, p. 1–14, 2021.
- ALI, F. S.; SHAMSUDIN, R.; YUNUS, R. The effect of storage time of chopped oil palm fruit bunches on the palm oil quality. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 165–172, 1 jan. 2014.
- AL-SABAEI, A. M. et al. Utilization of palm oil and its by-products in bio-asphalt and bio-concrete mixtures: A review. **Construction and Building Materials**, v. 337, p. 127552, jun. 2022.
- ANVISA. **RESOLUÇÃO-RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005.**
- ARMENTA, S. et al. Green extraction techniques in green analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 248–253, 1 jul. 2019.
- ATES, E. G. et al. Field-dependent NMR relaxometry for food science: Applications and perspectives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 110, n. August 2020, p. 513–524, abr. 2021.
- BENEZOLI, V. H. et al. Modeling oil palm crop for Brazilian climate conditions. **Agricultural Systems**, v. 190, p. 103130, 2021.
- BLÜMICH, B.; SINGH, K. Desktop NMR and its applications from materials science to organic chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 24, p. 6996–7010, 2018.
- CAMPISI-PINTO, S. et al. Analysis of the regularization parameters of primal–dual interior method for convex objectives applied to 1H Low Field Nuclear Magnetic Resonance Data Processing. **Applied Magnetic Resonance**, v. 49, n. 10, p. 1129–1150, 1 out. 2018.
- CASTRO, L. DA S.; BARAÑANO, A. G. Predição de parâmetros de qualidade do biodiesel de diferentes oleaginosas. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, p. 1–9, 2019.
- CHAIJAN, M.; PANPIPAT, W. Pre-neutralized crude palm oil as natural colorant and bioactive ingredient in fish sausage prepared from tilapia (*Oreochromis niloticus*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 135, 2021.
- COLNAGO, L. A. et al. Low field, time domain NMR in the agriculture and agrifood sectors: An overview of applications in plants, foods and biofuels. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 323, 2021.
- COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D. DE. RMN no domínio do tempo fundamentos e aplicações offline e inline. Em: **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4**. [s.l.] Editora Blucher, 2017. p. 439–470.

CONSTANTINO, A. F. et al. Determination of physicochemical properties of biodiesel and blends using low-field NMR and multivariate calibration. **Fuel**, v. 237, n. April 2018, p. 745–752, fev. 2019.

CÓRDOBA, D.; ABRAMS, J.; SELFA, T. Achieving palm oil sustainability under contract: roundtable on sustainable palm oil and family farmers in the Brazilian Amazon. **Current Research in Environmental Sustainability**, v. 4, p. 100160, 1 jan. 2022.

CORREIA, R. M. et al. Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee. **Talanta**, v. 176, n. July 2017, p. 59–68, 1 jan. 2018.

COSTA, B. J.; DE OLIVEIRA, S. M. M. Dossiê técnico (Biodiesel). **Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR**, p. 35, 2021.

CRESTANA, S.; FOSCHINE, M. M.; FERREIRA, M. D. **Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças**. Embrapa ed. Brasília: [s.n.].

DA SILVA, C. M. et al. Quality and composition of three palm oils isolated by clean and sustainable process. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120905, 2020.

DE LEONARDIS, A. et al. Influence of free fatty acid content on the oxidative stability of red palm oil. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101098–101104, 2016.

DEY, S. et al. A comprehensive study on prospects of economy, environment, and efficiency of palm oil biodiesel as a renewable fuel. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 124981, 1 mar. 2021.

DIEGUEZ, C. M. T. et al. Os fundamentos quânticos da Ressonância Magnética Nuclear. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 1, p. e1310, 14 ago. 2017.

DURANGO-GIRALDO, G. et al. Palm oil as a biolubricant: Literature review of processing parameters and tribological performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 107, p. 31–44, mar. 2022.

EJEROMEDOGHENE, O. Acid-catalyzed transesterification of Palm Kernel Oil (PKO) to biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 1580–1583, 2021.

ESTEKI, M.; SHAHSAVARI, Z.; SIMAL-GANDARA, J. Use of spectroscopic methods in combination with linear discriminant analysis for authentication of food products. **Food Control**, 2018.

