



Universidade
Estadual de Goiás

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES



MESTRADO EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

DRAUTON DANILO DE JESUS PINTO

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU (*Dipteryx
alata* Vog.) E INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO
DAS AMÊNDOAS E SAFRAS NA QUALIDADE DOS ÓLEOS
OBTIDOS**

ANÁPOLIS – GO
2018

DRAUTON DANILO DE JESUS PINTO

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU (*Dipteryx
alata* Vog.) E INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO
DAS AMÊNDOAS E SAFRAS NA QUALIDADE DOS ÓLEOS
OBTIDOS**

Monografia apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares para a obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientadora: Profa. Dra. Giuliana Muniz Vila Verde

ANÁPOLIS – GO
2018

Pinto, Drauton Danilo de Jesus

PD767o Otimização da extração do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) e influência das condições de armazenamento das amêndoas e safras na qualidade dos óleos obtidos. / Drauton Danilo de Jesus Pinto; orientador Giuliana Muniz Vila Verde. -- Anápolis, 2018.
114 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus-Anápolis CET, Universidade Estadual de Goiás, 2018.

1. Otimização. 2. extração. 3. *Dipteryx alata* Vog. 4. óleo fixo. 5. Análise de Componentes Principais – PCA. I. Vila Verde, Giuliana Muniz, orient. II. Título.

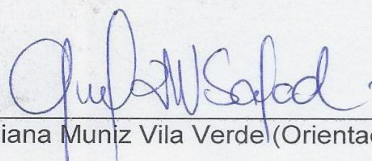
DRAUTON DANILO DE JESUS PINTO

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.) E
INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO DAS AMÊNDOAS E
SAFRAS NA QUALIDADE DOS ÓLEOS OBTIDOS**

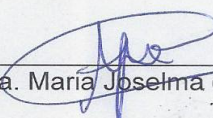
DRAUTON DANILO DE JESUS PINTO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

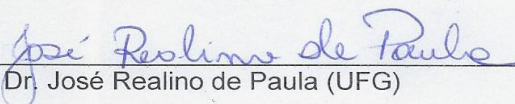
Aprovada em 02/03/2018 por:



Prof. Dra. Giuliana Muniz Vila Verde (Orientadora/UEG)



Prof. Dra. Maria Josema de Moraes (UEG)



Prof. Dr. José Realino de Paula (UFG)

ANÁPOLIS – GO

AGRADECIMENTOS

A todos que consciente ou inconscientemente desejaram o meu sucesso e a todos que consciente ou inconscientemente desejaram e desafiaram para que não obtivesse sucesso. Estes últimos falharam novamente...

Agradeço ao meu amigo Henricson Custódio pela ajuda no início deste mestrado e por ser um dos que presenciaram e me apoiaram nos momentos difíceis antes de ingressar neste mestrado.

Agradeço a UEG pela bolsa concedida no primeiro ano de mestrado, por meio da FAPEG, fundamental para a aquisição da maioria dos materiais utilizados neste trabalho bem como outras despesas inevitáveis.

A cooperativa Agrotec localizada em Diorama-GO, em nome da Sra. Solange, por conceder o uso da prensa mecânica contínua, indispensável para a realização das extrações de óleo.

Agradeço a minha Orientadora Dra. Giuliana Muniz pela sua paciência, sensibilidade e percepção humana, essenciais e que nunca podem faltar para a transferência de conhecimento.

Agradeço aos farmacêuticos recém-formados, Valber Canedo e Carla Luana pela colaboração na realização de diversas análises.

Agradeço aos profissionais técnicos de laboratório Sr. Valdeir e Sr. Fernando, bem como os estagiários pela dedicação e desempenho nas demandas deste trabalho.

Aos colegas do grupo de pesquisa LPBios pelo companheirismo e que, mesmo sendo suspeito para dizer, considero como grupo de pesquisa mais agradável da UEG.

EPÍGRAFE

“Um homem não pode ser mais do que os
outros, porque a liberdade é
semelhantemente infinita em cada um”

Jean-Paul Sartre

“As lágrimas de outrora já não rolam mais se
rolarem é de emoção.”

Unidos da Tijuca – 2018.

“Só a luta dá sentido à vida. O triunfo ou a
derrota está nas mãos dos deuses.

Festejemos a luta.”

Canto de Guerra Suaile - O Óleo de Lorenzo

RESUMO

Dentre os produtos extraídos do Cerrado encontra-se o baru (*Dipteryx alata* Vog.), do qual se obtém uma amêndoa, rica em proteínas, fibras e lipídeos. Estudos recentes demonstram os benefícios obtidos pelo consumo da amêndoa de baru e do óleo para a saúde, devido à ação antioxidante, prevenindo doenças cardiovasculares e as neoplasias, ação antirreumática, controle de hipercolesterolemia e regulador hormonal. Devido a isto, objetiva-se otimizar a extração do óleo de baru por prensagem mecânica, para obter uma maior eficiência de extração e óleo com qualidade e estabilidade foto-oxidativa. A otimização foi realizada por meio de planejamento fatorial composto rotacional determinando os melhores parâmetros de rotação e temperatura para extração do óleo. As respostas foram eficiência, teor de água, acidez, índice de peróxidos, extinção específica (a 232 nm e 270 nm), índice de refração, índice de iodo e índice de saponificação. Também foi avaliada a qualidade e fotoestabilidade do óleo de baru extraído de amêndoas armazenadas em diferentes condições (no fruto e fora do fruto) para as duas safras, 2015 e 2016. O modelo matemático para a eficiência de extração foi altamente significativo ($p\text{-value} = 0,0045$). Os óleos obtidos em todos os ensaios apresentaram boa qualidade oxidativa com resultados para acidez de 0,17% a 0,26%, índice de peróxidos (I.P.) de 0,93 a 4,02 meq.O₂.kg⁻¹, extinção específica a 232 nm de 1,876 a 2,218, a 270 nm de 0,39 a 0,45, índice de refração (I.R.) de 1,4636 a 1,4642, índice de saponificação (I.S.) de 183,08 e 191,22 mg KOH.g⁻¹ e índice de iodo (I.I.) de 82,28 a 88,83 g I₂.100g⁻¹. Foram observadas diferenças significativas ($p\text{-value} < 0,05$) pelo teste de Duncan na qualidade e fotoestabilidade dos óleos das safras de 2015 e 2016 para as duas condições de armazenamento. Foram observados valores de atividade antioxidante superiores aos já relatados na literatura para o óleo de baru, de 14,44 ± 1,06 a 31,27 ± 1,45 %DPPH. Entre as variáveis estudadas, observou-se uma correlação forte e positiva do teor de água do óleo com os índices de peróxidos ($r^2 = 0,818$) e extinção específica a 232 nm ($r^2 = 0,761$). Por meio do PCA o I.I e a atividade antioxidante são as principais variáveis que correlacionam com as condições de armazenamento das amêndoas. Mediante estes resultados, o manuseio das amêndoas para preservação da qualidade e aumentar o prazo de validade devem ser armazenadas no fruto, com umidade inferior a 6%, parâmetros de extração com rotação abaixo de 36,5 rpm e temperatura de saída da torta acima de 100 °C, sendo fundamental o envase em frasco âmbar para evitar reações de foto-oxidação.

Palavras-chaves: Otimização, extração, *Dipteryx alata*, óleo fixo, Análise de Componentes Pessoais – PCA.

ABSTRACT

Among the products extracted from the Cerrado is the baru (*Dipteryx alata* Vog.), from which one obtains an almond, rich in proteins, fibers and lipids. Recent studies demonstrate the benefits obtained by the consumption of baru and oil for health, due to the antioxidant action, preventing cardiovascular diseases and neoplasias, antirheumatic action, control of hypercholesterolemia and hormonal regulator. Due to this, the objective is to optimize the extraction of the baru oil by mechanical pressing, to obtain a higher efficiency of extraction and oil with quality and photo oxidative stability. The optimization was carried out through Central Compound Rotation Delineation (CCRD), determining the best rotation and temperature parameters for oil extraction. The responses were efficiency, water content, acidity, peroxide value, specific extinction (at 232 nm and 270 nm), refractive value, iodine value and saponification value. It was also evaluated the quality and photostability of baru oil extracted from almonds stored under different conditions (in the fruit and outside the fruit) for the two harvests, 2015 and 2016. The mathematical model obtained for extraction efficiency was highly significant (p -value = 0.0045). The oils obtained in all the tests presented good oxidative quality with results for acidity from 0.17% to 0.26%, peroxides from 0.93 to 4.02 meq.O₂.kg⁻¹, specific extinction at 232 nm of 1.876 to 2.218, 270 nm from 0.39 to 0.45, refractive value of 1.4636 to 1.4642, saponification value of 183.08 and 191.22 mg KOH.g⁻¹ and iodine number of 82.28 to 88.83 g I₂.100g⁻¹. Significant differences ($p < 0.05$) were observed by the Duncan test in the quality of the oils of the harvests of 2015 and 2016 due to the storage conditions as well as the photostability of the oils. It was observed antioxidant activity values higher than those already reported in the literature for baru oil, from 14.44 ± 1.06 to $31.27 \pm 1.45\%$ DPPH. A strong and positive correlation of the moisture content of the oil with the peroxide value ($r^2 = 0.818$), specific extinction at 232 nm ($r^2 = 0.761$) was observed. Through the PCA, the iodine content and the antioxidant capacity are the main variables that correlate with the storage conditions of the almonds. By means of these results, the handling of the almonds for preservation of the quality and increase the shelf life should be stored in the fruit, with humidity below 6%, extraction parameters with rotation below 36.5 rpm and cake almond outlet temperature above 100 °C, being fundamental the packaging in bottle amber to avoid photo-oxidation reactions.

Key words: Optimization, extraction, *Dipteryx alata*, oil, Principal Component Analysis – PCA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa do Brasil com a área do bioma Cerrado em destaque	18
Figura 2 – Imagens das características morfológicas da <i>Dipteryx alata</i> Vog	20
Figura 3 – Esquema de uma prensa mecânica contínua tipo <i>expeller</i>	28
Figura 4 - Exemplos de estruturas esteroidais com anéis tetracíclicos (A e B) e pentacíclico (C) além das diferentes cadeias laterais (R1) correspondentes a fitoesteróis 4 –desmetilesteróis (estruturas A e B quando R ₂ = -H), 4 – metilesteróis (estrutura B quando R ₂ = -CH ₃) e 4,4 – dimetilesterol, α-amirina (estrutura C), encontrados em óleos vegetais.....	32
Figura 5 – Hidrolise completa de um triacilglicerol (TAG) provocada pela água presente em óleos vegetais, produzindo três AGL e um glicerol.....	33
Figura 6 - Diferenças entre as configurações eletrônicas do oxigênio triplete e oxigênio singlete participantes das reações de oxidações de lipídeos.	34
Figura 7 - Esquema associando as três etapas da auto-oxidação com o oxigênio triplete.	35
Figura 8 – Estados eletrônicos de fotossensibilizadores durante uma reação de foto-oxidação e os mecanismos envolvidos.	36
Figura 9 - Reações entre AGL com um 1O ₂ para formação de hidroperóxidos por meio do mecanismo do tipo ene (Reação 1), peróxidos cíclicos por meio de cicloadição [2+2] e endoperóxidos por meio da cicloadição [4+2].	39
Figura 10 – Equipamento utilizado para a retirada das amêndoas do interior dos frutos de baru com um sistema de foice.....	45
Figura 11 – Prensa mecânica contínua tipo <i>expeller</i> usada para a extração de óleo de baru.	49
Figura 12 – Amostras de óleo de baru expostas a luz no teste de foto-oxidação acelerada.....	56
Figura 13 - Dados meteorológicos diário do período de julho de 2015 a julho de 2017 provenientes da Estação Pirenópolis – Goiás (OMM 83376), latitude -15,85°, longitude -48,96° e altitude de 740 m, obtidos no Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa – BDMEP/INMET	59
Figura 14 - Eficiência de extração de óleo (%) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo <i>expeller</i>	62

Figura 15 - Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático de eficiência de extração.	63
Figura 16 – Fotomicrografias obtidas por MEV na caracterização das amostras no estudo de eficiência da extração do óleo da amêndoa de baru.	65
Figura 17 - Teor de água - método Karl Fisher - em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo expeller.....	69
Figura 18 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático do teor de água (ppm).	70
Figura 19 – Acidez (% oleico) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo <i>expeller</i>	71
Figura 20 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático de índice de acidez.	71
Figura 21 – Índice de peróxidos (meq O ₂ .kg ⁻¹) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo <i>expeller</i>	73
Figura 22 - Diagrama de Pareto com efeitos estimados significativos para parâmetros do modelo matemático do índice de peróxidos	73
Figura 23 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados dos parâmetros de extração em relação com a extinção específica a 270 nm.....	75
Figura 24 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para os parâmetros de extração do modelo preditivo para o índice de saponificação	77
Figura 25 - Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo <i>expeller</i>	78
Figura 26 – Índice de desejabilidade em função das variáveis independentes velocidade de rotação (rpm) e temperatura (°C) em duas situações desejáveis:.....	80
Figura 27 – Perfil para os valores preditos e desejabilidade em função da velocidade de rotação da rosca(rpm) e temperatura de saída da torta (°C) considerando os limites máximos estabelecidos pela <i>Codex Alimentarius</i> (2011) para o teor de água, acidez e peróxidos.....	82
Figura 28 – Perfil para os valores preditos e desejabilidade em função da velocidade de rotação da rosca (rpm) e temperatura de saída da torta (°C) considerando os resultados máximos e mínimos observados de cada variável resposta.	83
Figura 29 - Aparência física das amostras OBC, OBNF e OBFF das safras de 2015 e 2016 e suas respectivas amostras foto-oxidadas (FOBC, FOBNF e FOBFF).	91

Figura 30 – Classificação das amostras de óleo obtidas após diferentes condições de armazenamento por meio de PCA com dois componentes PC1 x PC2.....96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química aproximada da amêndoa de baru relatada na literatura	21
Tabela 2 – Comparação de produção de óleo por hectare (t.ha-1) de diferentes espécies oleaginosas	24
Tabela 3 – Taxas relativas entre ácidos graxos insaturados, oleico (MUFA), linoleico e linolênico (PUFAs).....	37
Tabela 4 – Perfil de ácidos graxos reportados na literatura para o óleo de baru	41
Tabela 5 – Matriz de planejamento experimental utilizando o PFCC, com os valores das variáveis codificadas.....	47
Tabela 6 – Composição centesimal próxima para amêndoas de baru das safras de 2015 e 2016 e armazenadas no fruto (NF) e fora do fruto (FF) por 4 meses a temperatura ambiente	58
Tabela 7 – Matriz de delineamento experimental com os valores reais dos fatores Rotação (rpm) e Temperatura (°C) com os resultados observados para a extração de óleo de baru.	61
Tabela 8 - Resultados observados para as variáveis resposta índices de acidez (% ácido oleico), peróxido (meq.O ₂ .kg ⁻¹), extinção específica a 232 nm e 270 nm para cada ensaio de extração de óleo de baru.	67
Tabela 9 - Matriz de delineamento experimental com os valores reais dos fatores Rotação (rpm)/Temperatura (°C) e os resultados observados de cada ensaio para as variáveis dependentes de índices analíticos: índice de refração (40 °C), saponificação (mg KOH.g ⁻¹) e de iodo (g I ₂ .100g ⁻¹).....	76
Tabela 10 - Resultados de índices oxidativos observados para óleos extraídos das amêndoas de baru controle (OBC), foto-oxidado (FOBC) e extraídos após 4 meses de armazenamento no fruto (OBNF e FOBNF) e fora do fruto (OBFF e FOBFF), das safras de 2015 de 2016.....	87
Tabela 11 - Resultados de índices analíticos observados para óleos extraídos das amêndoas de baru controle (OBC), foto-oxidado (FOBC) e extraídos após 4 meses de armazenamento no fruto (OBNF e FOBNF) e fora do fruto (OBFF e FOBFF), das safras de 2015 de 2016.....	90
Tabela 12 – Resultados observados para o conteúdo de carotenoides totais (µg.g-1) e porcentagem de redução do radical DPPH para os óleos extraídos de amêndoas	

das safras de 2015 e 2016 armazenadas em diferentes tipos de armazenamento e foto-oxidadas.....91

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os índices de oxidação, índices analíticos, carotenoides e porcentagem de redução do radical DPPH94

Tabela 14 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os índices de oxidação, índices analíticos, carotenoides e porcentagem de redução do radical DPPH para o estado oxidativo antes e após foto-oxidação.....95

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Esquema de obtenção das amostras de óleo de baru das safras de 2015 e 2016 em duas diferentes condições de armazenamento das amêndoas.....55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PFNMs – produtos florestais não madeireiros

UTI – Unidade inibidora de tripsina

TAG – Triacilgliceróis

DAG – Diacilgliceróis

MAG – Monoacilgliceróis

AGL – Ácido graxo livre

AGO – Ácido graxo oxigenado

EPA – Eicosapentaenoico (C20:5)

DHA – Docosaexaenoico (C:22:6)

MUFAs – Monounsaturated fatty acid (Ácidos graxos monoinsaturados)

PUFAs – Poliunsaturated fatty acid (Ácidos graxos poli-insaturados)

SFAs – Saturated fatty acid (Ácidos graxos saturados)

OE – Óleos essenciais

LDL – Low-density lipoprotein (Lipoproteína de baixa densidade)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

I.A. – Índice de acidez

I.P. – Índice de peróxido

I.R – Índice de Refração

I.S. – Índice de saponificação

I.I. – Índice de iodo

meq – miliequivalente

$^1\text{O}_2$ – Oxigênio singlete

$^3\text{O}_2$ – Oxigênio triplete

PS – Fotossensibilizador

DPPH – radical 2,2 - difenil – 1- picril – hidrazila

%DPPH – porcentagem de redução do radical DPPH

MMA – Ministério do Meio Ambiente

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento e

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 CONSERVAÇÃO DO CERRADO	18
2.2 BARU (<i>Dipterix alata</i> VOG.)	20
2.3 ÓLEOS VEGETAIS	24
2.3.1 Extração de óleos vegetais	25
2.3.1.1 Limpeza e Armazenamento	26
2.3.1.2 Preparação	27
2.3.1.3 Métodos de Extração	28
2.3.2 Composição química dos óleos vegetais	29
2.3.3 Reações químicas indesejáveis em óleos vegetais	32
2.3.3.1 Auto-oxidação lipídica	33
2.3.3.2 Foto-oxidação lipídica	35
2.3.4 Antioxidantes Naturais	40
2.4 ÓLEO DE BARU	40
2.4.1 Perfil de ácidos graxos do óleo de baru	41
2.4.2 Microconstituintes do óleo de baru	42
3 OBJETIVOS	44
3.1 OBJETIVOS GERAIS	44
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4 MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1 OBTENÇÃO MATERIAL VEGETAL	45
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE BARU	46
4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU	46
4.3.1 Otimização da extração	46
4.3.2 Determinação do rendimento e eficiência	48
4.3.3 Caracterização morfológica da amêndoa e torta por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
4.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE BARU	50
4.4.1 Teor de água – Karl Fischer	50
4.4.2 Índice de acidez	50

4.4.3 Índice de peróxidos	51
4.4.4 Índice de refração	51
4.4.5 Índice de extinção específica.....	52
4.4.6 Índice de Saponificação	52
4.4.7 Índice de iodo	52
4.5 ÍNDICE DE DESEJABILIDADE.....	53
4.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE BARU DE DIFERENTES SAFRAS E EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO DAS AMÊNDOAS	54
4.6.1 Preparação das amostras	54
4.6.2 Avaliação da qualidade e estabilidade foto-oxidativa	55
4.6.3 Determinação de carotenoides e antioxidantes	56
4.6.3.1 Quantificação de carotenoides totais	56
4.6.3.2 Determinação da atividade antioxidante	56
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE BARU	58
5.2 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU	60
5.2.1 Modelo Matemático para a Extração do Óleo de Baru.....	60
5.2.2 Caracterização morfológica da amêndoa pré e pós- prensagem	63
5.3 INFLUENCIA DOS PARÂMETROS DA OTIMIZAÇÃO NA QUALIDADE DO ÓLEO DE BARU.....	67
5.3.1 Índices de estabilidade oxidativa	67
5.3.1.1 Teor de água – método Karl Fisher.	68
5.3.1.2 Índice de Acidez.....	70
5.3.1.3 Índice de peróxidos.....	72
5.3.1.4 Extinção Específica a 232 nm.....	74
5.3.1.5 Extinção Específica a 270 nm.....	74
5.3.2 Índices analíticos	75
5.3.2.1 Índice de refração	75
5.3.2.2 Índice de saponificação	76
5.3.2.3 Índice de iodo.....	78
5.4 ÍNDICE DE DESEJABILIDADE.....	79

5.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E FOTOESTABILIDADE.....	84
5.5.1 – Índices oxidativos	84
5.5.2 – Índices analíticos	88
5.5.3 – Carotenoides e Atividade Antioxidante.....	91
5.6 CORRELAÇÕES UNIVARIADA DE PEARSON ENTRE OS ÍNDICES QUÍMICOS.....	93
5.7 CORRELAÇÃO MULTIVARIADA - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	96
6. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS.....	100
APÊNDICES	112

INTRODUÇÃO

O Cerrado é um importante bioma brasileiro devido a sua grande extensão e biodiversidade. Possui uma extensão de cerca de 2 milhões de quilômetros quadrados o que representa quase 25 % do território brasileiro. Compreende todo o território dos Estados de Goiás, Tocantins e do Distrito Federal, além de partes dos outros oito estados (BRASIL, 2007). Em termos de biodiversidade possui cerca de 12 mil espécies de plantas terrestres. No âmbito mundial, é a mais diversificada savana tropical do mundo (KLINK, MACHADO, 2005; FORZZA et al., 2010).

Estima-se que 50% da área do Cerrado tenha sofrido algum tipo de modificação por meio da ocupação territorial e econômica, predominantemente de uma agropecuária de caráter predatório. Uma das estratégias para conter esta destruição deste ecossistema é a ampliação de áreas de conservação com uso sustentável de produtos florestais não madeireiros (PFNMs). Dentre os PFMNs do Cerrado, o baru (*Dipteryx alata* Vog.) é realmente o mais vantajoso devido a sua abundância e algumas regiões (BRASIL, 2003; PIMENTEL, 2008).

O baruzeiro, uma espécie nativa do Cerrado, produz um fruto ovóide, tipo drupa, com uma polpa rica em carboidratos sendo pouco utilizado. No interior do fruto encontra-se uma amêndoa, rica em proteínas de alta qualidade e lipídeos (TOGASHI, 1993; TAKEMOTO, 2001). Da amêndoa se extrai o óleo de baru, com aplicações medicinais (SANO, RIBEIRO, BRITO, 2004; SIQUEIRA et al., 2012). Devido ao seu perfil de ácidos graxos e microconstituintes (óleos essenciais e fitoesteróis) é considerado um óleo especial, promissor para as indústrias alimentícias e farmacêuticas. Entretanto, poucos estudos foram realizados quanto à extração do óleo de baru, sua qualidade físico-química e variabilidade química (BORGES et al., 2014; PINELI et al., 2015c; MARQUES et al., 2015a; 2015b).