FAO. Report of the sixteenth session of the codex committee on fats and oils. Rome: [s.n.].

FERREIRA, J. D. S. Estimativa da atividade enzimática em amostras comerciais de mandioca utilizando ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR) e modelos quimiométricos. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2018.

GARCIA, C. G.; VALÉRIO, P. P. Estudo da cinética de degradação térmica do óleo vegetal de palma. **e-xacta**, v. 10, n. 2, p. 81, 30 nov. 2017.

GESTEIRO, E.; GALERA-GORDO, J.; GONZÁLEZ-GROSS, M. Palm oil and cardiovascular health: Considerations to evaluate the literature critically. **Nutricion Hospitalaria**, v. 35, n. 5, p. 1229–1242, 2018.

GONZALEZ-DIAZ, A.; PATAQUIVA-MATEUS, A.; GARCÍA-NÚÑEZ, J. A. Characterization and response surface optimization driven ultrasonic nanoemulsification of oil with high phytonutrient concentration recovered from palm oil biodiesel distillation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 612, p. 125961, mar. 2021.

GUO, J. et al. Nuclear magnetic resonance T1–T2 inversion with double objective functions. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 308, 2019.

HAMADA, H. M. et al. Optimising concrete containing palm oil clinker and palm oil fuel ash using response surface method. **Ain Shams Engineering Journal**, p. 102150, 16 jan. 2023.

HAYYAN, A. et al. Application of acidic ionic liquids for the treatment of acidic low grade palm oil for biodiesel production. **Journal of Ionic Liquids**, v. 2, n. 1, p. 100023, jun. 2022.

HUNDIE, K. B.; SHUMI, L. D.; BULLO, T. A. Investigation of biodiesel production parameters by transesterification of watermelon waste oil using definitive screening design and produced biodiesel characterization. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 140–149, 1 jul. 2022.

ISO. **Animal and vegetable fats and oils — Determination of solid fat content by pulsed NMR**. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/41256.html>. Acesso em: 3 maio. 2021.

JAMSHAID, M. et al. Experimental investigation of performance, emissions and tribological characteristics of B20 blend from cottonseed and palm oil biodiesels. **Energy**, v. 239, p. 121894, 15 jan. 2022.

JAROENKIETKAJORN, U.; GHEEWALA, S. H. Land suitability assessment for oil palm plantations in Thailand. **Sustainable Production and Consumption**, v. 28, p. 1104–1113, out. 2021.

JIN, C. et al. Preparation and performance improvement of methanol and palm oil/palm kernel oil blended fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 223, n. August, p. 106996, 2021.

KHAN, O. et al. Performance and emission analysis on palm oil derived biodiesel coupled with Aluminum oxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 6781–6786, 1 jan. 2021.

- KIRTIL, E. et al. **Recent advances in time domain NMR & MRI sensors and their food applications. Current Opinion in Food Science**, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2017.07.005>. Acesso em: 2022.
- LEITE, R. DA C. et al. Bauxite residue valorization - soil conditioners production through composting with palm oil mill residual biomass. **SSRN Electronic Journal**, v. 835, n. January, 2022.
- LIU, Z. et al. **Application of nuclear magnetic resonance (NMR) in coalbed methane and shale reservoirs: A review. International Journal of Coal Geology**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103261>. Acesso em: 24 maio. 2022
- LUTZ, I. A. Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos. IV Edição ed. São Paulo: [s.n.].
- MACARTHUR, R.; TEYE, E.; DARKWA, S. Quality and safety evaluation of important parameters in palm oil from major cities in Ghana. **Scientific African**, v. 13, p. 860, 2021a.
- MACARTHUR, R.; TEYE, E.; DARKWA, S. Quality and safety evaluation of important parameters in palm oil from major cities in Ghana. **Scientific African**, v. 13, p. e00860, 1 set. 2021b.
- MACHADO et al. Óleo de palma de alto oleico produzido no Brasil²⁹ ACTAS PORTUGUESAS DE HORTICULTURA | I Congresso Luso-Brasileiro de Horticultura. [s.l: s.n.].
- MAPA. Diagnóstico da Produção Sustentável da Palma de Óleo. [s.l: s.n.].
- MORAES, T. TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE PARA ANÁLISE DE SINAIS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE BAIXO CAMPO. **Química Nova**, v. 44, n. 8, p. 1020–1027, 2021.
- MORAES, T. B.; MONARETTO, T.; COLNAGO, L. A. Applications of continuous wave free precession sequences in low-field, time-domain NMR. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 7, p. 1–12, 2019.
- MURTA, A. L. S. et al. The use of palm oil biodiesel blends in locomotives: An economic, social and environmental analysis. **Renewable Energy**, v. 164, p. 521–530, fev. 2021.
- NAINGGOLAN, M.; SINAGA, A. Characteristics of fatty acid composition and minor constituents of red palm olein and palm kernel oil combination. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, v. 12, n. 1, p. 22–26, 1 jan. 2021.
- NOBARI MOGHADDAM, H. et al. Multivariate analysis of food fraud: A review of NIR based instruments in tandem with chemometrics. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 107, p. 104343, abr. 2022.