A extração do óleo é realizada de forma artesanal, por prensagem mecânica, porém, faltam estudos que determinem os melhores parâmetros de extração como temperatura e velocidade de rotação da prensa para se obter óleo com qualidade atrativa para as indústrias. Desta forma, este trabalho tem por objetivo otimizar o processo de extração por prensagem mecânica para obter óleo de baru virgem com o máximo de eficiência e qualidade de acordo com os índices oxidativos e analíticos para óleos vegetais, bem como avaliar a qualidade e a fotoestabilidade de óleos

extraídos em diferentes condições de armazenamento da amêndoa (no fruto e fora do fruto) para as safras de 2015 e 2016.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONSERVAÇÃO DO CERRADO

O Cerrado é um bioma também conhecido como savana brasileira devido a suas características de solo pobre em nutrientes e ácido. Ocupa uma área que representa 25% do território nacional (dois milhões de km²), sendo o segundo maior bioma do país, ficando atrás somente da Amazônia (Figura 1). Estima-se que cerca de 55% do Cerrado já sofreu alguma transformação pela ação humana, o que corresponde a 800.00 km². Isto se deve principalmente pela implantação de monoculturas e pastagens, que podem ser facilmente cultivados após a correção do solo com fertilizantes e calcário (BRASIL, 2007; MACHADO et al., 2004).

Figura 1 - Mapa do Brasil com a área do bioma Cerrado em destaque



Fonte: BRASIL (2007)

Devido aos grandes impactos socioambientais provocados na região do Cerrado por monoculturas e pastagens, diversas iniciativas para a preservação e exploração sustentável do Cerrado têm sido propostas. A criação de unidades de conservação apresenta como a mais adequada para se proteger um bioma e pode ser realizada por estímulos à exploração sustentável da biodiversidade. A exploração pode ser realizada por meio de produtos florestais não-madeiros (PFNMs) que são plantas medicinais e frutas nativas. Além destes a criação de abelhas e animais

silvestres, ecoturismo são atividades que causam pouco impacto ambiental e promove a inclusão social (BRASIL, 2003; KLINK, MACHADO, 2005; PIMENTEL, 2008).

A biodiversidade do Cerrado é equivalente a da floresta Atlântica e Amazônica. Já foram catalogadas no Cerrado cerca de 12.070 espécies de plantas terrestres, enquanto que na Atlântica são 19.355 e na Amazônia, 13.317 (FORZZA, 2010). Deste total de espécies encontradas no Cerrado apenas 71 com propriedades bioativas foram estudadas até o ano de 2013. Isto representa apenas 0,60% das espécies do Cerrado. Estas espécies possuem atividades de inseticida, fungicida, bactericidas, alelopáticas e moluscicidas. Portanto, é crucial que este bioma seja preservado, haja vista que, apenas uma pequena fração de estudos fitoquímicos e biológicos de metabolitos secundários foram realizados (NOVAES et al., 2013).

Dentre as espécies promissoras como produto de extrativismo sustentável do Cerrado está o Barú (*Dipteryx alata* Vog.), sendo considerado, portanto, como um produto florestal não-madeireiro (PFNM). O mesmo já é considerado como ameaçado em extinção no Estado de São Paulo, tendo sua preservação realizada em estufas (*ex situ*).

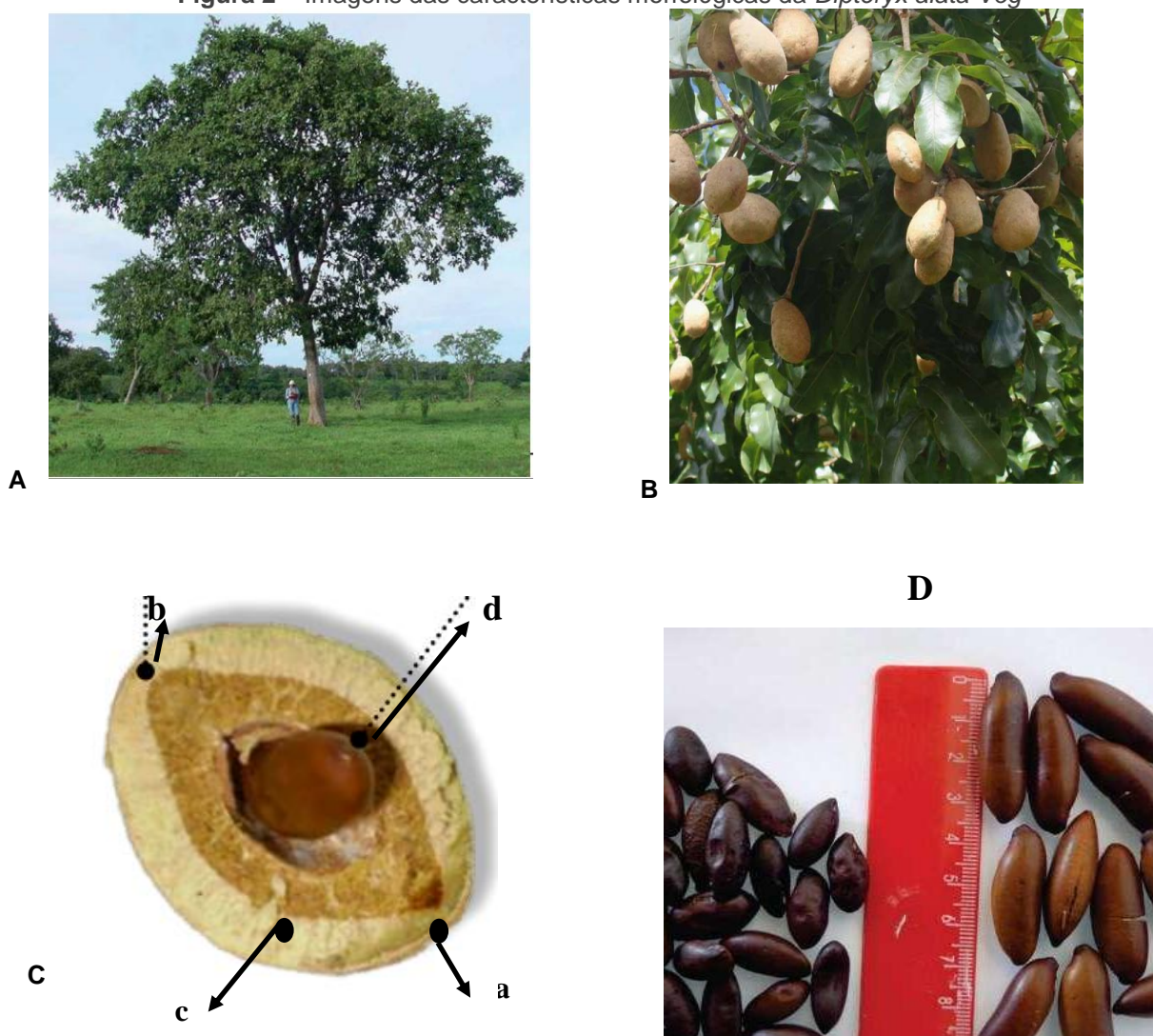
A vantagem do uso do barú em relação a outros PFNM do Cerrado é a sua abundância sendo encontrado em praticamente 30% do bioma com densidade populacional de até 143,3 indivíduos/hectare (VIEIRA, et al., 2006). Além disto, os frutos e amêndoas são de fácil manejo e transporte, ainda podendo ser armazenados por tempo prolongado para serem consumidos durante todo o ano (VIEIRA, et. al., 2006; PIMENTEL, 2008).

Uma das aplicações medicinais comprovadas do barú é sua atividade anti-leishmaniasis (RIBEIRO et al., 2014) e inibição de toxina neuromuscular do veneno de jararacuçu e cascavel (FERRAZ et al., 2012). A polpa do fruto contém sesquiterpeno β -farneseno, composto este que possui atividade anticolinesterásica (VIEIRA et al., 2006). Nesta perspectiva, o óleo de barú é tratado como um óleo especial, semelhante ao de oliva, nozes, avelã, pistache (GUNSTONE; HARWOOD, 2007). O óleo de barú é usado na medicina popular por ter propriedades sudoríferas tônicas, ação antirreumática e regulador menstrual (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).

2.2 BARU (*Dipteryx alata* VOG.)

A família Leguminosae possui cerca de 18 mil espécies e se divide em 3 subfamílias Caesalpinoideae, Mimosoideae e Faboideae. Nesta última apresenta 482 gêneros e cerca de 12 mil espécies na qual encontra-se o baru (*Dipteryx alata* Vog.), uma espécie nativa do Cerrado. O baru também é popularmente conhecido como cumbaru, cumaru, castanha-de-burro, barujó, coco feijão e no exterior é conhecido como *tonka beans* (VIEIRA et al., 2006). A árvore do baruzeiro pode alcançar até 25 m de altura e a copa atinge uma largura de 6 a 11 m de diâmetro. Suas flores são hermafroditas e a floração ocorre de novembro a fevereiro e a frutificação ocorre até agosto. Os frutos possuem o formato ovoide, tipo drupa, possui de 1,5 a 5 cm de comprimento e de cor marrom clara (Figura 2).

Figura 2 – Imagens das características morfológicas da *Dipteryx alata* Vog



Legenda: **A-** Aspecto geral de um baruzeiro. **B-** Ramo com frutos. **C-** Detalhes do fruto: (a) epicarpo; (b) mesocarpo; (c) endocarpo e (d) amêndoa. **D-** Amêndoas características físicas de amêndoas de duas regiões distintas.

Fonte: Vieira et. al. (2006); Carrazza; Cruz e Ávila (2010); Flora do Cerrado (2017).

Os frutos de baru são caracterizados como um legume achatado com um epicarpo fino e pesam em média 25 g, sendo a maior parte constituída pelo endocarpo (16,25 g), seguido pela polpa (7,5 g) e amêndoa (1,25 g). A polpa (mesocarpo) é fibrosa e farinácea de coloração opaca, variando de bege-escuro a marrom-avermelhado. O endocarpo é lenhoso e esponjoso de coloração mais escura, no qual abriga em seu interior uma semente (amêndoa). A semente possui um tegumento liso e brilhante. Seu formato é elíptico com comprimento variando de 14 a 21,5 mm e largura de 7,3 a 10,8 mm. Para obter-se um quilograma de amêndoas é preciso de 600 a 1190 unidades, sendo o peso médio de cada semente variando de $1,17 \pm 0,23$ g (ALMEIDA et al., 1998; FERREIRA et al., 1998; SANO; VIVALDI; SPEHAR, 1999; SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).

Na alimentação humana é aproveitada tanto a polpa do baru quanto a sua amêndoa. Diversos produtos elaborados com o baru já foram estudados, tais como: bolo sem glúten (PINELI et al., 2015a), *cookies* (PINELI et al., 2015b), farinha desengordurada (GUIMARÃES et al., 2012a), óleo de baru refinado (PINELI et al., 2015c), isolado protéico (GUIMARÃES et al., 2012b), granola (SOUZA; SILVA, 2013) paçoca e pé-de-moleque (ALMEIDA; SILVA; RIBEIRO, 1990). A polpa de baru é uma fonte energética rica em carboidratos e fibras. Autores relatam a composição química da polpa de baru com 13,46% de umidade, de 1,78 a 4,34% de cinzas, 4,17 a 5,59% de proteínas, 3,46 a 3,76% de lipídeos, 54,90 e 63,18% de carboidratos e de 19,10 a 29,20% de fibra total (VALLILO et al., 1990 *apud* TOGASHI, 1993; TOGASHI; ALVES et al., 2010).

Tabela 1 – Composição química aproximada da amêndoa de baru relatada na literatura

Componente (%)	Referências			
	Fernandes et al., 2010	Cruz et al., 2011	Sousa et al., 2011	Siqueira, Pacheco e Naves (2015)
Umidade	$3,71 \pm 0,35$	–	$3,49 \pm 0,08$	$7,38 \pm 0,19$
Cinzas	$3,32 \pm 0,11$	$3,01 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,01$	$2,46 \pm 0,43$
Proteínas	$25,81 \pm 1,76$	$24,4 \pm 0,04$	$29,92 \pm 0,37$	$19,72 \pm 0,11$
Lipídeos	$41,97 \pm 1,65$	$43,29 \pm 0,02$	$41,95 \pm 0,44$	$38,37 \pm 0,07$
Carboidratos	13,61	$29,3 \pm 0,05$	12,25	$19,47 \pm 0,22$
Fibra total ¹	–	–	$9,21 \pm 0,21$	$12,60 \pm 0,30$

Legenda:1 – somatório de fibra solúvel e insolúvel.

Rodriguez et al. (2008) monitoraram frutos de baru utilizando espectroscopia fotoacústica e observaram uma alta absorção entre 350 a 450 nm. Sendo que esta faixa de absorção indica uma alta concentração de pigmentos e os autores sugerem que o fruto do baru seja usado como matéria-prima de protetor solar.

Estudo dos fatores antinutricionais da polpa de baru foram realizados por Togashi (1993). Os autores verificaram grande quantidade de taninos em $3112 \pm 121,85 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$, o que pode inibir enzimas e impedir a digestibilidade de proteínas. Outros fatores antinutricionais, tais como, fitatos, inibidores de tripsina e hemaglutininas encontram-se em baixas concentrações.

Quanto à amêndoa do baru, é considerada uma fonte de proteínas e lipídios, principalmente dos ácidos graxos oléico e linoléico, além de fibras e minerais, tais com ferro, zinco e cálcio (TAKEMOTO, 2001). Diversos autores estudaram composição química das amêndoas de baru e uma síntese dos resultados encontrados na literatura pode ser observada no Tabela 1.

A amêndoa de baru quando comparadas as outras castanhas, tais como, o amendoim, macadâmia, castanha-de-caju e castanha-do-Brasil possui de 4 a 8 vezes mais compostos fenólicos (BORGES et al., 2014). Isso explica a o seu efeito antioxidante e o potencial na redução do estresse oxidativo induzido por suplementação oral de ferro em ratos (SIQUEIRA et al., 2012). Entretanto, a torrefação do baru reduz significativamente os compostos fenólicos na amêndoa de baru sem pele (tegumento) (LEMOS et al., 2012).

Togashi (1993) também verificaram os fatores antinutricionais presentes na amêndoa de baru. Diferentemente da polpa, na amêndoa de baru não foram encontrados taninos, porém, observou-se uma elevada concentração de inibidores de tripsina ($38,60 \text{ UTI mg}^{-1}$). Para a amêndoa de baru torrada por 15 minutos à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a concentração de inibidores de tripsina reduz para $0,63 \text{ UTI mg}^{-1}$. Já Siqueira, Pacheco e Naves (2015) encontraram valores de $12,84 \pm 0,10 \text{ UTI mg}^{-1}$ para inibidores de tripsina, $562,87 \pm 3,57 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ para taninos e $312,68 \pm 0,12 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ para fitatos. Para Marin, Siqueira e Arruda (2009), o conteúdo de fitatos da amêndoa de baru é 100 vezes maior do que outros frutos do Cerrado. Os fatores antinutricionais diminuem a biodisponibilidade de proteínas e minerais e, portanto, recomenda-se consumi-las torradas.

Devido seu grande potencial extrativista, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) e a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) criaram políticas para garantir

preços aos produtores. No ano de 2012, a Política de Garantia de Preços Mínimos, sob a tutela do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) por meio da Portaria nº. 522 de 21 de julho de 2010, fixou o preço mínimo do quilo do fruto de baru a R\$ 0,20 (BRASIL, 2012).

Uma análise de mercado realizada em 2016 pela CONAB, um saco de ráfia com 60 kg de frutos rende em média 3 kg de amêndoas e é vendido a 10,00/saco, o que equivale a R\$ 0,167/ kg de fruto, enquanto o preço do quilo da amêndoa é vendido entre R\$ 22,75 a 40,00. Por ser mais rentável a venda das amêndoas, a partir da safra de 2015/2016, o preço mínimo passou a ser dado por quilo da amêndoa, sendo de R\$ 12,05 e posteriormente reajustado para safra de 2016/2017 para R\$ 13,22/ kg de amêndoa (SOUZA, TURINI, FREDDO, 2016).

A produção de frutos por árvore varia muito, segundo relatos de produtores cada árvore produz cerca de 2 a 5 sacos de 60 kg. Sendo que cada quilograma de frutos contém cerca de 30 unidades e cada quilograma de amêndoas contém cerca de 700 unidades. Entretanto, ainda é preciso de mais estudos ou anotação sistematizada de dados da produtividade realizada por produtores durante as coletas para estimar fidedignamente a produção de frutos de baru por árvore (BRASIL, 2012).

Sano, Ribeiro e Brito (2004) expõe que a produtividade estimada de amêndoas de baru é de 0,16 a 0,84 toneladas por hectare, considerando que hajam 100 baruzeiros por hectare (ha). Sendo assim, a produtividade pode atingir valores semelhantes aos das demais oleaginosas (Tabela 2). Importante salientar que os valores estimados correspondem a produção de amêndoas de baru por extrativismo de baruzeiros nativos. Atualmente há um único relato de produção de baruzeiros em lavouras ecologicamente sustentável, composta, em média, por 200 baruzeiros.ha⁻¹ (GUIMARÃES, 2016). De acordo com o documento Boas Práticas de Manejo para o Extrativismo Sustentável e Orgânico – Baru (*Dipteryx alata* Vog.) (BRASIL, 2012) e o Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Baru (CARRAZZA e ÁVILA, 2010), após a coleta dos frutos caídos no chão, devem ser acondicionados em sacos de plástico polietileno ou ráfia limpos e armazenados em locais limpos, arejados, protegidos contra chuva e animais como galpões, paiol, cômodos desocupados entre outros, empilhados sobre estrados e afastados de paredes. Caso os frutos estejam úmidos durante a coleta antes de armazená-los devem ser secos ao sol.

Tabela 2 – Comparação de produção de óleo por hectare (t.ha⁻¹) de diferentes espécies oleaginosas

Oleaginosa	% Óleo	Produção de óleo (t.ha ⁻¹)
Palma	26	3,0 – 6,0
Girassol	38 – 48	0,5 – 1,5
Canola	40 – 48	0,5 – 0,9
Amendoim	40 – 50	0,6 – 0,8
Soja	17	0,2 – 0,6
Baru	38,37 – 43,29	0,32 – 0,36*

* valores estimados considerando a produtividade de 0,84 t.ha⁻¹.

Fonte: Adaptado de (PRADO, 2016; SANO, RIBEIRO, BRITO, 2004).

2.3 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais são geralmente obtidos de grãos e sementes ricos em lipídeos, tais como a soja, girassol, canola, algodão e amendoim. Há também óleos obtidos de frutos, denominados corretamente de azeites, tais como palma (dendê) e Oliva (azeitona). O processo de obtenção dos óleos vegetais pode ser por prensagem e/ou extração com solventes como hexano e isopropanol (GUNSTONE, 2011).

O azeite de oliva pode ser consumido diretamente após a extração por prensagem, entretanto, para a maioria dos óleos vegetais é necessário o processo de refino para remover componentes indesejáveis, sem os quais podem levar a deterioração por auto-oxidação, rancidez hidrolítica dos óleos ou por conter substâncias tóxicas. Porém o refino também remove compostos benéficos presentes em pequenas quantidades, tais como fitoesteróis e antioxidantes naturais como carotenoides e tocoferóis (GUNSTONE, 2011).

No cenário mundial há uma crescente demanda pelos óleos vegetais, como exemplo tem-se o óleo de palma, como substituto de gorduras animais e como biocombustível. Isso alterou a dinâmica socioambiental dos sistemas produtivos que gerou impactos ambientais em países grandes produtores, como a Indonésia e Malásia. A fim de minimizar impactos, o governo brasileiro criou o programa nacional para promover a expansão de óleo de palma com inclusão social e desenvolvimento sustentável, por meio do Decreto-Lei 7.172/10 (MONTEIRO E HOMMA, 2014).

Desde 2013, a produção mundial de óleos cresceu em 13,24%, chegando a 194,33 milhões de toneladas em maio de 2017. O Brasil é o sétimo maior produtor,

com 8,94 milhões de toneladas, tendo a participação principal da soja. O óleo de palma é o mais produzido no mundo, seguido pelo óleo de soja, canola e girassol, sendo a Indonésia a maior produtora de óleo vegetal (principal fonte a palma) no mundo (USDA, 2017).

Portanto, novas fontes de óleos vegetais contribuem para o conhecimento e desenvolvimento de estratégias de preservação dos biomas brasileiros, para o atendimento desta crescente demanda e para o avanço nas pesquisas em inovações tecnológicas voltadas para o aproveitamento da nossa biodiversidade.

2.3.1 Extração de óleos vegetais

Os principais fatores que afetam a eficiência da extração de óleos vegetais são o conteúdo de umidade da oleaginosa, pré-tratamentos de extração e o tipo de extração (LUTHRIA, 2004). Para a extração do óleo vegetal é necessário a ruptura da interface da membrana lipoproteica, facilitando a dispersão do sistema coloidal formado por glóbulos de óleo. Os glóbulos de óleo são armazenados no interior da célula oleaginosa juntamente com fosfolipídios e proteínas (DOMINGUEZ; NÚÑES; LEMA, 1994). Várias espécies vegetais possuem organelas para armazenar óleos em uma diversidade de tecidos, necessitando assim de diferentes métodos de extração (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Assim, os métodos de extração podem ser: fervura (DEUS, 2008), prensagem (hidráulica ou contínua), solventes orgânicos (MORETTO & FETT, 1998), fluidos supercríticos, líquidos pressurizados, irradiação por micro-ondas, ultrassom (CAMEL, 2001; SANTOS et al., 2016) e extração enzimática (DOMINGUEZ; NÚÑES; LEMA, 1993).

Devido à origem do material vegetal, estes podem conter materiais estranhos como partes de plantas, pedras, insetos, metais e elevada umidade. Portanto, antes de ocorrer a extração, alguns pré-tratamentos são necessários para aumentar o rendimento da extração ou para obter óleos com padrão de qualidade desejáveis. Em grãos como leguminosas faz-se necessário a secagem e o controle de umidade e temperatura de armazenamento para prevenir a contaminação por fungos e inibir a ação de lipases (SHAHIDI, 2005).

2.3.1.1 Limpeza e Armazenamento

Dependendo da oleaginosa é necessária uma pré-limpeza antes e após a secagem (SHAHIDI, 2005). O armazenamento possui a função de conservar a qualidade da oleaginosa mais próxima possível do seu estágio de maturação/colheita. A soja, principal oleaginosa é considerada de vida curta, podendo ser armazenada por período de um ano em condições adequadas. As oleaginosas atingem seu ponto de colheita quando seu conteúdo de umidade se encontra em torno de 14 a 20 % e após a colheita sofrem reações de deterioração que, até certo ponto, podem ser retardadas por técnicas adequadas de colheita, secagem, beneficiamento, manuseio e armazenamento (POPINIGIS, 1985). A armazenabilidade de grãos é influenciada por 4 fatores: característica químicas do grão, qualidade inicial do grão, teor de água do material/ambiente e temperatura de armazenamento, sendo os dois últimos mais importantes durante o armazenamento (DELOUCHE, 1977).

As características químicas de oleaginosas como a soja, por exemplo, são intrínsecas e correspondem a suscetibilidade para ocorrer transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas durante o armazenamento. As etapas que precedem o armazenamento como danificação durante a colheita, contaminações, presenças de impurezas, injúrias térmicas durante a secagem e impactos influenciam na qualidade inicial (DELOUCHE, 1977).

Armazenamentos com teores de umidade elevados (45 a 60%) levam a processo de germinação. Entre 12 a 20% de umidade pode acelerar reações enzimáticas e processos de deterioração levando ao aumento de ácidos graxos livres, aumento da temperatura causada pela elevada taxa respiratória, diminuição do conteúdo lipídico e ataques por insetos e micro-organismos, como *Aspergillus* e *Penicillium* (POPINIGIS, 1985).

Em contrapartida umidades inferiores a 5% podem acelerar a degeneração das membranas celulares favorecendo a geração de radicais livres a partir da autocatálise de ácidos graxos insaturados. Estes, ao reagirem com o oxigênio atmosférico, produzem hidroperóxidos, indesejáveis para a produção de óleos vegetais (POPINIGIS, 1985, ORDOÑEZ, 2005).

Durante o armazenamento os principais fatores extrínsecos a serem observados são a umidade relativa do ar e a temperatura de armazenamento. Neste contexto, a umidade da oleaginosa tenderá atingir um equilíbrio higroscópico com a

umidade relativa do ambiente, ou seja, a pressão de vapor d'água encontrada no grão da oleaginosa tende a se igualar à pressão de vapor d'água do ambiente em que se encontra (MARCO-FILHO, 2005).

Se a umidade relativa oscila durante o armazenamento, o grão de oleaginosa poderá ceder ou absorver umidade para alcançar o equilíbrio higroscópico. Oleaginosas com teor de água alto possuem pressão de vapor elevada, enquanto baixos teores de umidade refletem pressões de vapor reduzidas. Assim, grãos de oleaginosas com baixo teor de água tendem a absorver água em ambientes com elevada pressão de vapor (umidade relativa alta) (MARCO-FILHO, 2005).

O aumento da temperatura de armazenamento pode refletir em uma redução na umidade relativa e conseqüentemente a redução do teor de água da oleaginosa, contudo acelera reações químicas e bioquímicas indesejáveis. A elevação de 10°C reduz a umidade relativa em cerca de 50%. Oleaginosas como linho, amendoim e soja tendem a atingir o equilíbrio higroscópico com os teores de umidade de 7,9, 7,2 e 9,3% quando armazenados em umidade relativa de 60% a 25 °C. (PUZZI, 2000). No geral os valores críticos de umidade para grãos oleaginosos são de 11%. (ATHIÉ et al., 1998).

Para amêndoas de baru foi encontrado estudo em andamento na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, para avaliar o teor de água crítico durante o armazenamento sem divulgação de resultados.

2.3.1.2 Preparação

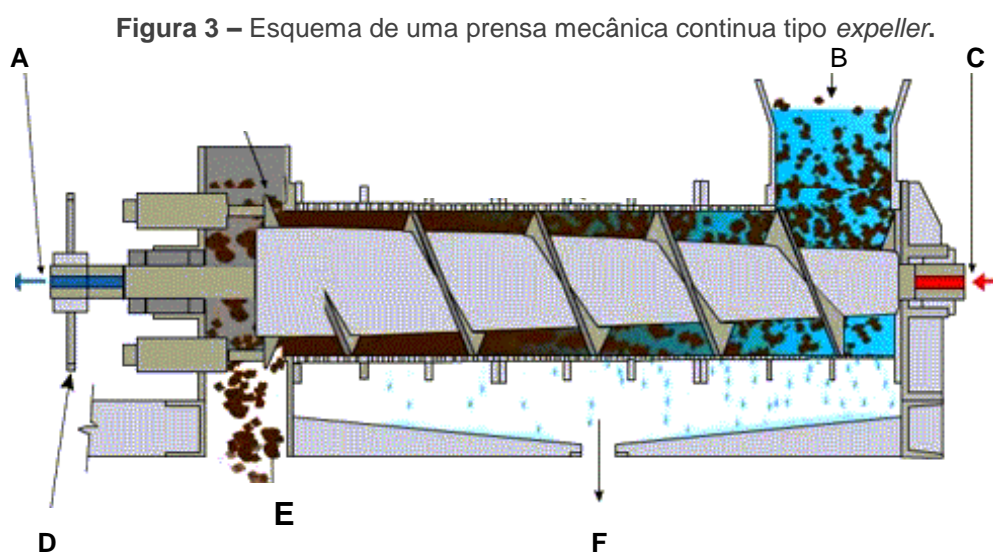
Segundo Sahidi (2005), antes da extração as oleaginosas devem passar por processos que auxiliam na retirada do óleo presente no interior das células. As etapas necessárias para a preparação dependem de cada oleaginosa e em geral a preparação consiste em limpeza, quebra, remoção de materiais aderidos aos grãos (cascas, fibras), trituração, cozimento (ou condicionamento) e laminação.

A redução do tamanho da oleaginosas na etapa de trituração facilita a difusão do óleo no interior da célula vegetal. Em contrapartida uma extrema redução do tamanho dificulta o escoamento na extração por solvente. Em geral, quantidade de partículas com 5 mm não deve ultrapassar de 5 a 10%. O cozimento e a extrusão à altas temperaturas (90 a 115°C) favorecem a extração pela desnaturação de proteínas, inativação de enzimas como lipases e lipo-oxigenases e pelo rompimento de paredes celulares (DIJKSTRA, 2013).

2.3.1.3 Métodos de Extração

A extração por prensagem é mais utilizada para a obtenção de óleo em baixa escala e por ser um processo simplificado. As prensas utilizadas podem ser contínuas, dotadas de uma rosca sem fim, ou hidráulicas, composta por um cilindro perfurado (Figura 3). À medida em que a oleaginosa avança pelo comprimento da rosca ocorre um aumento de pressão gradativa sobre a oleaginosa. Com isso o óleo é expulso pelas ranhuras do barril contendo de 5 a 15% de partículas finas da oleaginosa (SHAHIDI, 2005).

Entretanto, a eficiência da extração por prensagem é inferior à extração por solvente. Por este motivo estudos de otimização dos parâmetros do processo, configurações geométricas da prensa e pré-tratamentos da oleaginosa são realizados para atingir a eficiência máxima (TOSCANO; FOPPA PEDRETTI, 2007).



Legenda: A – Saída de vapor condensado; B – alimentação de oleaginosa; C – Entrada de vapor; D – roda motriz; E – Saída de torta; F – Saída de óleo; G – Cone de pressão.

Fonte: Doing Machinery (2017).

Durante a prensagem contínua ocorre o aumento da temperatura devido o atrito do material no espaço entre a rosca sem fim e o cilindro. O material a ser prensado passa pelo cilindro em uma taxa de fluxo que reduz gradualmente, aumentando a força de compressão e o atrito. Devido a isso, durante a compressão podem ocorrer degradações de compostos termolábeis tais como óleos essenciais e fitoesteróis. Entretanto, o aumento da temperatura favorece a extração do óleo devido

coalescência dos glóbulos de óleo (BRENNAN et. al., 1998; TUREK, STINTZING, 2013).

A extração por solvente é significativamente mais eficiente do que a extração mecânica sendo que este processo é capaz de extrair óleo de 1000 a 5000 toneladas de oleaginosa por dia. O solvente mais usado para a extração é o composto por uma mistura de isômeros do hexano com ponto de ebulição entre 65 a 69°C sendo constituído por cinco etapas: extração por solvente, destilação da miscela (solvente + óleo), dessolventização da torta, secagem e tostagem da torta e recuperação do solvente. (GUNSTONE, 2011; SHAHIDI, 2005).

Antes da extração por solvente a oleaginosa passa por pré-tratamentos semelhantes a extração por prensagem. Uma junção dos dois processos com uma pré-prensagem auxilia na difusão do óleo no interior da oleaginosa para a o solvente. A maioria dos extratores funcionam com fluxo contracorrente de oleaginosa/solvente, em vários estágios. O fluxo de solvente é controlado de modo que a concentração final da micela esteja entre 25 a 30%. Neste processo apenas 1% de óleo residual permanece na torta (SHAHIDI, 2005; TZIA; LIADAKIS, 2003).

Estudos demonstraram que a taxa de extração de óleo é influenciada por um número de fatores, incluindo a espessura, tamanho, forma e estrutura interna das partículas da oleaginosa; da capacidade intrínseca de difusão de solvente e óleo, que é determinada principalmente pelas viscosidades de ambos; e, especialmente, a baixos níveis de óleo, a taxa de extração de outras substâncias que são menos solúveis do que os lipídeos, que são os principais componentes de interesse em óleos vegetais. Entre estes fatores, o que mais pode afetar a eficiência é a espessura dos flocos da oleaginosa (TZIA; LIADAKIS, 2003).

2.3.2 Composição química dos óleos vegetais

Óleos vegetais são compostos, majoritariamente, por triacilglicerois (TAG) que representa de 95 a 97% do total e os componentes minoritários representam de 2 a 5%. Dos componentes minoritários que podem se encontrar são os diacilglicerois (DAG), os monoacilglicerois (MAG), ácidos graxos livres (AGL), ácidos graxos oxigenados (AGO), ácidos graxos cíclicos, dímeros de ácidos graxos, fosfolipídios e compostos da fração insaponificável (não formam sabões em presença de álcalis) como terpenos, hidrocarbonetos, fitoesteróis e tocoferóis (RODRIGUEZ-ESTRADA, 2000; VRBKOVÁ et al., 2014).

Os ácidos graxos conferem aos óleos vegetais suas principais propriedades físico-químicas como a hidrofobicidade, ponto de fusão e viscosidade. Os diferentes óleos vegetais possuem propriedades distintas devido ao seu perfil de ácidos graxos podendo conter diferentes quantidades relativas de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

Naturalmente são encontrados ácidos graxos não ramificados e com número par de átomos de carbonos, sendo os mais comuns contendo de 16 a 22 carbonos, mas podendo encontrar também de 4 a até 28 carbonos. Os ácidos graxos são divididos em dois grupos de acordo com a presença de duplas ligações: saturados (SFAs) e insaturados. Os insaturados podem ser subdivididos em monoinsaturados (MUFAs) ou poli-insaturados (PUFAs), sendo estes predominantemente encontrados com isomeria geométrica *cis* (CZAMARA et al., 2015).

O principal papel dos ácidos graxos no metabolismo é o de fornecer energia, mas do ponto de vista fisiológico e patológico os ácidos graxos desempenham funções importantes. É bem conhecido que PUFAs abaixam os níveis de colesterol e os SFAs como o ácido mirístico e palmítico tendem a aumentar os níveis de colesterol no sangue. PUFAs como o ácido Linolêico (ômega-6) e Ácido Linolênico, (ômega-3) também desempenham funções essenciais à vida e não são sintetizados no organismo humano e por este motivo são chamados de ácidos graxos essenciais. O ácido linolênico é um precursor importante na biossíntese dos ácidos eicosapentaenoico C20:5 (EPA) e C22:6 docosaenoico (DHA). O EPA e DHA são participam na formação de membranas celulares desempenhando várias funções, participam do crescimento e desenvolvimento de neurônios e atividades no sistema circulatório e imune (MURRAY et al., 2014).

O conhecimento do perfil de ácidos graxos auxilia na predição das características químicas importantes dos óleos como a resistência a degradações a altas temperaturas e a oxidação e físicas como o ponto de fusão. Sabe-se que quanto mais insaturações, menos estável a termodegradação e oxidação e menor o ponto de fusão dos óleos (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; FENNEMA, 1996).

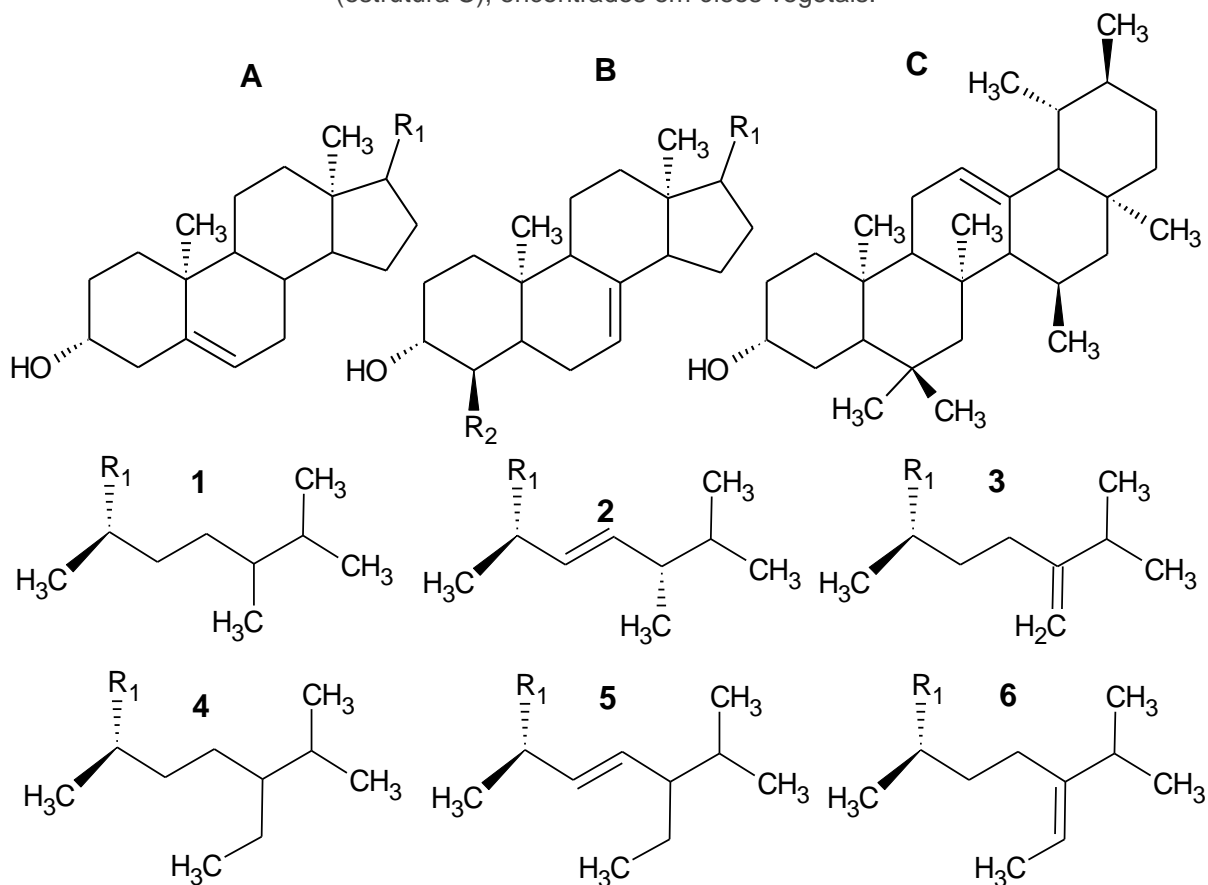
Na fração insaponificável encontram-se, hidrocarbonetos, carotenoides, tocoferóis, tocotrienóis, alcoóis graxos, terpenos e fitoesteróis. Desta fração, os compostos de cadeia curta (ácidos graxos de cadeia curta, derivados de compostos alifáticos, fenilpropanoides, monoterpênicos, sesquiterpênicos e diterpênicos) são voláteis e podem ser separados por destilação, denominados de óleos essenciais (OE). A

fração de alto peso molecular, não volátil é composta por fitoesteróis (triterpenos), carotenoides (tetraterpenos) e outros constituintes da fração insaponificável (RODRIGUEZ-ESTRADA, 2000; TUREK; STINTZING, 2013).

Os componentes majoritários nos OE são os terpenos e fenilpropanoides, sendo os monoterpenos, sesquiterpenos e seus derivados oxigenados os principais representantes. Estes compostos possuem atividade biológica, sendo um ou dois compostos como agente principal de uma atividade específica, ou apresentam sinergismo entre a maioria dos componentes do OE. As atividades biológicas que os OE apresentam são inseticidas, antimicrobiano, antiviral, antimutagênico, antiproliferativo, antioxidante, anti-inflamatório, modulador imunológico, antiprotozoário, antifúngico e antinociceptivos (FLORES; BECK; SILVA, 2016; LANGEVELD; VELDHUIZEN; BURT, 2013; LENARDÃO et al., 2016; PERRICONE et al., 2015; RAUT; KARUPPAYIL, 2014).

Há mais de 4000 tipos de terpenos encontrados em vegetais, sendo que mais de 100 destes são fitoesteróis. Os fitoesteróis são compostos de estrutura semelhante à do colesterol, diferenciando pela presença de um grupo metil ou etil e contendo de 27 a 29 átomos de carbono na sua estrutura. Os principais fitoesteróis encontrados em óleos vegetais são (Figura 4) β -sitosterol (A4), campesterol (A1) e estigmasterol (A5). A ação nutracêutica destes se dá principalmente pela competição com o colesterol durante a sua absorção na dieta, o que reduz os níveis de colesterol no sangue e, conseqüentemente, redução da lipoproteína de baixa densidade (LDL – low-density lipoprotein), responsável por problemas cardiovasculares. Além disso, alguns fitoesteróis possuem atividade anti-inflamatória, anticarcinogênica (CHIOU et al., 2012; MOREAU; WHITAKER; HICKS, 2002; YANKAH, 2006).

Figura 4 - Exemplos de estruturas esteroidais com anéis tetracíclicos (A e B) e pentacíclico (C) além das diferentes cadeias laterais (R1) correspondentes a fitoesteros 4 –desmetilesteros (estruturas A e B quando $R_2 = -H$), 4 – metilesteros (estrutura B quando $R_2 = -CH_3$) e 4,4 – dimetilesterol, α -amirina (estrutura C), encontrados em óleos vegetais.



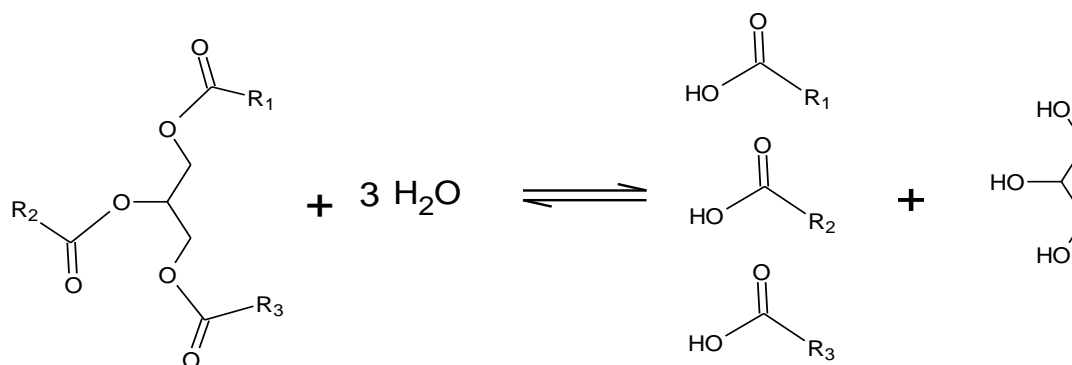
Legenda: A1 – Campesterol; A2 – Brassicasterol; A4 – Sitosterol; A5 – Estigmasterol; A6 Δ^5 – Avenasterol; B4 – Stigmastenol ($R_2 = -H$); B6 – Δ^7 – Avenasterol ($R_2 = -H$); B3 – Gramisterol ($R_2 = CH_3$); B6 – Citrostadienol ($R_2 = CH_3$); C - α -amirina. Fonte: Adaptado de SHAHIDI, 2005.

2.3.3 Reações químicas indesejáveis em óleos vegetais

As principais reações químicas indesejáveis dos óleos vegetais são ocasionadas devido às características estruturais dos acilgliceros e AGLs. Os acilgliceros por possuírem a função éster podem sofrer reações de hidrólise catalisadas por água, ácidos, bases (saponificação) e lipases. A mais comum em óleos é a hidrólise catalisada por água produzindo AGL, conforme a reação da Figura 5. Já MUFAs e PUFAs insaturados são propensos a reações de oxidação enzimáticas e não enzimáticas. As reações de oxidação não enzimáticas ocorrem por dois mecanismos distintos: auto-oxidação e foto-oxidação. Estas reações de oxidação são favorecidas por cinco fatores: oxigênio, aquecimento, luz, pró-oxidantes e tempo.

(BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; CHEN; MCCLEMENTS; DECKER, 2011; CHOE; MIN, 2006; JOHNSON; DECKER, 2015; SHAHIDI, 2005).

Figura 5 – Hidrólise completa de um triacilglicerol (TAG) provocada pela água presente em óleos vegetais, produzindo três AGL e um glicerol



Os mecanismos de oxidação não enzimáticos dos óleos acontecem pela reação entre MUFAs e PUFAs com dois tipos de oxigênios, de acordo com a configuração eletrônica de cada um (Figura 6). Um deles é o oxigênio triplete (oxigênio atmosférico) $^3\text{O}_2$, com dois elétrons desemparelhados, sendo a forma mais comum e menos reativa. A outra forma é a forma excitada, oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$. O oxigênio singlete é $22,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ mais reativo que o oxigênio triplete e com tempo de vida curto (50-700 μs) (CHOE; MIN, 2006; GUNSTONE, 2004; JOHNSON; DECKER, 2015).

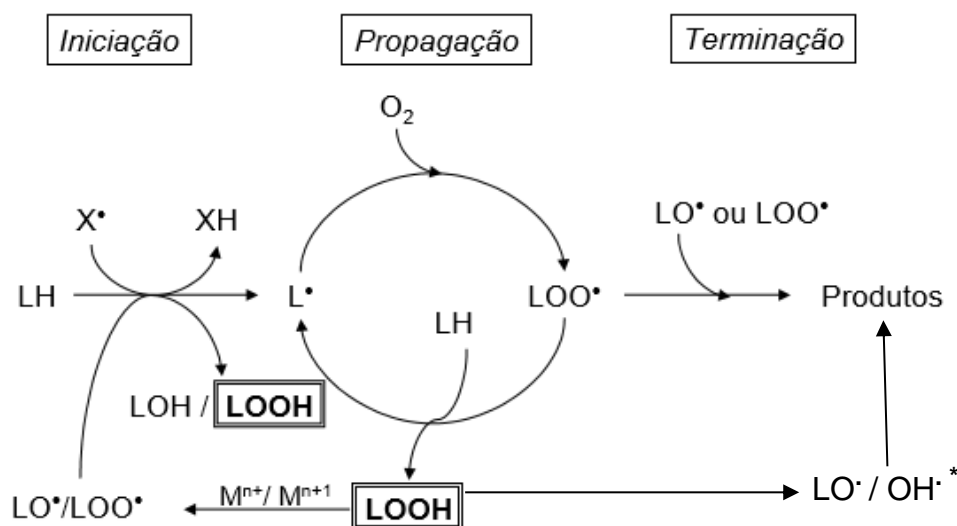
2.3.3.1 Auto-oxidação lipídica

A reação de auto-oxidação ocorre entre AGIs com o $^3\text{O}_2$ ocorre por um mecanismo de reação radicalar, haja vista que a reação direta entre o $^3\text{O}_2$ com o AGIs não é energeticamente favorável. Portanto, a reação acontece em três estágios: iniciação, propagação e terminação. A iniciação se dá com a remoção de um hidrogênio alílico e, portanto, depende da energia de dissociação homolítica da ligação C-H. A presença de duplas ligações enfraquece a ligação C-H adjacente, favorecendo a formação de radicais nestas posições. A energia de dissociação do hidrogênio alílico do ácido linoleico é de aproximadamente 85 kcal.mol^{-1} , enquanto do ácido oleico é de aproximadamente 95 kcal.mol^{-1} . Conseqüentemente, as taxas relativas de auto-oxidação do ácido linoleico e linolênico são 27 e 77 vezes maior que do oleico, respectivamente. Apesar da etapa de iniciação não ser totalmente elucidada, sabe-se que a ação de metais, aquecimento e luz são os que promovem a

cetonas, álcoois, ácidos, ésteres e hidrocarbonetos de cadeia curta. Este estágio é conhecido como oxidação secundária e os produtos formados são voláteis, podendo ser detectados organolepticamente como *off-flavors* (CHOE; MIN, 2006).

Na terminação, os produtos formados são espécies não radicalares, interrompendo a reação em cadeia. Estes produtos são formados por quatro caminhos diferentes: por combinação entre dois radicais, pela cisão de radicais, por co-oxidação de antioxidantes produzindo radicais estáveis ou por eliminação. Um esquema com as três etapas da auto-oxidação pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 - Esquema associando as três etapas da auto-oxidação com o oxigênio triplete.



Legenda: LH é um ácido graxo insaturado, X^\bullet é qualquer radical capaz de abstrair um átomo de hidrogênio alílico, L^\bullet , OH^\bullet , LO^\bullet e LLO^\bullet são radicais alquila, hidroxila, alcóxila e peróxila, respectivamente. LOH e LOOH são álcoois e hidroperóxidos, respectivamente.

* o radical Hidroxila pode combinar com outro radical para produzir uma espécie não radicalar.