NOËL, S. <https://unsplash.com/photos/JpbytysnMeQ>. Disponível em: <https://unsplash.com/photos/JpbytysnMeQ>. Acesso em: 8 jun. 2022.

NOKKAEW, R. determination of carotenoids and dobi content in crude palm oil by spectroscopy techniques: Comparison of raman and ft-nir SPECTROSCOPY. **International Journal of GEOMATE**, v. 16, n. 55, p. 92–98, 1 mar. 2019.

OJEWUMI, M. E. et al. Comparative analysis on the bleaching of crude palm oil using activated groundnut hull, snail shell and rice husk. **Heliyon**, v. 7, n. 8, p. e07747, 1 ago. 2021.

OKUR, I. et al. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study of Palm Kernel Stearin: Effects of cooling rate on crystallization behaviour. **LWT**, v. 155, p. 113001, 2022.

OLIVEIRA, E. A.; JUNQUEIRA, S. F.; MASCARENHAS, R. J. Caracterização físico-química e nutricional do fruto da palma (*Opuntia ficus indica* L. Mill) cultivada no sertão do sub-médio São Francisco physical chemistry characterization of fruit (*Opuntia ficus indica* L. Mill) cultivated in pernambuc. **Holos**, v. 3, p. 113–119, 2011.

OZEL, B.; OZTOP, M. H. A quick look to the use of time domain nuclear magnetic resonance relaxometry and magnetic resonance imaging for food quality applications. **Current Opinion in Food Science**, v. 41, p. 122–129, 2021.

PALLONE, J. A. L.; CARAMÊS, E. T. DOS S.; ALAMAR, P. D. Green analytical chemistry applied in food analysis: alternative techniques. *Current Opinion in Food Science*. Elsevier Ltd, 1 ago. 2018.

PINTO, V. S. et al. Analysis of thermal degradation of Brazilian palm oil by quantitative ¹H NMR and chemometrics. **Food Control**, v. 130, p. 108406, 1 dez. 2021.

PIROUZFAR, V.; SAKHAEINIA, H.; SU, C.-H. Power generation using produced biodiesel from palm oil with GTG, STG and combined cycles; process simulation with economic consideration. **Fuel**, v. 314, p. 123084, abr. 2022.

RACHMADONA, N. et al. Integrated bioconversion process for biodiesel production utilizing waste from the palm oil industry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107550, 2022.

REIS, H. F. A. F.; LIMA, L. P.; PEREZ, R. Palma no Brasil Viabilidade da produção de óleo ou biodiesel? **Revista de Política agrícola**, n. 2, p. 20–30, 2017.

RESENDE, R. R.; SOCCOL, C. RICARDO.; FRANÇA, L. R. DE. Biotecnologia aplicada à agroindústria. volume 4 Fundamentos e aplicações. 1ª ed. [s.l.] Blucher, 2018. v. 4.

RIBEIRO, C. T. et al. Estudo da produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de palma refinado por via etanólica utilizando catálise homogênea e heterogênea. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28818–28824, 19 maio 2020.

RIBEIRO, J. A. A. et al. Identification of carotenoid isomers in crude and bleached palm oils by mass spectrometry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 631–637, 1 mar. 2018.