Fonte: Adaptado de MIYAMOTO (2005).

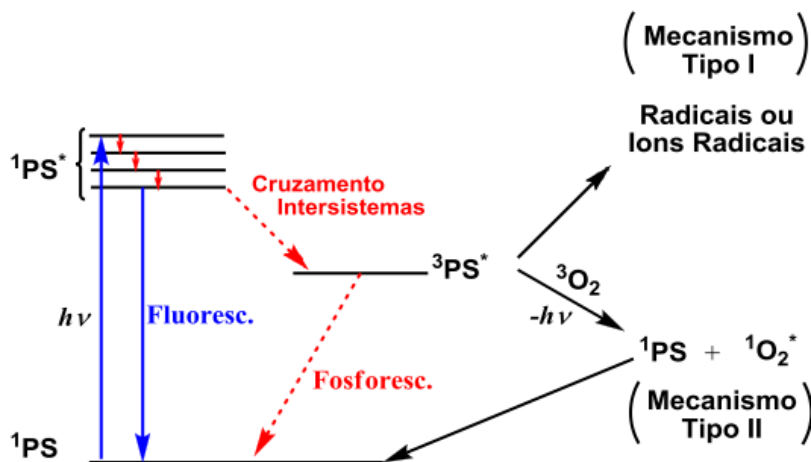
2.3.3.2 Foto-oxidação lipídica

Os radicais livres podem ser formados diretamente quando expostos a radiação ultravioleta (comprimento de onda abaixo de 254 nm), seguindo o mecanismo de auto-oxidação. A foto-oxidação ocorre quando expostos a luz visível (comprimento de onda maior que 400 nm) com a presença de fotossensibilizadores e oxigênio. Os fotossensibilizadores mais conhecidos são a clorofila, riboflavina, mioglobina e aminoácidos aromáticos. A foto-oxidação pode ocorrer por dois mecanismos,

conhecidos como tipo I e tipo II (CHOE; MIN, 2006; GUNSTONE, 2004; SHAHIDI, 2005).

Ambos os tipos de foto-oxidação iniciam quando um fotossensibilizador absorvem a energia de um fóton passando do estado singlete fundamental (^1PS) para seu estado singlete excitado ($^1\text{PS}^*$). O $^1\text{PS}^*$ pode devolver a energia luminosa voltando para o estado fundamental ou gerar calor pela interconversão da energia. Outra possibilidade é a diminuição da energia por cruzamento Inter-sistema gerando um fotossensibilizador no estado triplete excitado ($^3\text{PS}^*$). No mecanismo do tipo I o $^3\text{PS}^*$ a espécie a ser oxidada transfere um elétron ou prótons para o fotossensibilizador formando um radical livre. No tipo II o $^3\text{PS}^*$ transfere a energia para um $^3\text{O}_2$ o convertendo assim em $^1\text{O}_2$, altamente reativo (Figura 8). Ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente e o favorecimento de um em relação ao outro depende da estrutura do PS e das concentrações das espécies químicas (OLIVEIRA et al., 2015; MIYAMOTO, 2005).

Figura 8 – Estados eletrônicos de fotossensibilizadores durante uma reação de foto-oxidação e os mecanismos envolvidos.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2015)

Devido à alta reatividade do $^1\text{O}_2$ a foto-oxidação possui taxa de velocidade de reação extremamente superior a auto-oxidação. Além disso há pouca diferença entre as taxas de MUFAs e PUFAs (Tabela 3). A reação é espontânea, com o $^1\text{O}_2$ agindo como eletrófilo e as duplas ligações dos AGIs como nucleófilos. Por um mecanismo de adição do tipo ene o $^1\text{O}_2$ é adicionado espontaneamente em qualquer átomo de carbono da dupla ligação e simultaneamente abstrai um hidrogênio alílico produzindo um hidroperóxidos com configuração *trans* (GUNSTONE, 2004).

Tabela 3 – Taxas relativas entre ácidos graxos insaturados, oleico (MUFA), linoleico e linolênico (PUFAs).

Reação	Oxigênio	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Auto-oxidação	$^3\text{O}_2$	1	27	77
Foto-oxidação	$^1\text{O}_2$	3×10^4	4×10^4	7×10^4

Fonte: GUNSTONE (2004).

A reação com o $^1\text{O}_2$ possibilita a formação de dienos conjugados e não conjugados (Reação 1 - Figura 9), diferente da auto-oxidação que são formados apenas dienos conjugados. Por exemplo, a foto-oxidação do ácido linoleico podem ser gerados quatro hidroperóxidos diferentes, enquanto a auto-oxidação são gerados apenas dois hidroperóxidos (JOHNSON; DECKER, 2015).

No ácido linoleico a maior proporção (~66%) dos hidroperóxidos formados na foto-oxidação ocorrem nos carbonos 9 e 13 resultam em dienos conjugados e descritos como dienos externos. Estes hidroperóxidos são idênticos aos produzidos pela auto-oxidação. Em menor proporção (~34%) os hidroperóxidos são formados nos carbonos 10 e 12, produzindo dienos não conjugados e estes são descritos como dienos internos. A menor proporção de hidroperóxidos internos se dá pela sua conversão a hidroperóxido- β -peróxido com $^3\text{O}_2$ e $^1\text{O}_2$ (GUNSTONE, 2004).

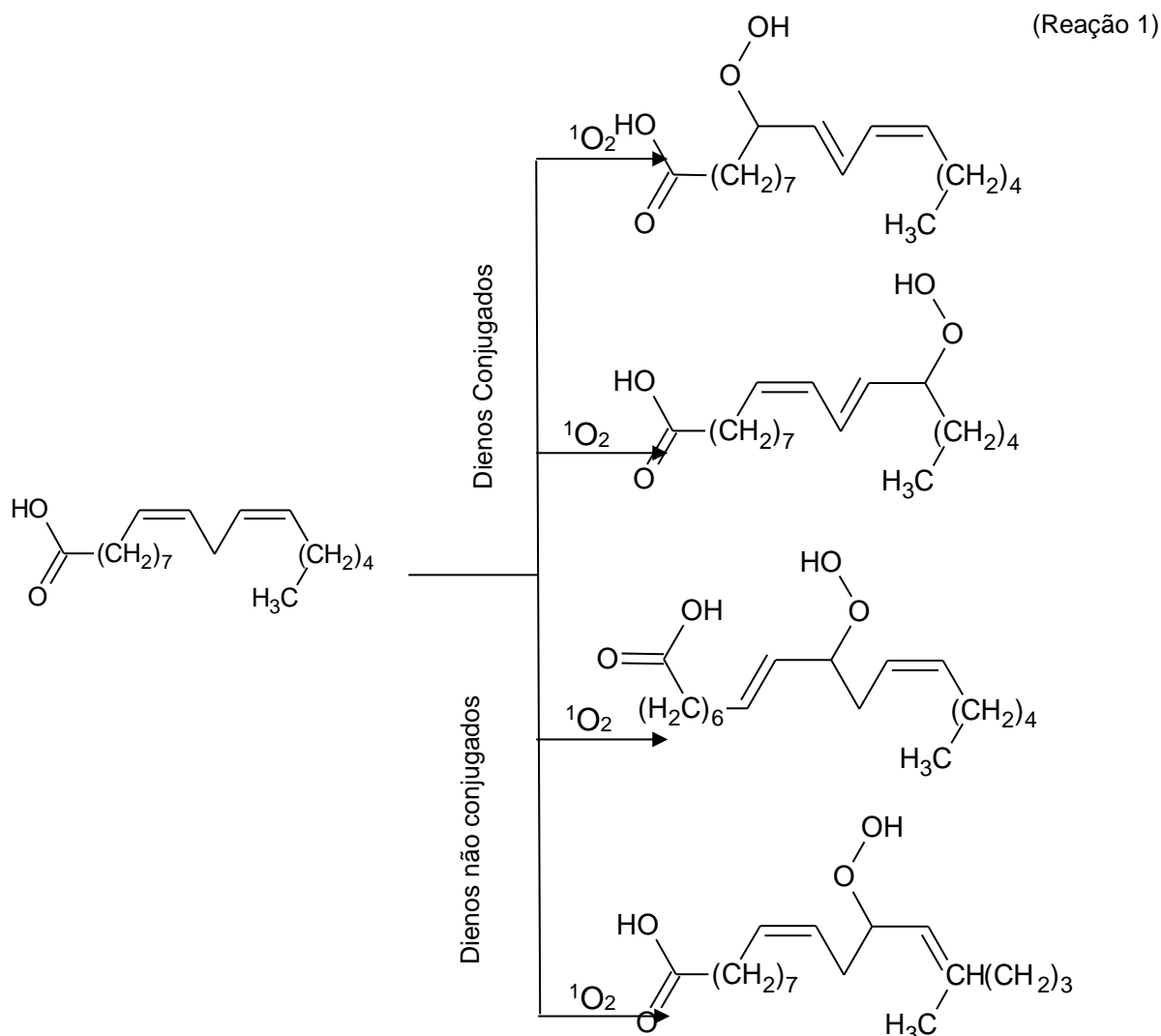
Além da reação do tipo ene, outros mecanismos de reação com o $^1\text{O}_2$ são observados. A cicloadição [2+2] (Reação 2 – Figura 9), mais comum, devido a maior disponibilidade de substratos e a cicloadição [4+2], ou Diels-Alder (Reação 3 – Figura 9), entre $^1\text{O}_2$ e dienos conjugados. Na cicloadição [2+2] ocorre a formação de peróxidos cíclicos, moderadamente estáveis, porém, podem sofrer decomposição gerando duas carbonilas. Com dienos conjugados são formados endoperóxidos pelo mecanismo de adição Diels-Alder que podem sofrer decomposição gerando novamente $^1\text{O}_2$ (PRADO, 2009).

A decomposição dos hidroperóxidos formados pela foto-oxidação ocorre da mesma forma que aqueles formados por auto-oxidação. Entretanto, dentre os produtos de decomposição do hidroperóxido de ácido oleico, observa-se mais 2-decenal e octano do que na auto-oxidação. Já na auto-oxidação, foram observados mais octanal e 10-oxo-decanoato. Na decomposição dos hidroperóxidos linoleico e linolênico formados por foto-oxidação foram observados entre os produtos o 2-

heptenal e 2-butenal, enquanto por auto-oxidação a presença destes produtos secundários de oxidação foram insignificantes (CHOE; MIN, 2006).

A fotoestabilidade de um óleo depende de fatores como a sua qualidade inicial, do perfil de ácidos graxos, do tipo de processamento, condições de armazenamento (exposição a luz, calor e oxigênio), presença de metais, umidade e antioxidantes naturais. A avaliação da estabilidade dos óleos pode requerer meses para ser finalizada. Contudo, testes de estabilidade acelerados usando luz e calor tem sido bem-sucedidos. Estudos observaram que a extensão da foto-oxidação dos óleos depende do comprimento de onda da luz, aumentando a deterioração com a exposição em comprimentos de onda curtos e ao longo do tempo (GROMADZKA et al., 2008; SHAHIDI, 2005).

Figura 9 - Reações entre AGI com um 1O_2 para formação de hidroperóxidos por meio do mecanismo do tipo ene (Reação 1), peróxidos cíclicos por meio de cicloadição [2+2] e endoperóxidos por meio da cicloadição [4+2].



Fonte: Adaptado de CHOE; MIN, 2006; MIYAMOTO, 2005; PRADO, 2016.

2.3.4 Antioxidantes Naturais

Antioxidantes são substâncias capazes de diminuir ou inibir significativamente o processo de oxidação. Bem como as substâncias pró-oxidantes são necessárias pequenas concentrações de antioxidantes em relação a grande proporção de substâncias oxidáveis (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2002). Os antioxidantes desaceleram a oxidação por meio da captura de radicais livres, quelação de metais pro-oxidantes, extinguindo 1O_2 , fotossensibilizadores e inativando lipoxigenases (CHOE; MIN, 2009).

Os antioxidantes naturais encontrados em óleos vegetais são tocoferóis, carotenoides, fitoesteróis, compostos fenólicos e lignanas. A alta ingestão destes compostos está associada com a redução de doenças cardiovasculares, crônico degenerativas e câncer (CORONA et al., 2010). Estes podem ser classificados como antioxidantes primários ou secundários. Antioxidantes primários são compostos capazes de converter-se em radicais livres estáveis inibindo as etapas de iniciação ou propagação. Já os antioxidantes secundários agem sem a produção de radicais livres estáveis, como quelantes de metais ou inibindo a foto-oxidação, absorvendo energia do 1O_2 , absorvendo radiação UV-Vis ou decompondo hidroperóxidos em espécies não radicalares (SHAHIDI, 2005). O potencial antioxidante destes compostos pode aumentar por mecanismos de sinergismo. Como por exemplo, tocoferóis podem regenerar carotenoides após terem capturados radicais livres (CHOE; MIN, 2009).

2.4 ÓLEO DE BARU

O consumo de óleos vegetais tem aumentado devido aos seus benefícios para a saúde. O alto conteúdo de ácidos graxos insaturados, entre eles, os ácidos graxos essenciais (linoléico e linolênico), são uma das principais características nutracêuticas dos óleos. Além dos ácidos graxos insaturados, os óleos vegetais também possuem metabólitos secundários (microconstituintes) tais como polifenóis, fitoesteróis, carotenoides, tocoferóis, entre outros compostos. Estes constituintes despertam o interesse das indústrias de alimentos e cosmética devido as suas atividades biológicas (CHIOU et al., 2012; GROMADZKA; WARDENICKI, 2011; VERMAAK et al., 2011).

2.4.1 Perfil de ácidos graxos do óleo de baru

Os lipídeos são os principais componentes presentes na amêndoa de baru. De acordo com Takemoto et al. (2001), os lipídeos correspondem 38,2% da amêndoa de baru e contém cerca de 5 mg 100g⁻¹ de tocoferol. Santos et al. (2016) obtiveram alto rendimento de óleo de baru (94,7%) por meio da extração supercrítica com CO₂. Os mesmos autores relataram que o perfil de ácidos graxos é principalmente de monoinsaturados (52%), seguido por poliinsaturados (26%) e saturados (22%). No Tabela 4 pode ser observado o perfil de ácidos graxos para o óleo de baru já relatado em alguns trabalhos.

De acordo com Santos et al. (2016) e Vera et al. (2009) o ácido graxo majoritário presente no óleo de baru é o ácido oléico. Por ter propriedade emoliente, com alta estabilidade e intensificador da absorção percutânea de fármacos, este ácido graxo é uma matéria-prima promissora na indústria cosmética (VEERMAAK, 2011). Óleos com alta concentração de ácido oléico também são usados em alimentos infantis, sopas, cremes e em microencapsulação (ALVAREZ, RODRÍGUEZ, 2000).

Tabela 4 – Perfil de ácidos graxos reportados na literatura para o óleo de baru

Ácido Graxo (X:Y) (%)	Referências		
	Pineli et al. (2015c)	Santos et al. (2016)	Vera et al.(2009) ¹
Palmítico (16:0)	5,51 ± 0,38	7,8 ± 0,08	6,10
Esteárico (18:0)	3,59 ± 0,20	4,8 ± 0,06	5,27
Oléico (18:1)	37,48 ± 0,6	48,8 ± 0,04	47,15
Linoléico (18:2)	39,40 ± 0,27	26,0 ± 0,17	25,51
Linolênico (18:3)	Nd	0,1 ± 0,01	0,13
Araquídico (20:0)	0,97 ± 0,08	1,2 ± 0,02	1,39
Gadoléico (20:1)	4,27 ± 0,18	2,3 ± 0,03	2,71
Behênico (22:0)	3,76 ± 0,12	4,1 ± 0,06	4,39
Erúcico (22:1)	—	—	0,05
Lignocérico (24:0)	5,02 ± 0,23	3,9 ± 0,10	5,42

Legenda: X corresponde ao número de carbonos do ácido graxo e Y ao número de insaturações presentes na cadeia nd – não detectado. 1 – média de valores de amostras de baru de seis regiões diferentes.

Dos ácidos graxos poli-insaturados, o ácido linoléico é o mais consumido nas dietas. Este ácido graxo reduz os níveis de colesterol do sangue e o risco de doenças coronárias (ZOCK; KATAN, 1998). As deficiências de ácido linoléico e linolênico podem provocar dermatites, perda de cabelo, redução da taxa de crescimento, susceptibilidade a infecções e alterações no cérebro e desenvolvimento da retina em crianças. Para uma pessoa com 60 kg o requerimento necessário de ácidos linoléico e linolênico são de 15 a 45 kcal e de 3 a 7,5 kcal por dia, respectivamente (GRAMLICH, 2015).

2.4.2 Microconstituintes do óleo de baru

Luzia (2012) analisou o conteúdo de fitoesteróis presentes no óleo de baru, extraído a frio com clorofórmio, metanol e água, utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Neste estudo o conteúdo total de fitoesteróis observado foi de 121,73 mg 100 g⁻¹, sendo o componente principal o β -sitosterol (69,12 \pm 0,47 mg 100 g⁻¹) seguidos por campesterol (27,20 \pm 0,02 mg 100 g⁻¹) e estigmasterol (23,89 \pm 1,40 mg 100 g⁻¹). Além dos fitoesteróis o autor encontrou β + λ -tocoferol (339,62 mg kg⁻¹), α -tocoferol (20,36 mg kg⁻¹), δ -tocoferol (15,29 mg kg⁻¹) e aproximadamente 10 μ g g⁻¹ de β -caroteno.

Marques et al. (2015a) determinaram o teor de β -sitosterol livre e estimaram o teor de fitoesteróis livres e totais no óleo de baru obtido por prensagem mecânica. Os autores observaram um teor de fitoesteróis totais de 1464,41 mg kg⁻¹, sendo 1195,49 mg kg⁻¹ de fitoesteróis livres. Neste estudo, apenas o β -sitosterol (1143,95 \pm 11,06 mg kg⁻¹), campesterol (111,03 \pm 2,70 mg kg⁻¹) e estigmasterol (209,43 \pm 2,79 mg kg⁻¹) foram observados.

Marques et al. (2015b) identificaram os microconstituintes presentes no óleo de baru utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa. Os autores identificaram onze constituintes: um monoterpeneo - limoneno; quatro sesquiterpenos: β -elemeno, γ -elemeno, α -cariofileno e β -cariofileno; quatro fitoesteróis - β -sitosterol, estigmasterol, campesterol e cicloartenol e dois tocoferóis - α tocoferol e γ -tocoferol. Os mesmos autores avaliaram dois métodos de prensagem (hidráulica e mecânica contínua) para a extração do óleo de baru. Apesar da eficiência da prensagem hidráulica ser inferior a prensagem mecânica contínua (22,19% e 69,43%, respectivamente) foi o método de prensagem que melhor preservou os

microconstituintes, haja vista que, na prensagem mecânica contínua, não foram detectados os monoterpenos e sesquiterpenos.

Moraes (2016), também analisou os componentes minoritários do óleo de baru extraído por prensagem mecânica a frio (prensa MPE-40 E, Ecirtec® à 50 rpm). Neste estudo o autor identificou três outros compostos além dos encontrados por Marques et al. (2015b). O perfil da fração insaponificável do óleo de baru encontrado foi: 39,75% de β -sitosterol, 23,60% de farnesol, 10,56% de Cicloartenol, 9,94% de esqualeno, 5,59% de beta-amirina, 5,59% de estigmasterol, 2,48% de campesterol e 2,48 % de α -tocoferol.

Durante a avaliação química da fração insaponificável a composição dos microconstituintes pode variar de acordo com o clima, fitossanidade, estágio de maturação e região. Além disto, durante o processamento os óleos essenciais são termolábeis, sensíveis a luz e ao oxigênio, sofrendo oxidação, hidrólise, polimerização, desidrogenação isomerização e rearranjo térmico. A auto-oxidação dos ácidos graxos também pode levar a deterioração dos terpenos. Quanto mais ácidos graxos insaturados estiverem presente, mais susceptível o óleo vegetal será à auto-oxidação (TUREK, STINTZING, 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Otimizar a extração do óleo de *Dipteryx alata* Vog. por prensagem mecânica e avaliar a qualidade do óleos em diferentes condições de armazenamento da amêndoa de frutos coletados nas safras de 2015 e 2016.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o processo extrativo do óleo das amêndoas do baru na prensa mecânica continua tipo expeller pela análise dos efeitos dos parâmetros de rotação e temperatura sobre as variáveis dependentes de eficiência de extração, índices oxidativos e índices analíticos;

- Avaliar os efeitos dos parâmetros de rotação e temperaturas sobre as variáveis dependentes de eficiência de extração e índices analíticos;

- Analisar a eficiência do processo extrativo por comparação morfológica da amêndoa *in natura* e da torta (pós-prensagem);

- Avaliar a qualidade e fotoestabilidade do óleo de baru extraído de amêndoas de duas safras (2015 e 2016), armazenadas por 4 meses, em duas condições de armazenamento: no fruto (NF) e fora do fruto (FF);

- Correlacionar as propriedades físico-químicas antes e após a foto-estabilidade do óleo extraído nas diferentes condições de armazenamento de duas diferentes safras (2015 e 2016).

4 MÁTERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO MATERIAL VEGETAL

Os frutos de baru foram cedidos pela Associação de Desenvolvimento Comunitário de Caxambú (Promessas de Futuro), localizado na zona rural de Pirenópolis, Goiás, no posicionamento geográfico de 16° 01' 26" latitude Sul e 49° 04' 17" de longitude oeste de Greenwich, e 779 m de altitude, região com solo do tipo latossolo ou neossolo litólico e clima classificado como Aw – clima tropical com estação seca no inverno.

Os frutos de baru fornecidos foram coletados no chão após a queda dos baruzeiros localizados em um raio de 18 km, durante os meses de setembro e outubro. Após a coleta os frutos foram lavados para retirada de sujidades, sanitizados com solução de hipoclorito de sódio (100 mL de água sanitária em 100 L de água), enxaguados e secos ao sol. Os frutos foram armazenados em sacos de rafia, em local arejado, a temperatura ambiente e ao abrigo da luz (BRASIL, 2012).

Para a otimização da extração do óleo foram utilizados 20 kg de amêndoa de baru coletados na safra de 2015. As amêndoas foram retiradas dos frutos com o auxílio de um sistema de quebra contendo uma foice (Figura 10). Para a avaliação da qualidade do óleo das safras de 2015 e 2016 foram utilizados 18 sacos de rafia, cada um contendo 60 kg de frutos de baru, em diferentes formas de armazenamentos das amêndoas, sendo no fruto (NF) e fora do fruto (FF) pelo período de 4 meses.

Figura 10 – Equipamento utilizado para a retirada das amêndoas do interior dos frutos de baru com um sistema de foice



Fonte: O autor, 2016

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE BARU

Cerca de 20 g de amêndoas foram trituradas utilizando um mini processador doméstico marca Black & Decker, modelo HC32P. As amostras foram peneiradas utilizando peneiras de 50 mesh para a realização da análises. Realizou-se a determinação dos teores de umidade, cinzas totais e lipídeos presentes nas amêndoas de baru de acordo com os métodos descritos pela *Association of Official Analytical Chemist's* (AOAC, 2004). A umidade das amêndoas foi determinada pelo método de secagem em estufa até peso constante. O teor de cinzas foi determinado por calcinação em forno mufla a 600 °C por 5 horas. O teor de lipídeos foi determinado pelo método de extração por *Soxhlet* por 4 horas.

4.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU

4.3.1 Otimização da extração

Para a otimização da extração foi executado um planejamento fatorial composto rotacional (PFCR), variando dois fatores: rotação da prensa (X_1) e a temperatura de saída da torta (X_2), sendo estas as variáveis independentes. As respostas (variáveis dependentes) foram: eficiência de extração, umidade – Karl Fischer - acidez, índice de peróxido, extinção específica a 232 nm e 270 nm, índice de refração, índice de iodo e índice de saponificação.