ROBINS, J. E. Como o óleo de palma se tornou a fonte de gordura mais odiada e usada do mundo. Disponível em: <https://noticias.ambientebrasil.com.br/redacao/traducoes/2021/06/25/171522-como-o-oleo-de-palma-se-tornou-a-fonte-de-gordura-mais-odiada-e-usada-do-mundo.html>. Acesso em: 16 set. 2021.

SAMPAIO, K. A. et al. Impact of Crude Oil Quality on the Refining Conditions and Composition of Nutraceuticals in Refined Palm Oil. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 8, p. 1842–1850, 1 ago. 2017.

SANCHEZ, J. L. et al. Monitoring industrial hydrogenation of soybean oil using self-organizing maps. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 31, n. 10, p. 779, 21 out. 2019.

SANTIAGO, J. K. et al. Organic, conventional and sustainable palm oil (RSPO): Formation of 2- and 3-MCPD esters and glycidyl esters and influence of aqueous washing on their reduction. **Food Research International**, v. 140, n. December 2020, 2021.

SARAH DROST, A. G. R. P. M. P. C. A. Palm Oil Production in Brazilian Amazon Threatens NDPE Commitments | Date| 1 Palm Oil Production in Brazilian Amazon Threatens NDPE Commitments. 2021.

SARAVANA SATHIYA PRABHAHAR, R.; BENITHA, V. S.; NAGARAJAN, J. Improved yield of palm oil biodiesel through nano catalytic transesterification. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 8433–8437, 2021.

SOUZA, P. T. et al. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography. **Fuel**, v. 289, p. 119943, 1 abr. 2021.

SULIHATIMARSYILA, A. W. N. et al. Production of refined red palm-pressed fibre oil from physical refining pilot plant. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, p. 8, 2020.

SUN, Y.; ZHANG, M.; FAN, D. Effect of ultrasonic on deterioration of oil in microwave vacuum frying and prediction of frying oil quality based on low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, n. July 2018, p. 77–89, 2019.

TAN, X. J. et al. Expert systems in oil palm precision agriculture: A decade systematic review. **Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences**, v. 34, n. 4, p. 1569–1594, abr. 2022.

TARMIZI, A. H. A.; SIEW, W. L.; KUNTOM, A. Production of Palm oil reference materials for the determination of solid fat content. **Journal of Food Quality**, v. 31, n. 6, p. 673–685, dez. 2008.

TEH, S. S.; LAU, H. L. N. Quality assessment of refined red palm-pressed mesocarp olein. **Food chemistry**, v. 340, p. 127912, 15 mar. 2021.

TEIXEIRA, J. L. DA P. et al. Rapid adulteration detection of yogurt and cheese made from goat milk by vibrational spectroscopy and chemometric tools. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 96, p. 103712, 1 mar. 2021.

TEZARA, W. et al. Photosynthetic activity of oil palm (*Elaeis guineensis*) and interspecific hybrid genotypes (*Elaeis oleifera* × *Elaeis guineensis*), and response of hybrids to water deficit. **Scientia Horticulturae**, v. 287, p. 110263, set. 2021.

VIEIRA, J. S. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 10–16, 2017.

VISENTAINER, J. V. *Quim. Nova*, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.

WATKINS, C. Lands capes and resistance in the African diaspora: Five centuries of palm oil on Bahia's Dendê Coast. **Journal of Rural Studies**, v. 61, p. 137–154, 2018.

XING, C. et al. Chemometric classification and quantification of sesame oil adulterated with other vegetable oils based on fatty acids composition by gas chromatography. **Lwt**, v. 108, n. February, p. 437–445, 2019.

ZHANG, Q. et al. Characterization and functional analysis of the MADS-box EgAGL9 transcription factor from the mesocarp of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). **Plant Science**, v. 321, p. 111317, ago. 2022a.

ZHANG, Z. et al. Physicochemical and textural properties of natural cosmeceutical fats prepared from interesterified oil blends consisting of palm olein and palm kernel oil. **Industrial Crops and Products**, v. 186, p. 115195, out. 2022b.

ZHAO, L. et al. Monitoring of free fatty acid content in mixed frying oils by means of LF-NMR and NIR combined with BP-ANN. **Food Control**, v. 133, n. October 2021, 2022.