Para a realização do PFCR, os valores das variáveis independentes são codificados de acordo com a equação 3:

$$C_i = \frac{x_i - x_m}{d} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo, C_i é o valor codificado do nível; x_i é o valor original do nível; x_m é o valor médio dos níveis (ponto central) e d é o espaçamento entre os níveis.

Ao todo foram realizados ensaios no ponto centrais (nível 0), 4 fatoriais (níveis +1 e -1) e 4 axiais (nível +1,41 e -1,41), conforme a Tabela 5 (RODRIGUES, IEMA, 2014). Para a eficiência da extração (%E) os ensaios dos níveis fatoriais e axiais foram realizados em duplicata e o ponto central em triplicata, totalizando 19 ensaios. Para as demais respostas os ensaios dos níveis fatoriais, axiais e o ponto central foram realizados em triplicata, totalizando 27 ensaios.

Os dados foram tratados utilizando o programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004) para analisar os efeitos dos parâmetros e a adequação do modelo pela avaliação da falta de ajuste, do coeficiente de determinação (R^2) e dos valores do Teste F obtido pela análise de variância (ANOVA), considerando estatisticamente validos ao nível de 90% e 95% de significância. Cada modelo foi expresso em termos de variáveis reais eliminando os termos estatisticamente insignificantes. Apesar da insignificância, fatores que exibem interação não foram eliminados dos modelos para apoiar a hierarquia.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 + \varepsilon \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo, β_0 é o ponto de interseção da curva, β_1 e β_2 são coeficientes lineares de X_1 e X_2 ; β_3 e β_4 são coeficientes quadráticos de X_1 e X_2 ; β_5 é o coeficiente de interação entre X_1 e X_2 e ε é o erro experimental.

Tabela 5 – Matriz de planejamento experimental utilizando o PFCC, com os valores das variáveis codificadas.

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	29	65
2	+1	-1	81	65
3	-1	+1	29	135
4	+1	+1	81	135
5	-1,41	0	18	100
6	+1,41	0	92	100
7	0	-1,41	55	50
8	0	+1,41	55	150
9	0	0	55	100
10	0	0	55	100
11	0	0	55	100

4.3.2 Determinação do rendimento e eficiência

A extração do óleo de baru foi realizada na cooperativa Agrotec, localizada em Diorama-Goiás, utilizando uma prensa mecânica contínua com capacidade de 3 a 5 kg/h, marca Komet, modelo CA59G. As amêndoas foram trituradas em bateladas de 1 kg, utilizando liquidificador industrial de 25 L, marca Poli, por 1 minuto e peneiradas em peneira com 1 cm de abertura. Para cada extração foram pesados 500 g da amêndoa triturada. A prensa foi alimentada diretamente com a amêndoa crua obtendo uma torta vegetal desengordurada ou resíduo e como co-produto da extração, o óleo de baru (Figura 11).

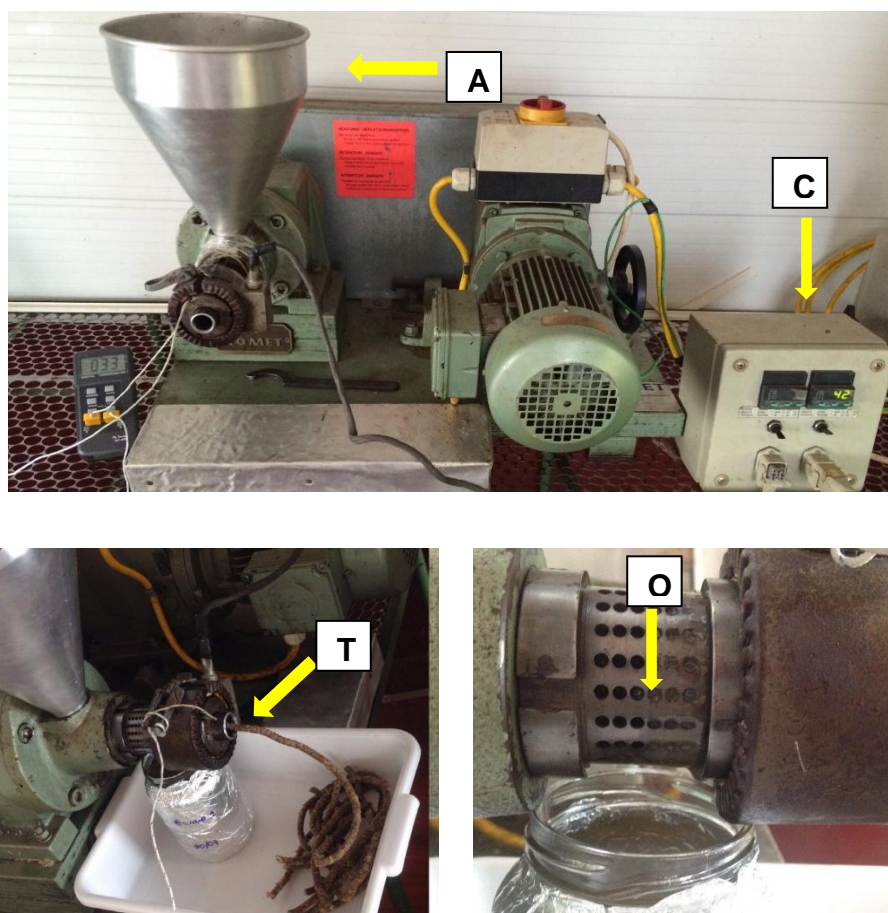
Para o cálculo de rendimento (R%) e eficiência (%E) foram medidos a massa de óleo extraído (m_o) após 168 h de decantação, a massa de amêndoa utilizada na prensagem (m_b) e o teor de óleo contido na amêndoa (%E.E) utilizando o método de extração por Soxhlet (AOAC, 2004).

O rendimento e a eficiência da extração foram dados conforme as equações 1 e 2, respectivamente:

$$R (\%) = \frac{m_o}{m_b} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$E = \frac{R\%}{\%E.E} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Figura 11 – Prensa mecânica contínua tipo *expeller* usada para a extração de óleo de baru.



Legenda: Alimentação da oleaginosa (A) controle de temperatura e rotação (C). Equipamento em funcionamento mostrando a saída da torta desengordurada (T) e saída do óleo (O).

Fonte: O autor, 2016.

4.3.3 Caracterização morfológica da amêndoa e torta por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O efeito da prensagem sobre a estrutura celular da amêndoa de baru foi observado comparando imagens de microscopia eletrônica de varredura da amêndoa de baru e nas tortas de baru obtidas após as extrações. A amêndoa e a torta de baru foram fragmentadas e tratadas com fixador FAA 70% e desengorduradas com extrações sucessivas com álcool etílico 20, 50, 70 90 e 100% com cada extração durando 2 h. Posteriormente as amostras foram secas em estufa à vácuo a 40°C, por 24 h. Usou-se a técnica de crio-fratura para fragmentar as amostras. As amostras foram congeladas por imersão em nitrogênio líquido durante 5 minutos e trituradas logo em seguida com o auxílio de um almofariz e pistilo.

As amostras foram fixadas com fita adesiva de carbono sob a porta amostras de alumínio e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, equipamento *JEOL*

JSM-IT300, operando a baixo vácuo no modo de detecção de elétrons retroespalhados (*Backscatter Electron Detector – Composition - BED-C*) com tensão de aceleração dos elétrons de 20 KV. O tamanho médio das células integras foram determinadas com o auxílio do *software* ImageJ. Estas análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI, localizado em Goiânia, Goiás.

4.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE BARU

4.4.1 Teor de água – Karl Fischer

A determinação de umidade foi realizada de acordo com o método Ca 2e-84 da AOCS (2004), utilizando um titulador automático Karl Fischer KF- 1000, Marca Analyser. Inicialmente foi preparado o solvente para titulação composto pela mistura de clorofórmio: metanol (3:1) e seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). O solvente foi adicionado ao vaso de titulação (previamente seco em estufa a 120°C) do equipamento até a altura do eletrodo de platina. O equipamento foi condicionado por titulação com reagente Karl Fischer isento de piridina (Cromoline) para remoção da água presente no vaso de titulação. Após o condicionamento o equipamento foi calibrado adicionando 25 μL de água destilada com auxílio de uma microseringa (Hamilton – 50 μL). Para as determinações do teor de água das amostras foram pesadas por diferença cerca de 2 a 3 g com auxílio de seringas de 5 mL e os valores obtidos foram expressos em ppm (mg de água/ kg de óleo).

4.4.2 Índice de acidez

A acidez graxa se dá pela presença de ácidos graxos livres no óleo. O índice de acidez (IA) corresponde a massa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. A determinação da acidez foi realizada pelo método titulométrico Ca 5a – 40 da AOCS (2004).

Foram pesados 2,00 g (m_a) da amostra e adicionados 25 mL da solução de éter-álcool (2:1) previamente neutralizado e duas gotas de solução de fenolftaleína 1%. A amostra foi titulada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 N,

rapidamente, até aparecer uma coloração rósea que persiste por 30 segundos, o volume gasto (V) anotado e o índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 6:

$$IA = \frac{V \times F_c \times N \times 28,2}{m_a} \quad (\text{Eq. 6})$$

4.4.3 Índice de peróxidos

Os ácidos graxos insaturados podem reagir com oxigênio molecular produzindo peróxidos e outros produtos de degradação. O índice de peróxido é a quantidade de substâncias em miliequivalente por quilograma de amostra capaz de oxidar o iodeto de potássio (KI). A determinação do índice de peróxido foi realizada pelo método Cd 8-53 da AOCS (2004).

Em um erlenmeyer de 250 mL foram pesados 5 g (m_a) de amostra e adicionados 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2), agitando até total dissolução da amostra. Posteriormente foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de KI e deixado em repouso ao abrigo de luz durante um minuto. Após o repouso, foram acrescentados 30 mL de água destilada e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N até que a coloração amarelada praticamente desapareça. A titulação continua após a adição de 0,5 mL de solução indicadora de amido 1% (m/v), até o desaparecimento completo da coloração azul, anotando o volume gasto (V_a). Uma prova em branco foi analisada nas mesmas condições, obtendo o volume do branco (V_b). O cálculo do índice de peróxido foi dado de acordo com a equação 7:

$$IP = \frac{(V_a - V_b) \times F_c}{m_a} \times 10 \quad (\text{Eq. 7})$$

4.4.4 Índice de refração

O índice de refração de um óleo indica principalmente o seu grau de insaturação e depende também da sua acidez e oxidação. O índice de refração das amostras foi medido de acordo com o método Cc 7 – 25 da AOCS (2004). Após calibrar a 20°C o refratômetro de Abbé foi realizada a leitura do índice de refração da amostra a 40 °C, com o auxílio de um banho-maria de circulação para o controle da temperatura.

4.4.5 Índice de extinção específica

Os ácidos graxos linoléico e linolênico sofrem oxidação formando hidroperóxidos, o que pode causar uma migração da dupla ligação gerando dienos e trienos conjugados (com absorção em 232 e 270 nm, respectivamente). O índice de extinção foi medido de acordo com o método Ch 5-91 da AOCS (2004).

Em um balão de 25 mL foi dissolvida uma quantidade de amostra (c em g.100 mL⁻¹) em ciclohexano de forma que a leitura da absorbância (A) no espectrofotômetro de UV-Vis seja de 0,2 a 0,8 em uma cubeta de quartzo de 1 cm (d). O resultado é expresso em absortividade (E) de acordo com a equação 8:

$$E = \frac{A}{c \cdot d} \quad (\text{Eq. 8})$$

4.4.6 Índice de Saponificação

O índice de saponificação corresponde à quantidade de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra. O resultado é expresso em mg de KOH. g⁻¹. O índice de saponificação foi realizado de acordo com o método Cd 3-25 da AOCS (2004).

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 2 g (m_a) de amostra e 25 mL de solução alcoólica de KOH 14%. O sistema foi colocado em refluxo até completa saponificação da amostra. Após isso o condensador é lavado com água destilada, coletando a água no balão. A amostra saponificada foi titulada com solução de ácido clorídrico 0,5 M e o volume gasto medido (V_g). Uma amostra em branco foi executada nas mesmas condições, anotando o volume gasto (V_b). O índice de saponificação foi calculado de acordo com a equação 9.

$$IS = \frac{(V_b - V_g) \times F_c \times 0,5}{m_a} \quad (\text{Eq. 9})$$

4.4.7 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado pelo método de Wijs, no qual o iodo presente no reagente de Wijs é adicionado às insaturações presentes no óleo. A quantidade de iodo presente no reagente de Wijs é determinada em uma prova em branco e a quantidade de insaturações determinada pela diferença da prova em branco com o

residual de iodo presente na amostra, conforme o método oficial Cd 1b – 87 (AOCS, 2004).

Foram pesados aproximadamente 0,35 g (m) de óleo em um erlenmeyer de 250 mL e dissolvidos em 20 mL de clorofórmio. Posteriormente foram adicionados com auxílio de uma pipeta volumétrica, 25 mL de reagente de Wijs, agitado, tampado e acondicionados ao abrigo de luz, deixando em repouso por 30 minutos. Após o repouso, foram adicionados 20 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água destilada, sendo imediatamente titulada com solução de tiosulfato de potássio 0,1 N padronizada, até a mudança de coloração de castanho escuro para amarelo-claro. Após a adição de 1 mL de solução de amido 1%, continuou a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O volume gasto na titulação da amostra (A) é anotado e descontado do volume gasto na titulação da prova em branco (B) O índice de iodo foi calculado de acordo com a equação 10.

$$I. Iodo = \frac{(B-A) \times 0,1 \times F_c \times 12,69}{m} \quad (\text{Eq. 10})$$

4.5 ÍNDICE DE DESEJABILIDADE

Com os modelos matemáticos obtidos para a eficiência de extração índices de oxidação e analíticos gerados no planejamento experimental e com o auxílio da função Response Desirability Profiling, do programa Statistica (Statsoft, Statistica 7.0, Tulsa, USA), realizou-se a estimativa dos parâmetros de rotação e temperatura para obter rendimento e qualidade mais desejável para o óleo de baru.

Os pesos relativos estabelecidos para as respostas variaram de 0 (indesejável) a 1 (desejável) (DERRINGER; SUICH, 1980) sendo consideradas duas situações para avaliar a desejabilidade, haja vista que não há especificações técnicas para o óleo de baru, apenas para óleos virgens. Em uma situação de desejabilidade foram consideradas desejáveis a ausência de umidade, acidez e peróxidos e como indesejáveis os limites máximos destas características, estabelecidos pela Comissão *Codex Alimentarius* (2011), para óleos virgens em geral. Na segunda situação foram considerados desejáveis os menores valores e como indesejáveis os maiores valores observados de cada variável resposta. Em ambas situações, a eficiência de extração e o índice de iodo foi considerado desejáveis os maiores valores e indesejáveis os menores valores observados.

4.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE BARU DE DIFERENTES SAFRAS E EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO DAS AMÊNDOAS

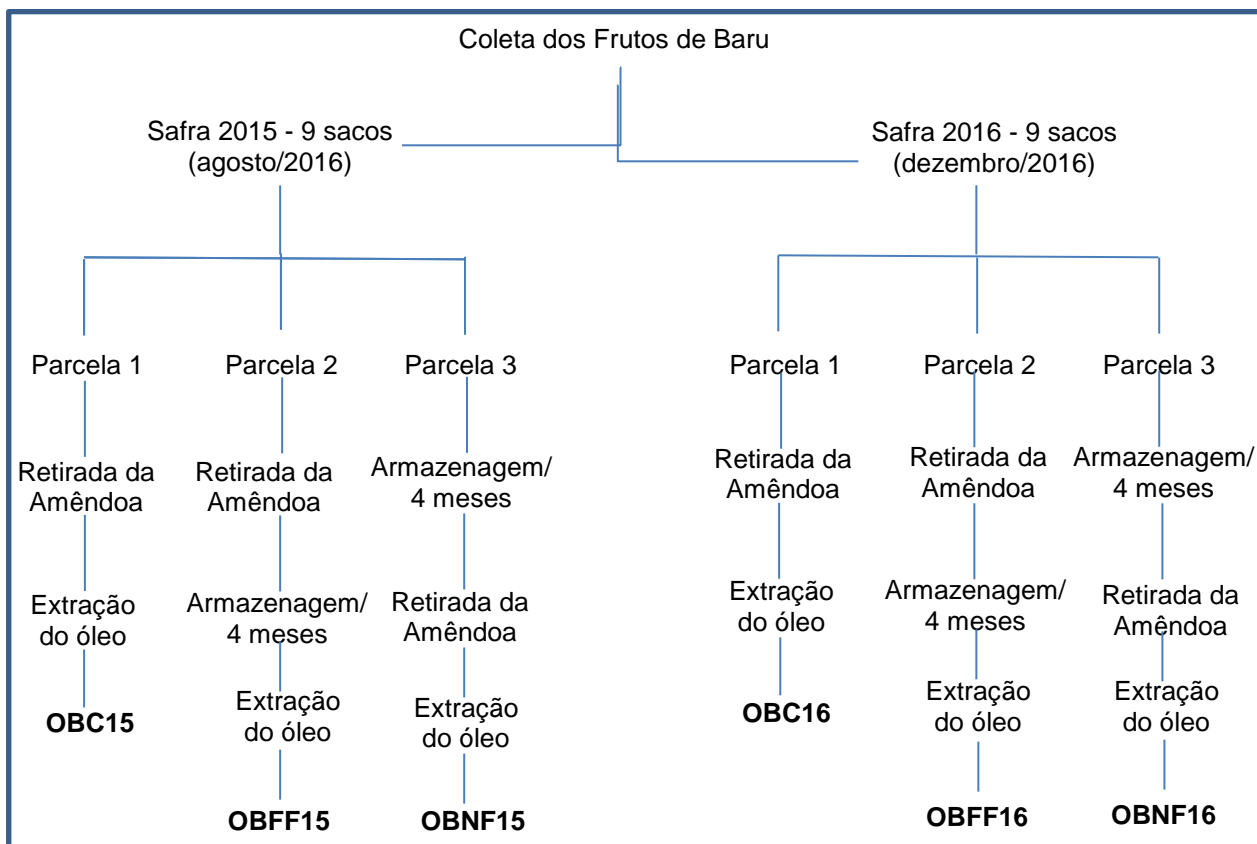
4.6.1 Preparação das amostras

Foram adquiridos frutos provenientes de duas safras (2015 e 2016). Os frutos da safra de 2015 foram coletados nos meses de setembro e outubro/2015 e armazenados em sacos de ráfia a temperatura ambiente até o período de retirada das amêndoas em agosto/2016, 10 meses após o final da safra. Já para a safra de 2016 os frutos foram coletados em setembro e outubro/2016 e armazenados em sacos de ráfia a temperatura ambiente até o período da retirada das amêndoas em dezembro/2016.

Os frutos de cada safra foram separados em três parcelas: amostra controle (BC), armazenamento no fruto (NF) e fora do fruto (FF). Foi extraído o óleo das amêndoas da amostra controle (OBC) logo após a retirada do fruto. A outra parcela de amêndoas retiradas do fruto foi acondicionada em sacos plástico transparente e armazenadas por um período de 4 meses em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após o período de armazenamento foram extraídos os óleos das amêndoas armazenadas fora do fruto (OBFF).

A parcela com amêndoas ainda no fruto foi armazenada pelo mesmo período de tempo em sacos de ráfias, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após o período de armazenamento, as amêndoas armazenadas no fruto tiveram seus óleos extraídos (OBNF). As extrações foram realizadas em bateladas de 500 g de acordo com o ponto ótimo determinado no item 4.3, em triplicata. Ao todo foram obtidas 6 amostras de óleo: OBC, OBNF, OBFF da safra 2015 e 2016. Resumidamente, o protocolo experimental está no esquema do Quadro 1.

Quadro 1 – Esquema de obtenção das amostras de óleo de baru das safras de 2015 e 2016 em duas diferentes condições de armazenamento das amêndoas.



Legenda: OBC- óleo das amêndoas da amostra controle; OBFF- óleos das amêndoas armazenadas fora do fruto; OBNF- óleos das amêndoas armazenadas no fruto

4.6.2 Avaliação da qualidade e estabilidade foto-oxidativa

Os óleos de baru extraídos das amêndoas controle (OBC), armazenada no fruto (OBNF) e fora do fruto (OBFF) das safras de 2015 e 2016 foram submetidos a teste de foto-estabilidade acelerada. Cerca de 12,5 mL da amostra foram acondicionadas em frascos de 25 mL, tampados e selados. As amostras foram expostas a 1,2 milhões de lux/hora e energia ultravioleta próxima de 200 Watt-hora/m² em uma câmara de fotoestabilidade, marca Nova Ética, modelo 424 CF, por um período de 48 h, obtendo as amostras foto-oxidadas controle (FOBC), no fruto (FOBNF) e fora do fruto (FOBFF). Para amostras sem exposição a foto-oxidação acelerada foram realizados os mesmos procedimentos, os frascos foram envolvidos com papel alumínio e colocados na câmara de foto-oxidação (Figura 12).

A qualidade das amostras foi avaliada pela determinação do teor de água – Karl Fisher, índice de acidez, índice de peróxidos, extinção específica a 232 e 270 nm,

índice de refração, índice de iodo e índice de saponificação, conforme as metodologias descritas no item 4.4.

Figura 12 – Amostras de óleo de baru expostas a luz no teste de foto-oxidação acelerada.



Fonte: O autor, 2017.

4.6.3 Determinação de carotenoides e antioxidantes

4.6.3.1 Quantificação de carotenoides totais

A quantificação dos carotenoides totais foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). O óleo foi diluído em éter de petróleo (fator de diluição = $d = 3$; 1 mL de óleo + 2 mL de solvente) e realizada a varredura em espectrofotômetro Perkin Elmer – modelo Lambda 25. Para o cálculo da concentração de carotenoides considerou-se o valor da absorbância (Abs) máximo próximo a 450 nm usando a seguinte expressão:

$$\text{Carotenoides} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{Abs.} \cdot d \cdot 10000}{2592}$$

4.6.3.2 Determinação da atividade antioxidante

A capacidade de sequestrar o radical estável de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) foi monitorada de acordo com Malheiro et al. (2012). A uma alíquota de 1 mL da solução de óleo em acetato de etila (10%, m/v) foi adicionada à 4 mL de uma solução contendo DPPH (10^{-4} M em acetato de etila) num tubo de Falcon de 15 mL com tampa e recoberto por papel alumínio. A mistura de reação foi agitada vigorosamente durante 10 segundos e o tubo foi mantido no escuro durante 1 hora. A absorbância a 515 nm da amostra foi medida em espectrofotômetro UV-Vis PerKin

Elmer Lambda 25, obtendo o valor de DPPHa. Uma amostra controle (DPPHc) foi preparada para fins de cálculo. O efeito do sequestro dos radicais de DPPH foi calculado pela percentagem de descoloração do DPPH, considerando a Equação 11:

$$\% \text{ DPPH} = \frac{\text{DPPHc} - \text{DPPHa}}{\text{DPPHc}} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a otimização da extração os resultados foram tratados de acordo com o descrito no item 4.3.1.

Na avaliação da qualidade e fotoestabilidade dos óleos obtidos das safras de 2015 e 2016 em diferentes condições de armazenamento os resultados foram expressos como média e desvio padrão de três determinações submetidas ao teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, homocedasticidade Hartley e análise de variância (ANOVA) seguido do teste de comparação de médias de Duncan, adotado como nível de significância $p < 0,05$. Foram verificadas as correlações dos parâmetros pelo teste de correlação de Pearson e nível de significância da correlação pelo *p-value* com o auxílio do *software* ORIGIN PRO 8. Os resultados também foram avaliados por meio da correlação multivariada pelo método dos Análise de Componentes Principais–PCA com o auxílio do *software* Statistica 7.0.”

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE BARU

As amêndoas de baru apresentaram composição química semelhantes entre as safras de 2015 e 2016 (Tabela 6) e aos valores encontrados na literatura (CAETANO et al., 2017; LIMA, 2008; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; SANTOS et al., 2016; SIQUEIRA et al., 2013; SIQUEIRA et al., 2015; TAKEMOTO et al., 2001; VERA et al., 2009). Os resultados que mais oscilaram foram os referentes ao teor de umidade, apresentando valores de 4,93 g.100 g⁻¹ a 6,47 g.100 g⁻¹. Estes valores estão próximos aos relatados por TAKEMOTO et al. (2001), que também analisaram amêndoas de baru provenientes da mesma região, bem como observados por outros autores (RODRIGUES, 2012; SANTOS et al., 2016). Os teores de umidade e cinzas das amostras variaram significativamente, entretanto o teor de lipídeos não houve variação significativa entre os dois tipos de armazenamento tanto para safra de 2015 quanto para a safra de 2016.

Tabela 6 – Composição centesimal próxima para amêndoas de baru das safras de 2015 e 2016 e armazenadas no fruto (NF) e fora do fruto (FF) por 4 meses a temperatura ambiente

Amostra	Componente em g.100 g ⁻¹		
	Teor de água	Cinzas	Lipídeos
Safra 2015			
Controle	5,80 ± 0,12a	3,07 ± 0,05b	36,06 ± 0,61a
NF	4,93 ± 0,33c	3,33 ± 0,14a	36,27 ± 1,04a
FF	5,35 ± 0,16b	2,92 ± 0,03c	35,80 ± 0,35a
Safra 2016			
Controle	6,26 ± 0,15b	3,63 ± 0,04a	35,70 ± 0,35a
NF	7,12 ± 0,10a	3,31 ± 0,09b	35,43 ± 0,52a
FF	6,47 ± 0,13b	3,62 ± 0,02a	35,81 ± 0,48a

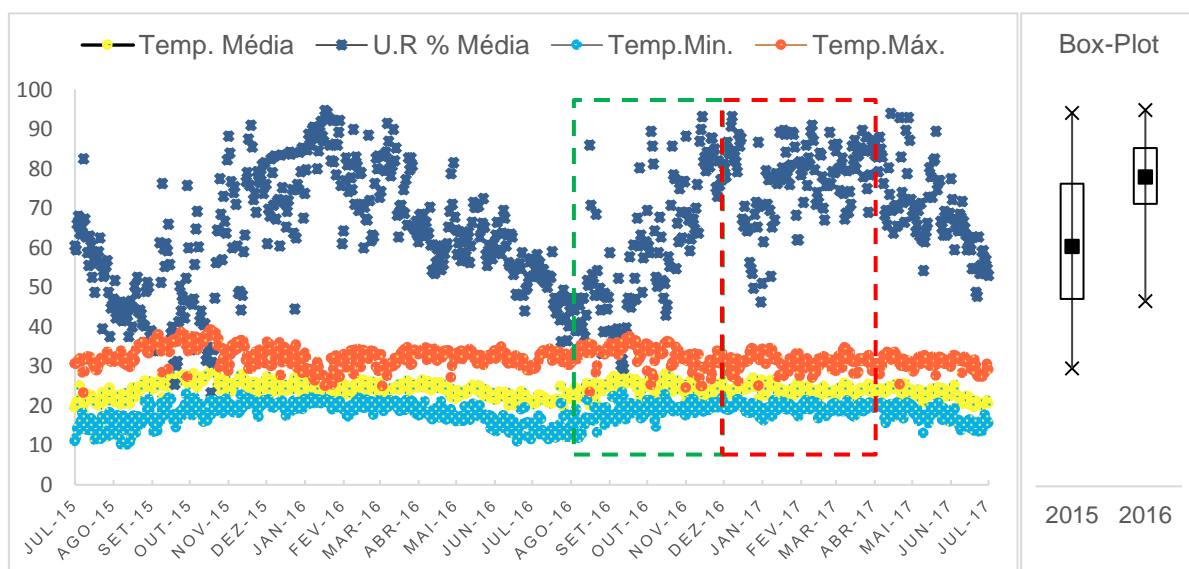
Valores correspondentes à média e desvio padrão (n=3). As médias com a mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan (p < 0,05).

Silva et al. (2013) avaliaram o vigor e o teor de água de amêndoas armazenadas nos frutos pelo período de 10 meses e em duas temperaturas, 15 ± 3°C

e 25 ± 3 °C. As amêndoas continham o teor de água de 7,1% e os autores observaram redução de aproximadamente 2% em ambas temperaturas de armazenamento. Neste trabalho, o tempo decorrido entre a coleta dos frutos de baru da safra de 2015 e a retirada das amêndoas da amostra controle/2015 também foram de 10 meses e os resultados de umidade são semelhantes ao observados por Silva et al. (2013). No geral, as amêndoas da safra de 2015 apresentaram teores de umidades inferiores aos da safra de 2016.

Esta variação pode estar relacionada com as oscilações da umidade relativa ambiente (U.R%) observadas durante o período de armazenamento de cada safra (Figura 13). Durante a safra de 2015 a U.R.% variou de $59,93 \pm 16,72\%$ enquanto que para a safra de 2016 variou de $77,3 \pm 9,65\%$ (INMET, 2017). Pela análise do gráfico de Box-Plot obtido para a U.R.% durante os períodos de armazenamento observa-se que apenas 25 % do período de armazenamento da safra de 2015 esteve acima de 75,65% U.R%, enquanto que, para safra de 2016, 75% do período esteve acima de 70,56% U.R.%.

Figura 13 - Dados meteorológicos diário do período de julho de 2015 a julho de 2017 provenientes da Estação Pirenópolis – Goiás (OMM 83376), latitude $-15,85^\circ$, longitude $-48,96^\circ$ e altitude de 740 m, obtidos no Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa – BDMEP/INMET



Legenda: Temperatura média diária em °C (Temp. Média); Percentual de Umidade Relativa Média do Ambiente (U.R% Média); Temperatura mínima diária em °C (Temp. Min.) e Temperatura máxima diária em °C (Temp. Máx.). Armazenamento - - - Safra 2015; - - - Safra 2016.

Segundo Martins (2010), em ambientes com umidade relativas superiores a 80%, a umidade de amêndoas torradas pode triplicar, enquanto que, para a polpa o

teor de água pode atingir valores próximos de 70 g de umidade/ 100 g de polpa de baru. Fatores intrínsecos como a composição química da polpa do fruto e da amêndoa também podem afetar o equilíbrio higroscópico dos frutos e das amêndoas (MARCO-FILHO, 2005).

O conteúdo médio de lipídeos das amostras variou de 35,43 a 36,27 g.100 g⁻¹, sendo, portanto, uma ótima fonte de lipídeos quando comparada com a soja (PRADO, 2016). Takemoto et al., (2001) e Martins (2006), determinaram o teor de lipídeos de baru da mesma localidade e o teor de lipídios se equiparou ao teor encontrado neste trabalho, com cerca de 38,2% e 35,0%, respectivamente. Entretanto, inferiores ao conteúdo de lipídeos das amêndoas de baru provenientes de outras regiões, com teor de lipídeos acima de 40% (TOGASHI, 1994, FERNANDES et al., 2010; CRUZ et al., 2011; SOUZA et al., 2011).

5.2 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BARU

5.2.1 Modelo Matemático para a Extração do Óleo de Baru

Os rendimentos das extrações observadas no delineamento experimental variaram de 23,74 a 27,38% de óleo (Tabela 7), o que corresponde a eficiência de 65,83 a 75,94%. Com exceção do ensaio 4, estes valores são superiores ao rendimento médio de 23,8% de óleo extraído pelo mesmo modelo de prensa, na cooperativa Ybá, localizada em Alto Paraíso de Goiás - Goiás (PIMENTEL, 2008).

Maciel Junior (2010), observou valores de rendimento (30-38%) e eficiência >89% na extração de óleo de baru de 7 amostras de baru de diferentes regiões do entorno do Distrito Federal, os quais são superiores aos observados neste estudo, porém, apesar de utilizarem o mesmo modelo de prensa, realizaram uma pré-prensagem (primeira prensagem) com saída de torta de 10 mm e uma segunda prensagem com saída de torta de 6 mm.com velocidade da rosca fixada em 1 rpm.

A eficiência do processo de extração pode ser melhor avaliada observando a superfície de resposta obtida com os resultados dos 11 ensaios (Figura 14). De acordo com a superfície de resposta, maior eficiência pode ser obtida nos níveis inferiores e superiores de rotação (< 29 rpm) e níveis superiores de temperaturas (< 100 °C).

Neste estudo foram observados efeitos tanto da rotação quanto da temperatura de extração (Figura 15). O modelo matemático (equação 12) que descreve a

superfície de resposta da figura 13 foi significativo ($p\text{-value} = 0,0045$) e apresentou um coeficiente de regressão (R^2) de 90,35%, com falta de ajuste não significativa ($p\text{-value} = 0,165$)

$$\%E = 68,66 - 0,0601R + 0,1233T + 0,0023R^2 - 0,0028RT \quad (\text{Eq.12})$$

Tabela 7 – Matriz de delineamento experimental com os valores reais dos fatores Rotação (rpm) e Temperatura (°C) com os resultados observados para a extração de óleo de baru.

Ensaio	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Massa de óleo (g)	Rendimento de óleo (%)	Eficiência (%)
1	29	65	126,64	25,33	70,24
2	81	65	128,32	25,66	71,17
3	29	135	135,55	27,11	75,18
4	81	135	118,69	23,74	65,83
5	18	100	136,92	27,38	75,94
6	92	100	124,03	24,81	68,79
7	55	50	130,94	26,19	72,62
8	55	150	120,00	24,00	66,55
9	55	100	123,33	24,67	68,40
10	55	100	124,82	24,96	69,63
11	55	100	123,69	24,74	68,60

*valores correspondentes à média.

Estudo semelhante de otimização da extração foi realizado por Lima (2012), entretanto, com rotações variando de 15 a 80 rpm e temperatura de saída da torta de 50 a 110 °C. Os rendimentos observados por este autor variaram de 28,88 a 31,64 % e eficiência entre 77,66 a 85,08%. Porém, o autor observou apenas o efeito positivo da temperatura na extração de óleo, tendo como valor ótimo, a máxima temperatura (110 °C) de extração e velocidade de rosca média (46 rpm). O autor apresentou apenas a superfície de resposta, sem os parâmetros do modelo matemático que descrevem a superfície.

Figura 14 - Eficiência de extração de óleo (%) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo *expeller*

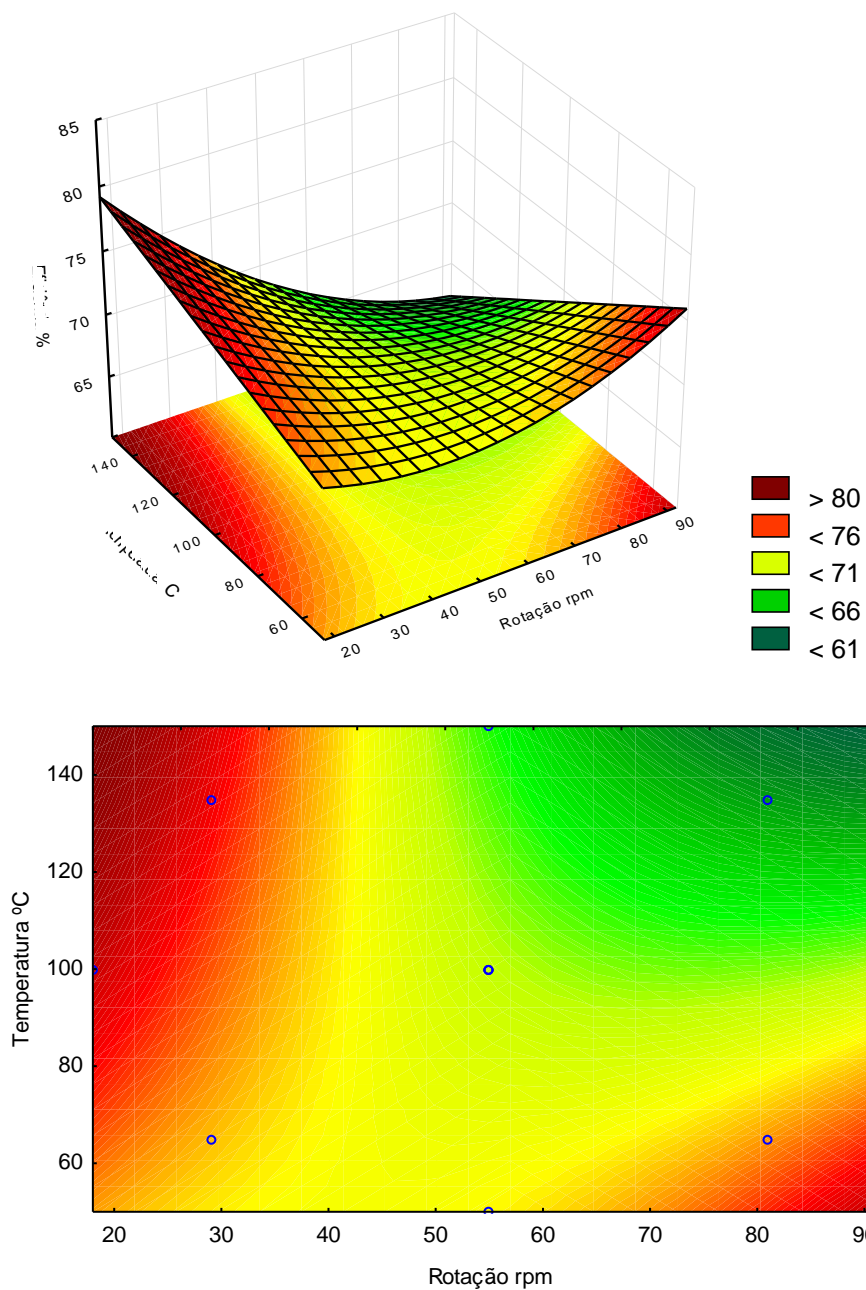
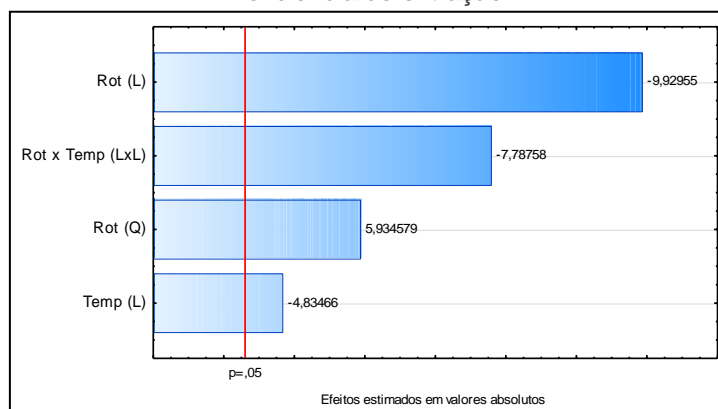


Figura 15 - Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático de eficiência de extração.



O predominante efeito da rotação sobre o rendimento de extração era esperado e pode ser explicado pela sua íntima relação com o torque (resistência das amêndoas na rosca sem fim contra o cilindro da prensa) e a pressão resultante no bocal de saída da torta. Com o aumento da rotação, o torque aumenta e a pressão reduz resultando em menor compressão do material no interior do cilindro e menos tempo para a separação do óleo presente no material sólido (torta de baru) (KARAJ; MÜLLER, 2011).

5.2.2 Caracterização morfológica da amêndoa pré e pós- prensagem

A caracterização morfológica da amêndoa antes e depois de prensada (torta) foi realizada como ferramenta auxiliar na avaliação da eficiência do processo extrativo empregado e suas condições variáveis. Assim, as amostras analisadas foram a amêndoa *in natura*, ou seja, antes da prensagem e a amêndoa após a prensagem, ou torta em condições estabelecidas pelo delineamento experimental.

Observa-se na Figura 16 que o endosperma das amêndoas de baru é constituído por parênquimas contendo diversos grânulos de substâncias de reserva, principalmente de aleuronas (MELHEM, 1974) devido ao grande conteúdo de proteínas presentes (GUIMARÃES et al., 2012), bem como grânulos de amido (TAVARES et al., 2003). Apesar do conteúdo de lipídeos presentes na amostra ser superior ao do conteúdo de aleuronas e amido não é possível observar micelas de óleo devido ao tratamento prévio de extração de lipídeos das amostras para realizar a microscopia.

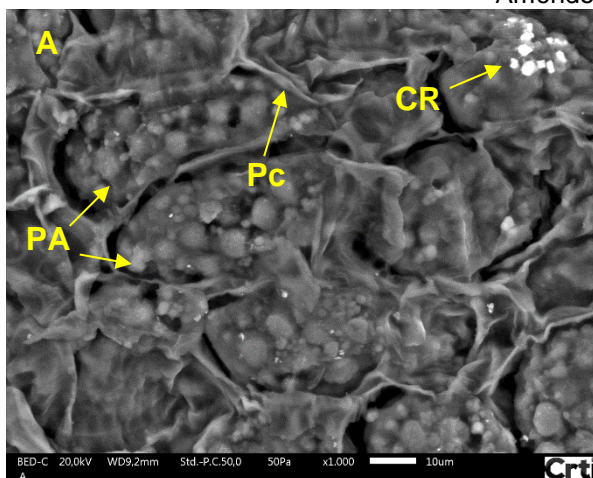
Os parênquimas apresentaram formato alongado com dimensões de $46,46 \pm 5,15 \times 24,28 \pm 5,70 \mu\text{m}$, com parede celular relativamente fina em comparação as dimensões da célula. A parede celular geralmente é composta por celulose (15-47%), hemicelulose (15-38%), lignina (70-15), além de pectinas e glicoproteínas. Sua composição, espessura e estrutura influenciam na resistência à deformação durante a compressão de células vegetais (modulo de deformação de Young), o que pode afetar a extração de óleo por prensagem (GIBSON, 2012). Uma alternativa para diminuir esta resistência à deformação é o uso de pré-tratamentos como o pré-aquecimento das amêndoas.

A composição da drusa presente na amêndoa *in natura* (Figura 16 – A) foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva - EDS (Apêndice) e observou-se a presença dos minerais Fe, K, P e Mg, semelhante ao já reportado na literatura (SOUSA et al., 2011; CAETANO et al., 2017), além da presença de Si, Al, (sílica e alumínio), relatados pela primeira vez neste estudo. A sílica desempenha papel importante na proteção ao estresse biótico provocado pela alta concentração de íons alumínio em solos ácidos, portanto, isto justifica a presença de ambos na composição da drusa encontrada na amêndoa *in natura* (FREITAS; FERNANDES; MAIA, 2015).

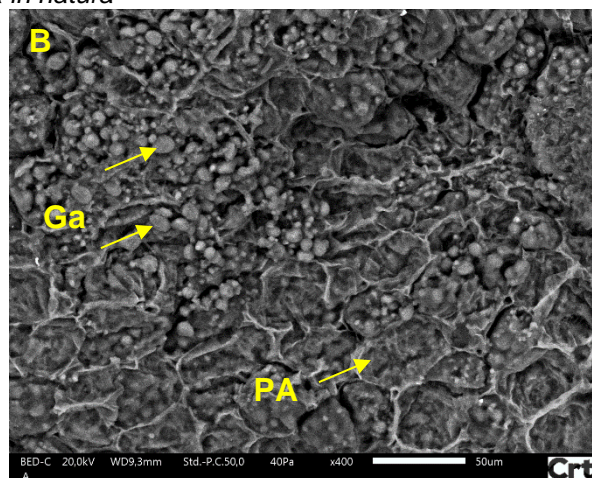
A eficiência da extração é perceptível pela comparação das imagens obtidas por MEV (Figura 16). A torta de baru obtida para os ensaios com menor eficiência (ensaio 4 e 8) apresentaram diversas regiões com grande quantidade de células integras e grânulos de aleurona. Para os ensaios com maior eficiência (ensaio 3, 5 e 7) observa-se uma estrutura plástica e uniforme, sem características de células vegetal. O teor de óleo residual presente nas tortas de baru foi de 14,75% no ensaio 8 e 8,93% para o ensaio 5.

Figura 16 – Fotomicrografias obtidas por MEV na caracterização das amostras no estudo de eficiência da extração do óleo da amêndoa de baru.

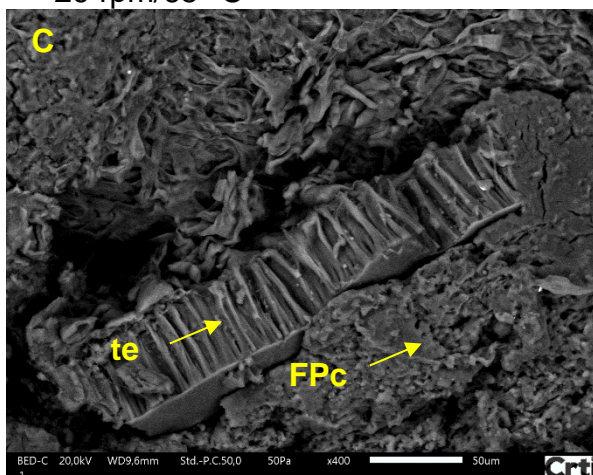
Amêndoa *in natura*



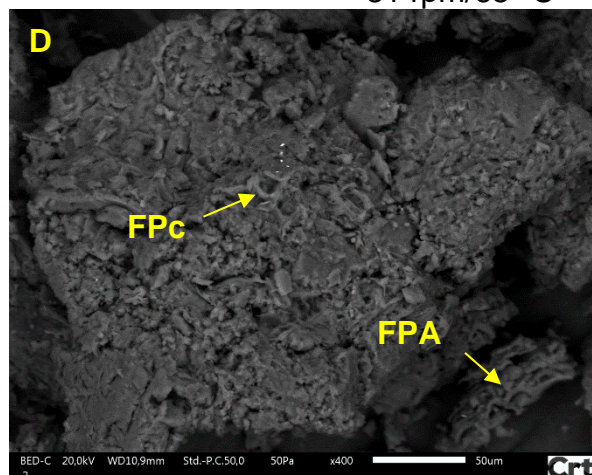
29 rpm/65 °C



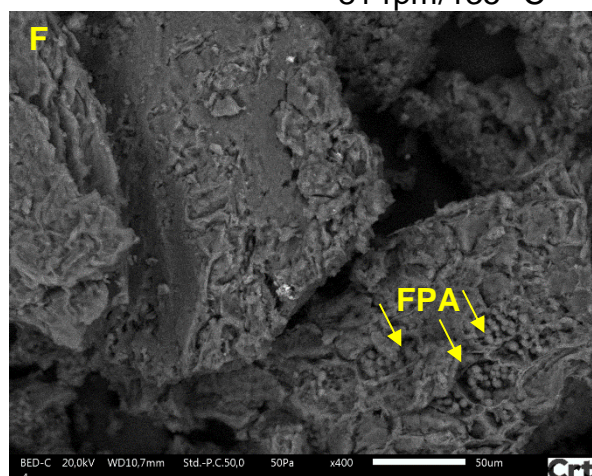
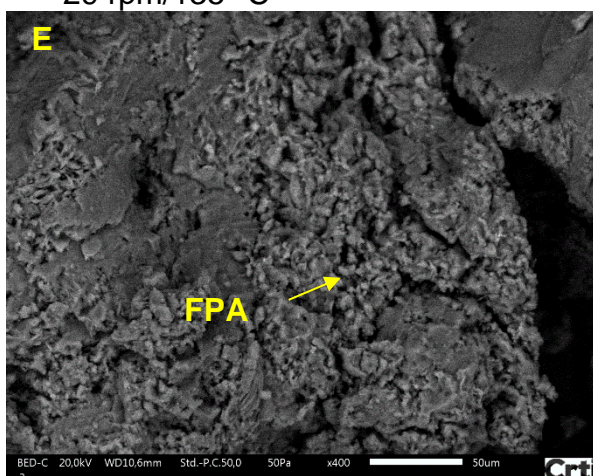
81 rpm/65 °C



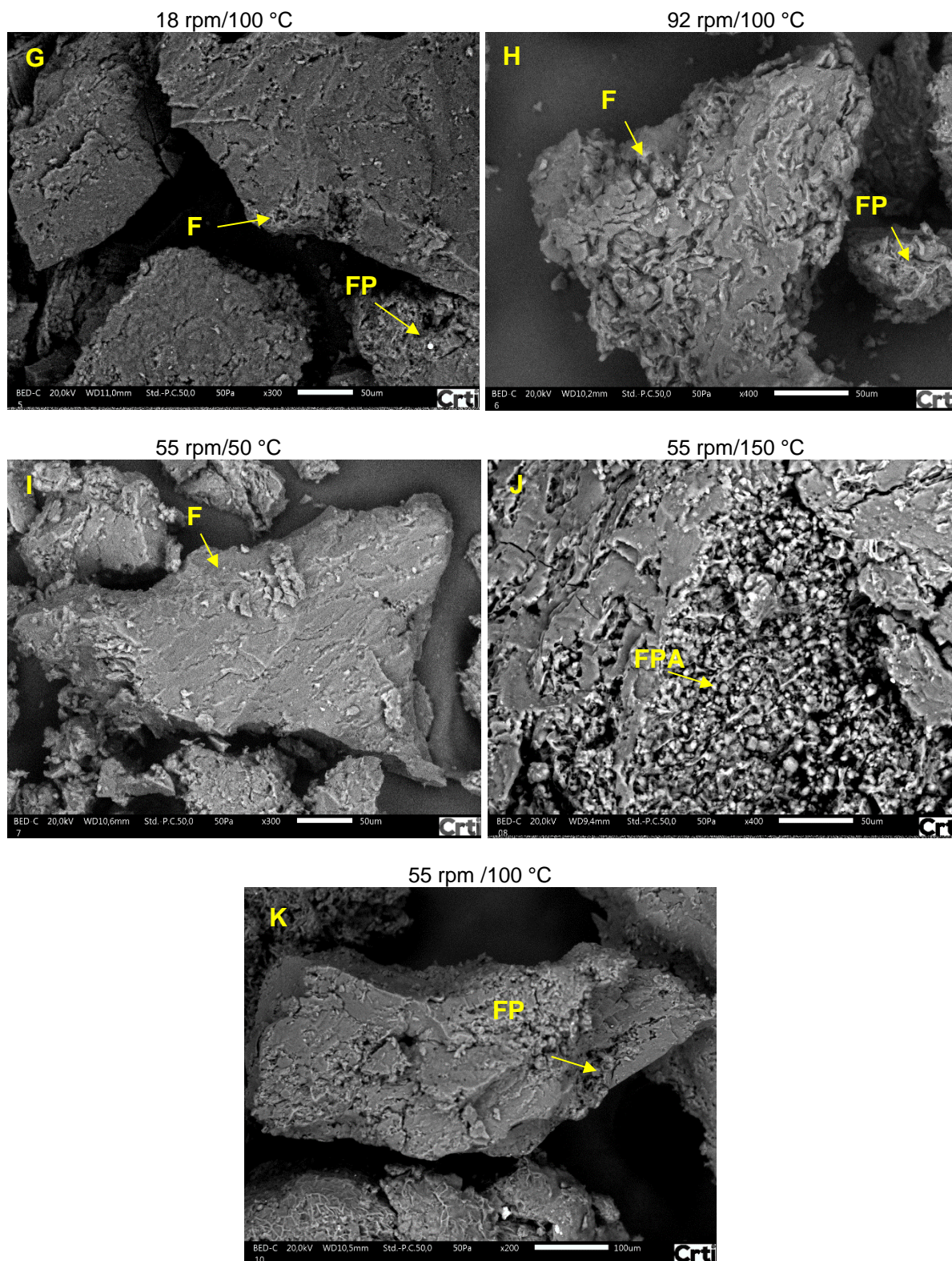
29 rpm/135 °C



81 rpm/135 °C



Continuação Figura 16.



Legenda: (A) Amêndoa *in natura*. Aumento 1000x; (B) Amêndoa *in natura*. Aumento 400x. Células com comprimento médio de $46,46 \pm 5,15 \times 24,28 \pm 5,70 \mu\text{m}$; (C) a (K) torta de baru obtidas dos ensaios 1 a 9, respectivamente. Aumento de 300x a 400x. Abreviações: PA = parênquimas; Pc = parede Celular; CRi = Cristal, drusa mineral; Ga = grânulo de aleurona; teg = tegumento; FPA = fragmento de parênquima; FPc = fragmento de parede.

5.3 INFLUENCIA DOS PARÂMETROS DA OTIMIZAÇÃO NA QUALIDADE DO ÓLEO DE BARU

5.3.1 Índices de estabilidade oxidativa

De acordo com as especificações da *Codex Alimentarius* (2011) para óleos virgens o teor de água e voláteis a 105 °C, acidez e peróxidos devem ser inferiores 2000 ppm (0,2%), 2 % (ou 4 mg KOH.g⁻¹) e 15 meq.O₂.kg⁻¹, respectivamente. Em todos os ensaios os resultados para umidade, acidez e peróxidos dos óleos obtidos pelo delineamento experimental (Tabela 8) estão de acordo com estas especificações.

Tabela 8 - Resultados observados para as variáveis resposta índices de acidez (% ácido oleico), peróxido (meq.O₂.kg⁻¹), extinção específica a 232 nm e 270 nm para cada ensaio de extração de óleo de baru.

Ensaio	Variáveis Independentes			Resultados Variáveis Dependentes*			
	R (rpm)	T (°C)	Teor de água (ppm)	I.A.	I.P.	Extinção específica	
						232 nm	270 nm
1	29	65	687,50	0,18	2,14	1,983	0,43
2	81	65	723,72	0,25	2,05	1,900	0,40
3	29	135	720,08	0,21	1,47	1,941	0,41
4	81	135	653,50	0,17	1,61	2,011	0,43
5	18	100	679,27	0,22	2,81	2,061	0,44
6	92	100	720,23	0,20	4,02	2,098	0,41
7	55	50	896,00	0,23	2,34	2,218	0,45
8	55	150	562,30	0,22	1,40	1,876	0,39
9	55	100	631,50	0,26	1,01	2,025	0,43
10	55	100	481,00	0,26	0,93	2,035	0,44
11	55	100	512,20	0,25	1,24	1,965	0,44

* valores correspondentes à média (n=3) R – rotação da prensa em rpm; T – Temperatura de saída da torta em °C; I.A. – Índice de Acidez em % Oleico; I.P – Índice de Peróxido em meq.O₂.kg⁻¹.

Os valores de extinção especificam a 232 nm são inferiores quando comparados a limite máximo de 2,50 exigido para o azeite de oliva extra virgem. Os

valores de extinção específica a 270 nm encontram-se acima do limite máximo de 0,30 estabelecido para o azeite de oliva virgem. Entretanto, para a extinção específica a 232 nm e 270 nm não há um valor estabelecido para óleos virgens em geral, principalmente em avaliação do óleo de baru.

5.3.1.1 Teor de água – método Karl Fisher.

A determinação do teor de água pelo método Karl-Fisher possui maior acuracidade e precisão quando comparado ao método descrito nas especificações da *Codex alimentarius* (AL-ALAWI; VAN de VOORT; SEDMAN, 2005). O maior valor de umidade observado foi de 896,00 ppm (~0,09%), bem inferior ao limite máximo da especificação, que é de 0,2%. O teor de água é um dos mais importantes parâmetros de qualidade em óleos devido a sua participação nos processos de rancidez hidrolítica. A água, por ser um nucleófilo fraco, ataca as ligações éster dos triacilgliceróis, produzindo glicerina, ácidos graxos livre, mono e diacilgliceróis. Portanto, quanto maior o teor de água no óleo maior será a hidrólise (CHOE, MIN, 2007).

O óleo de baru com menor valor de umidade encontrado foi de 481,00 ppm (ensaio 10). Pela superfície de resposta da Figura 17 observa-se a tendência na redução do teor de água em óleos cujas extrações são realizadas em níveis inferiores de rotação e com níveis superiores de temperatura. Este resultado se deve possivelmente pela maior evaporação da umidade durante a extração. A temperatura de saída do óleo para as condições indicadas na superfície de resposta da Figura 17 (rotação < 55 rpm e temperatura > 100 °C) variaram de 63 ± 2 °C - ensaios do ponto central - a 84 ± 3 °C - ensaio 8 (dados não apresentados).

A temperatura de extração apresentou efeito significativo negativo para o parâmetro temperatura linear ($p = 0,048$) e positivo para o parâmetro temperatura quadrático ($p = 0,026$), enquanto que para a rotação apenas o parâmetro linear apresentou efeito positivo aparentemente significativo ($p = 0,051$), com pode ser visto na Figura 18. Os coeficientes estimados para o modelo matemático destes parâmetros não foram estatisticamente significativos ($p > 0,05$), entretanto, o modelo matemático em si para a superfície de resposta do teor de água apresentou significância ($p = 0,031$) justificando o uso destes parâmetros para obter um modelo preditivo (Equação 13) com coeficiente de correlação moderada, explicando 69,70 % (R^2) dos valores

observados e falta de ajuste não significativa ($p = 0,613$). Outros fatores como o teor de água inicial das amêndoas, tamanho das amêndoas na alimentação da prensa podem afetar o teor de água presente no óleo (SHAHIDI, 2005; TZIA; LIADAKIS, 2003).

$$\text{Umidade (ppm)} = 1321,7 + 0,05R - 12,77T + 0,055T^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

Figura 17 - Teor de água - método Karl Fisher - em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo expeller.

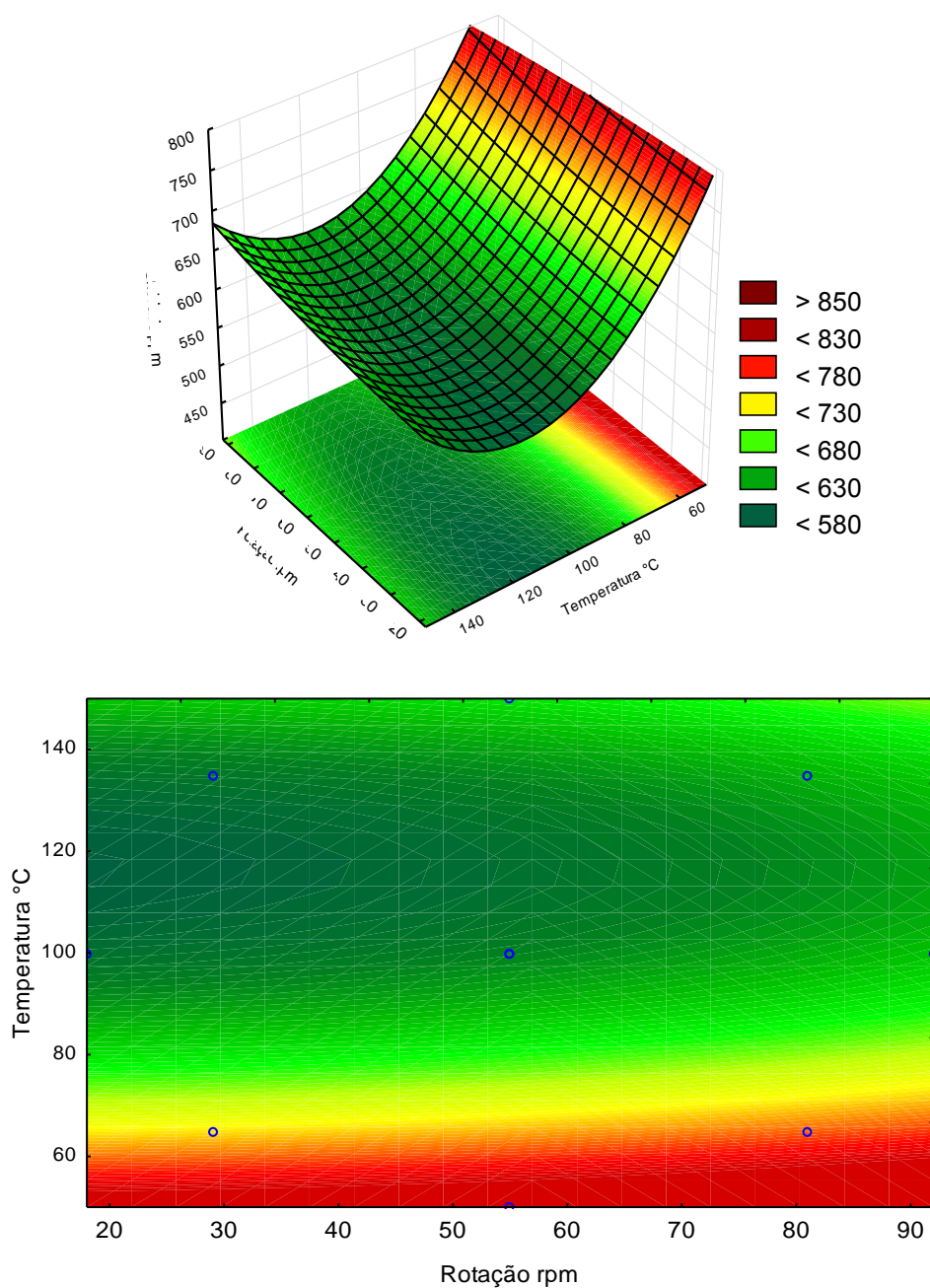
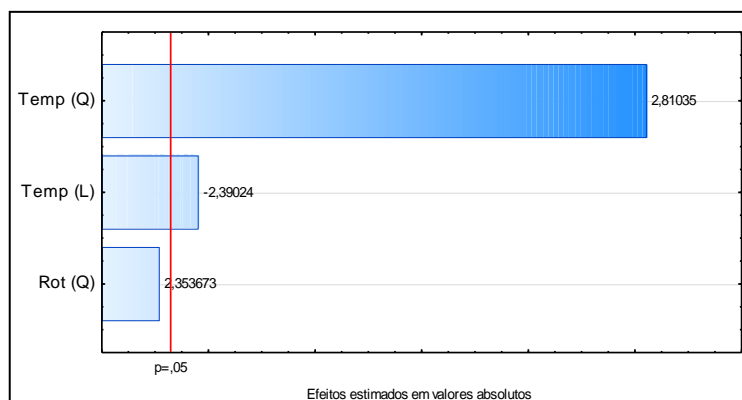


Figura 18 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático do teor de água (ppm).



5.3.1.2 Índice de Acidez

A acidez observada variou de 0,17 a 0,26%, semelhante aos valores reportados na literatura, de 0,20% a 0,30% (BORGES et al., 2015; MARQUES et al., 2015; VALLILO, TAVARES, AUED, 1990). Em outros estudos foram encontrados valores superiores de 0,44 a 1,86% para a acidez (LIMA, 2012; LUZIA, 2012; PINELI, 2015).

Observando a superfície de resposta da Figura 19, o óleo de baru com menor valor de acidez pode ser obtido em extrações com níveis superiores de rotação e temperatura ou com níveis inferiores de rotação e temperatura. A acidez afeta a estabilidade oxidativa dos óleos por serem mais susceptíveis a oxidação e por aumentar a solubilidade do oxigênio dissolvido (CHOE; MIN, 2006).

Para a acidez, houve efeitos significativos dos parâmetros quadráticos de rotação e temperatura, além da interação dos fatores (Figura 20). Os efeitos dos parâmetros lineares não foram significativos, porém, para a construção do modelo os coeficientes de regressão destes parâmetros foram significativos (p -value < 0,05).

O modelo matemático para a superfície de resposta da acidez (Equação 13) foi significativo (p -value = 0,023) e apresentou um R^2 de 88,04% com falta de ajuste não significativa (p -value = 0,086).

$$\%AGL = -0,1645 + 0,0074R + 0,0046T - 0,00004R^2 - 0,000016T^2 - 0,00003RT \quad (\text{Eq. 13}).$$

Figura 19 – Acidez (% óleico) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo *expeller*.

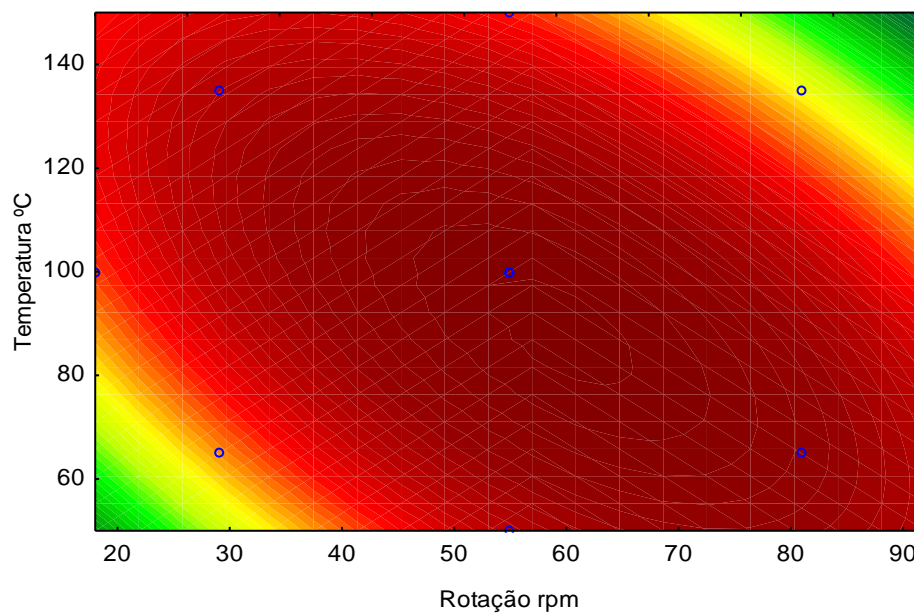
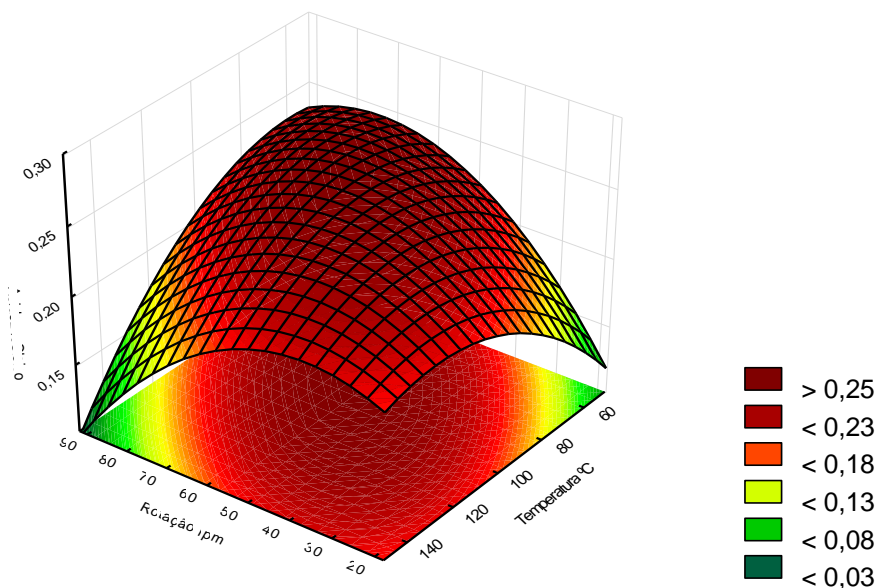
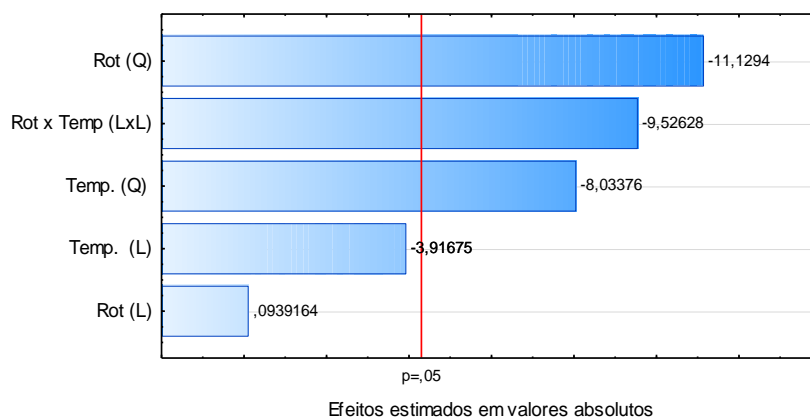


Figura 20 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para parâmetros do modelo matemático de índice de acidez.



5.3.1.3 Índice de peróxidos

Os índices de peróxidos apresentaram valores bem abaixo dos padrões estabelecidos pela *Codex Alimentarius* (2011) e inferior ao observado por Pinelli et al. (2015). O valor médio do índice de peróxido do delineamento experimental ($1,91 \text{ meq.O}_2.\text{kg}^{-1}$) foi semelhante aos relatados na literatura (BORGES et al., 2015; LIMA, 2012; LUZIA, 2012; MACIEL JUNIOR, 2010; MARQUES et al., 2015; RODRIGUES, 2012). Isto indica uma boa qualidade oxidativa para o óleo de baru obtidos pelo delineamento experimental.

Observando a superfície de resposta da Figura 21, a tendência para a redução do índice de peróxidos na extração será em extrações com níveis inferiores de rotação e superiores de temperatura. O principal efeito significativo observado foi a rotação quadrática, como efeito positivo sobre o índice de peróxido, enquanto a temperatura linear exerceu um efeito negativo (Figura 22). O modelo matemático para o índice de peróxidos (Equação 14) foi altamente significativo ($p\text{-value} = 0,006$), apresentando R^2 de 75,75% e falta de ajuste não significativa ($p\text{-value} = 0,064$).

$$IP = 2,3206 - 0,0087T + 0,00013R^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

O efeito negativo significativo da temperatura no índice de peróxidos pode ser explicado pela degradação dos hidroperóxidos em temperaturas superiores a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo também observado em outro estudo (ILO; SCHOENLECHNER; BERGHOF, 2000).

Figura 21 – Índice de peróxidos (meq O₂.kg⁻¹) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo *expeller*.

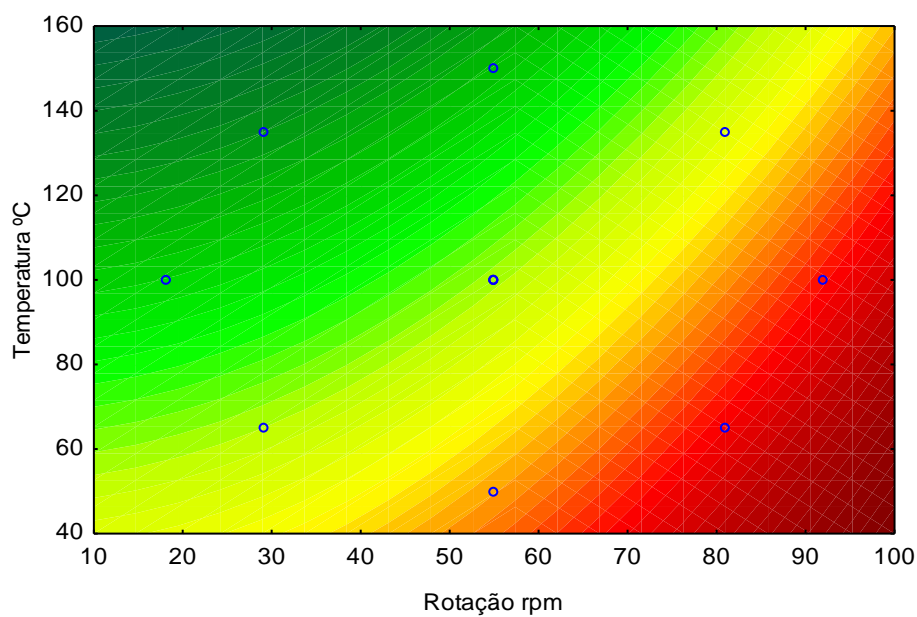
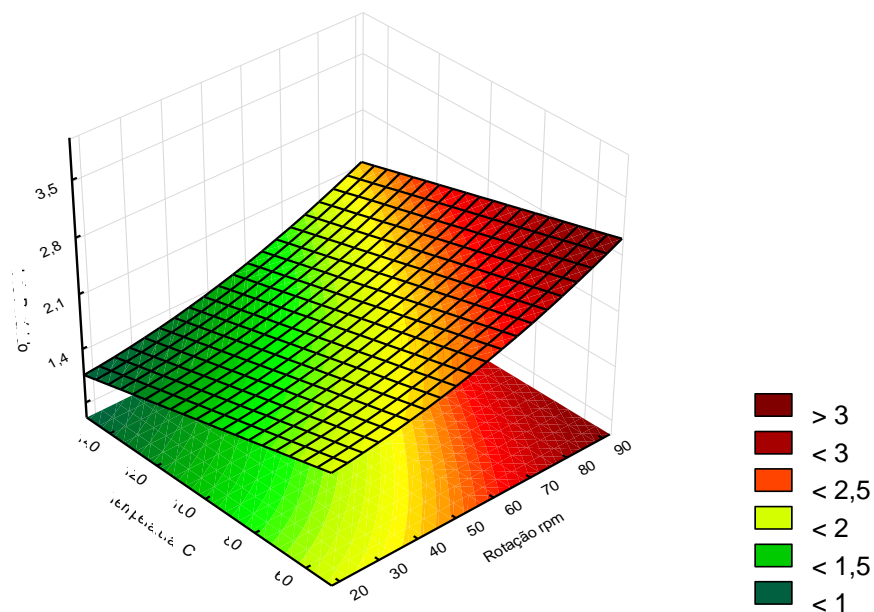
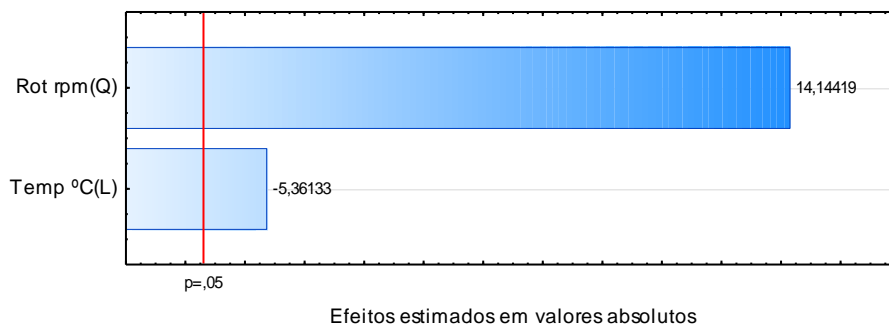


Figura 22 - Diagrama de Pareto com efeitos estimados significativos para parâmetros do modelo matemático do índice de peróxidos



5.3.1.4 Extinção Específica a 232 nm

A medida de dienos conjugados a 232 nm está associada a formação de hidroperóxidos externos nas insaturações do ácido linolênico, formados principalmente pela via da auto-oxidação (LUZIA; JORGE, 2009). As absorvâncias observadas para os óleos de baru obtidos pelo delineamento experimental variaram de 1,876 a 2,218. Isto corresponde a quantidade de 0,199% a 0,232% de dienos conjugados presentes no óleo. Estes resultados encontram-se em concordância aos reportados em outros estudos, relatando resultados de $2,02 \pm 0,23$ a $2,906 \pm 0,360$ para absorvância a 232 nm (MACIEL JUNIOR, 2010; BORGES et al., 2015).

Não foram observados nenhum efeito significativo dos parâmetros de extração para a extinção específica a 232 nm. Entretanto, o parâmetro de temperatura linear possui uma significância relativamente alta ($p\text{-value} = 0,059$). Conseqüentemente, observa-se que o menor (1,876) e maior (2,218) valor de dienos conjugados correspondem aos ensaios 8 e 7, respectivamente, sendo estes os ensaios realizados nos pontos axiais para a temperatura de extração. Isto corrobora os resultados observados de índice de peróxidos, que indica uma maior quantidade de hidroperóxidos em extrações com níveis inferiores de temperatura.

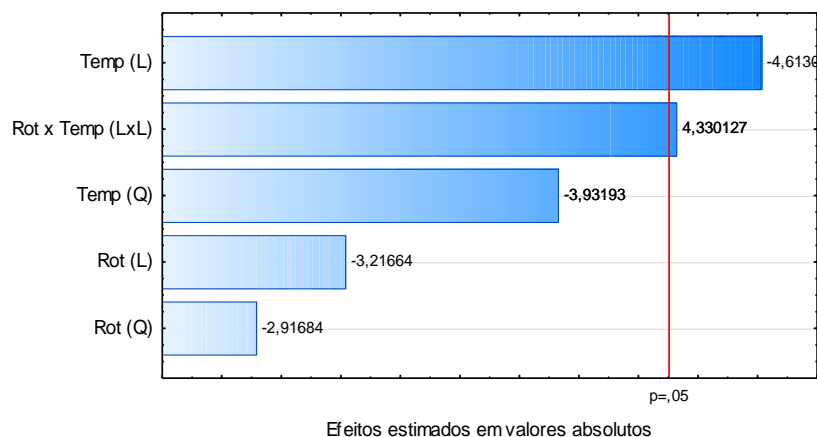
5.3.1.5 Extinção Específica a 270 nm

A extinção específica a 270 nm está relacionada a quantidade de trienos conjugados nos estágios iniciais de oxidação do ácido linolênico, bem como aos produtos secundários de oxidação, como aldeídos e cetonas (GUNSTONE, 2004; VIEIRA; REGITANO; D'ARCE, 1998). Os valores de absorvância observados para os óleos obtidos pelo delineamento experimental variaram de 0,39 a 0,45. Os resultados observados são semelhantes aos encontrados na literatura para o óleo de baru, variando de $0,332 \pm 0,038$ a $0,522 \pm 0,044$ (BORGES et al., 2015; MACIEL JUNIOR, 2010).

Foram observados efeitos significativos para os parâmetros da temperatura linear ($p\text{-value} = 0,044$) e interação dos fatores ($p\text{-value} = 0,049$), como pode ser observado na Figura 23. O menor e maior valor observado para a extinção específica a 270 nm também correspondem, respectivamente, aos ensaios com maior (ensaio 8) e menor temperatura (ensaio 7) de extração. Apesar de obter efeitos significativos, o

modelo matemático contendo estes parâmetros foi estatisticamente inválido ($F_{cal} < F_{tab}$).

Figura 23 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados dos parâmetros de extração em relação com a extinção específica a 270 nm.



5.3.2 Índices analíticos

Os índices analíticos são considerados como características físicas e químicas de identidade dos óleos vegetais. Estes auxiliam na identificação de possíveis adulterações e por meio de técnicas quimiométricas, tais como Componentes Principais de Análises (PCA), é capaz de determinar a procedência e o estado oxidativo do óleo (CODEX ALIMENTARIUS, 2011; GRAY, 1978; ZHANG et al., 2006). Os índices de refração, iodo e saponificação observados neste estudo (Tabela 9) são semelhantes aos de óleos vegetais ricos em ácido oleico (GUNSTONE, 2011).

5.3.2.1 Índice de refração

O índice de refração está relacionando principalmente com a composição de ácidos graxos presentes no óleo. Este é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia de ácidos graxo, ao número de insaturações e conjugações (GUNSTONE, 2011; SHAHIDI, 2005). Os valores observados para os óleos obtidos pelo delineamento experimental variaram de 1,4636 a 1,4642. Marques et al. (2015) relataram valores superiores de 1,468 e 1,469, enquanto Lima (2012) e Maciel Junior (2010) relataram valores inferiores, de 1,4622 a 1,4630.

Os parâmetros de extração não exerceram efeitos significativos no índice de refração. Portanto, não há modelo matemático válido para o este índice.

Tabela 9 - Matriz de delineamento experimental com os valores reais dos fatores Rotação (rpm)/Temperatura (°C) e os resultados observados de cada ensaio para as variáveis dependentes de índices analíticos: índice de refração (40 °C), saponificação (mg KOH.g⁻¹) e de iodo (g I₂.100g⁻¹).

Ensaio	Variáveis Independentes		Resultados Variáveis Dependentes*		
	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Índice de Refração (40 °C)	Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	Índice de Iodo (g I ₂ .100g ⁻¹)
1	29	65	1,4638	186,39	85,60
2	81	65	1,4637	183,08	83,54
3	29	135	1,4637	183,53	83,90
4	81	135	1,4640	189,70	82,65
5	18	100	1,4641	191,22	88,83
6	92	100	1,4641	187,58	85,19
7	55	50	1,4641	187,39	86,40
8	55	150	1,4639	183,95	85,90
9	55	100	1,4641	189,85	82,28
10	55	100	1,4642	190,60	84,13
11	55	100	1,4636	187,79	86,30

* valores correspondentes à média (n=3).

5.3.2.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes no óleo (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009). Como exemplo, o óleo de canola com alto ácido erúico (C22:1) possui índice de saponificação de 168 a 181 mg KOH.g⁻¹, enquanto o baixo ácido erúico, possui mais ácidos octadecanoicos (C18) e índice de saponificação de 188 a 192 mg KOH.g⁻¹ (SHAHIDI, 2005). Para este índice, os valores observados nos 11 ensaios variaram de 183,08 a 191,22 mg KOH.g⁻¹. Estes valores são superiores aos observados por Marques et al. (2015) e semelhante aos observados por Lima (2012) e Maciel Junior (2010).

Foram observados efeitos significativos (p -value < 0,1) dos parâmetros temperatura quadrática (p -value = 0,064) e interação dos fatores (p -value = 0,082). Apesar do efeito do parâmetro rotação linear não ser significativo (p -value = 0,631), o seu coeficiente de regressão apresentou significância (p -value = 0,046) ao nível de p -

$value < 0,05$ (Figura 24) o que justifica sua participação no modelo. Além disto por ser significativa interação dos fatores é necessário manter um parâmetro de cada fator para respeitar a hierarquia (O modelo matemático para o índice de saponificação (Equação 15) foi significativo ($p-value = 0,057$) ao nível de 90% de significância, apresentando R^2 de 63,58% e falta de ajuste não significativa ($p-value = 0,32$).

$$IS = 198,18 - 0,3366R - 0,0009T^2 + 0,0033RT \quad (\text{Eq. 15})$$

Pela superfície de resposta (Figura 25) para o modelo da Equação 15 observa-se uma tendência de maiores valores de índice de saponificação em extrações com os fatores rotação e temperatura, ambos no nível inferior ou no nível superior. Isto corresponde ao oposto observado ao modelo de eficiência de extração, provavelmente devido a uma maior dificuldade de extração dos ácidos graxos de cadeia longa, resultando em menor eficiência de extração e resultando em índice de saponificação maiores.

Figura 24 – Diagrama de Pareto com efeitos estimados para os parâmetros de extração do modelo preditivo para o índice de saponificação

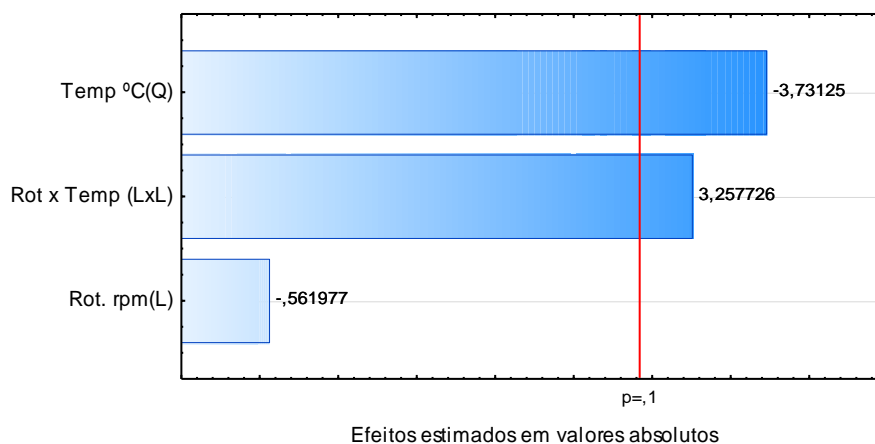
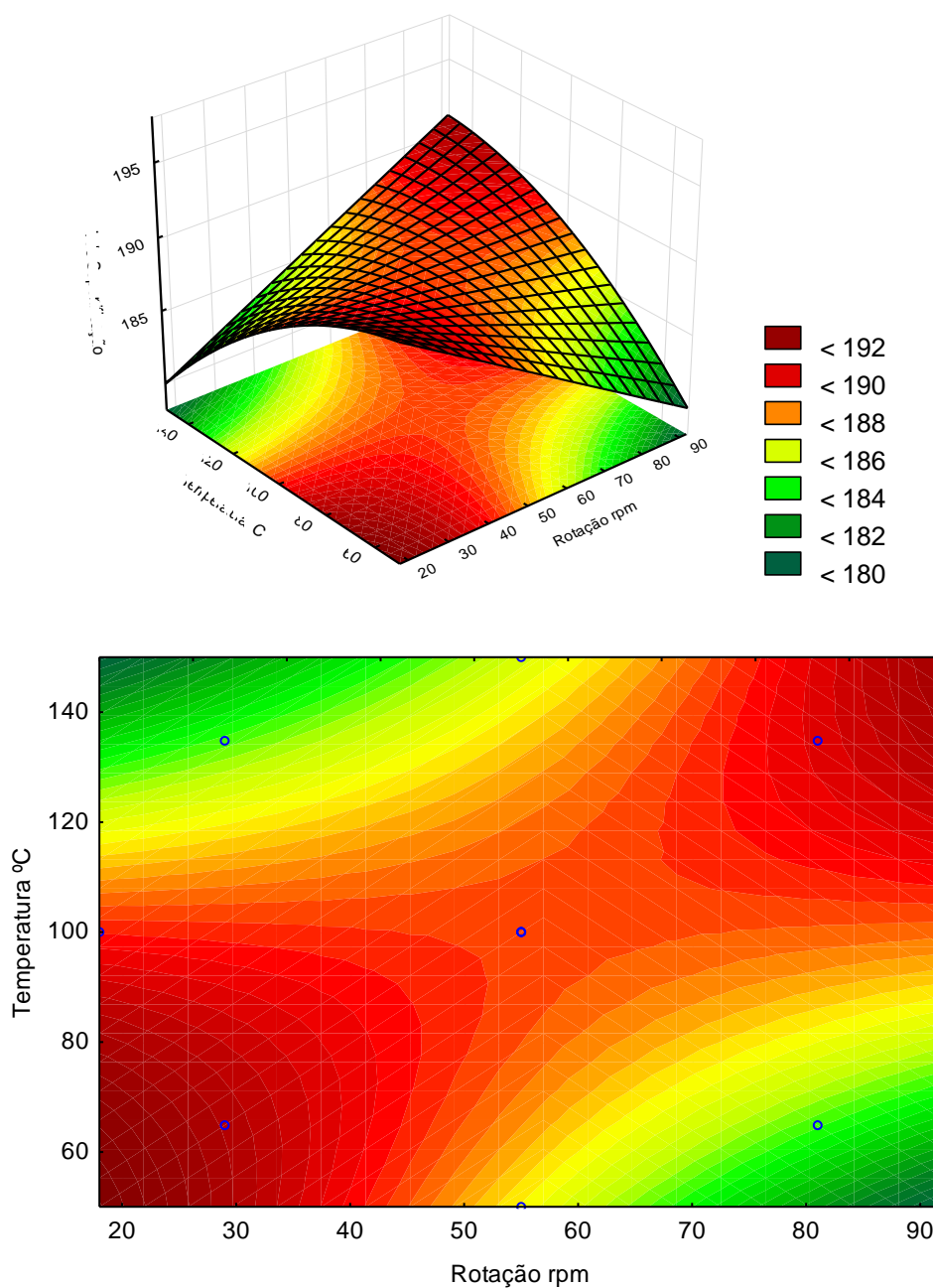


Figura 25 - Índice de saponificação (mg KOH.g-1) em função da rotação e temperatura de extração por prensagem contínua mecânica – tipo *expeller*.



5.3.2.3 Índice de iodo

O índice de iodo é frequentemente usado para a determinação da fonte do óleo. O iodo é adicionado às insaturações de MUFAs e PUFAs, indicando assim o grau de insaturação do óleo. O decréscimo no valor do índice de iodo pode ser usado para monitorar a oxidação lipídica (YILDIRIM, 2009). Os valores de índice de iodo

observados nos ensaios do delineamento experimental variaram de 82,28 a 88,83 g I₂.100g⁻¹. Outros autores encontraram valores semelhantes de índice de iodo (LIMA, 2012; MARQUES et al., 2015). De acordo com Simões et. al. (2007), o óleo de baru é considerado como não secante (I.I < 110) indicando a sua estabilidade em não formar filmes poliméricos quando exposto ao ar.

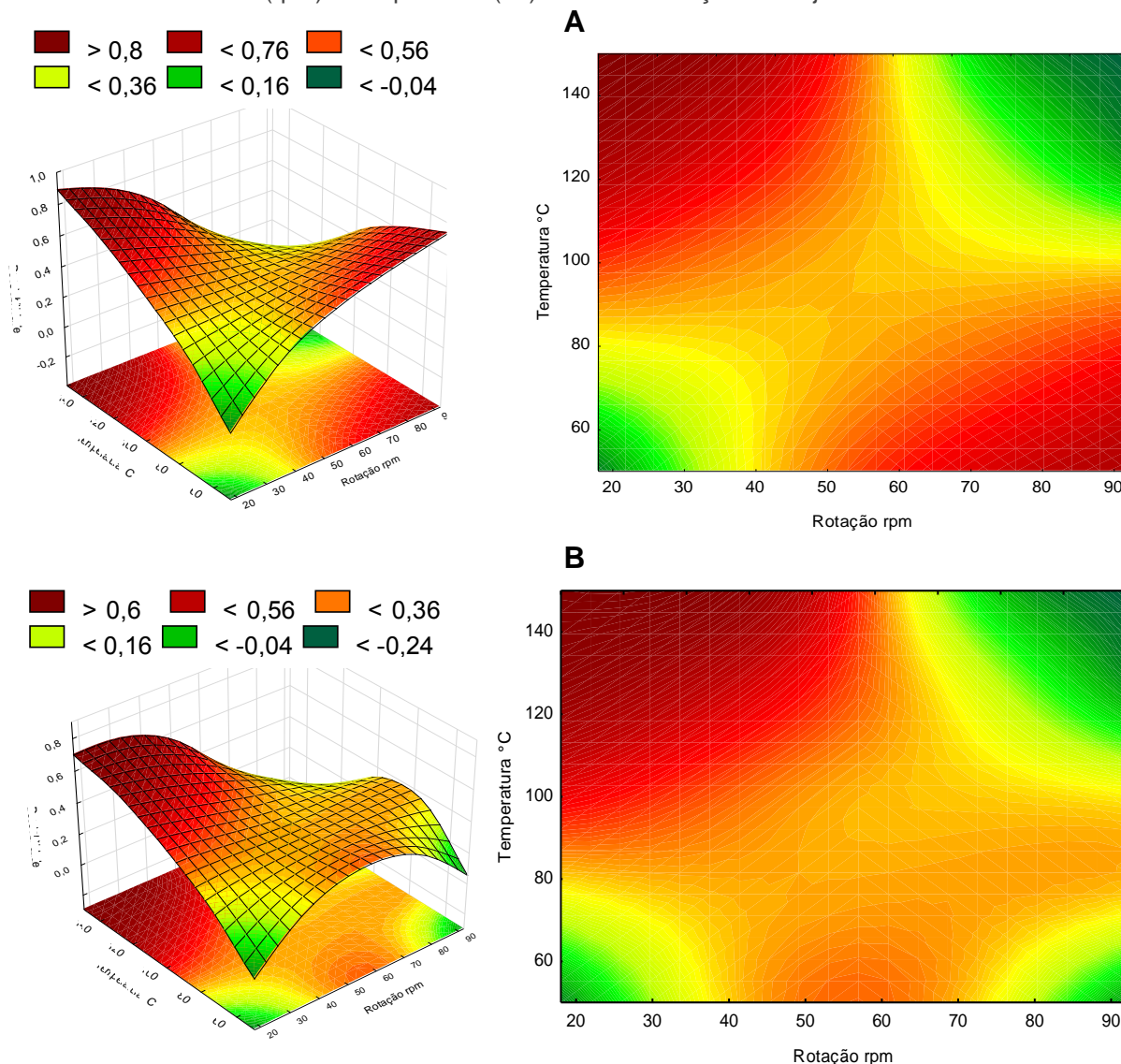
Maciel Junior (2010), determinou o índice de iodo por cálculo para óleos de baru procedentes de 8 amostras diferentes, observando valor médio de 93,83 ± 0,85 g I₂.100g⁻¹, superior aos observados nos 11 ensaios. Entretanto, a metodologia utilizada pelo autor foi diferente, por meio de cálculo a partir dos resultados de perfil de ácidos graxos (método 330/IV – Instituto Adolf Lutz).

Os parâmetros de extração não exerceram efeitos significativos no índice de iodo. Portanto, não há modelo matemático válido para o este índice.

5.4 ÍNDICE DE DESEJABILIDADE

A função desejabilidade é uma metodologia de otimização multivariada que permite avaliar a melhor condição de um processo capaz de satisfazer simultaneamente todas as variáveis respostas estudadas. A função realiza uma combinação dos valores desejáveis (d_i) de cada variável resposta pelo cálculo de uma média geométrica dos valores d_i resultando em um índice de desejabilidade global (D), variando de [0,1]. O valor limite mínimo aceitável para um processo corresponde ao intervalo de $0,30 \leq D < 0,40$, sendo considerado aceitável índice entre $0,40 \leq D < 0,63$, adequado entre $0,63 \leq D < 0,80$ e excelente $D \leq 0,80$. O índice de desejabilidade obtido para a situação 1 (Figura 26 – A) indica que o processo de extração por prensagem apresenta duas regiões de combinações dos fatores velocidade de rotação e temperatura nas quais os resultados para as variáveis respostas são adequados a excelentes, de acordo com os limites máximos estabelecidos pela *Codex Alimentarius* (2011).

Figura 26 – Índice de desejabilidade em função das variáveis independentes velocidade de rotação (rpm) e temperatura (°C) em duas situações desejáveis:



Legenda: A – Considerando os limites máximos estabelecidos pela *Codex Alimentarius* (2011) para o teor de água, acidez e peróxidos e B – considerando os resultados máximos e mínimos observados de cada variável resposta.

O máximo índice de desejabilidade observado na primeira situação é de 0,870, correspondendo a extração realizada a velocidade de rotação a 18 rpm e temperatura de saída da torta a 150 °C (Figura 27), com valores previstos das variáveis respostas nesta condição de 79,64 % para eficiência de extração, 828,5 ppm de teor de água, 0,21 % de acidez, 2,57 meq.O₂.kg⁻¹ de peróxidos, 1,857 e 0,376 de absorvância a 232 e 270 nm, respectivamente, 1,4636 de índice de refração, 179,2 mg KOH.g⁻¹ para o índice de saponificação e 86,84 g I₂ .100g⁻¹ para o índice de iodo.

Na segunda situação o índice de desejabilidade máximo observado reduz para 0,703, correspondendo a extração realizada a velocidade de rotação em 36,5 rpm e

temperatura de saída da torta a 150 °C (Figura 28), com valores previstos das variáveis respostas de 72,89% para eficiência de extração, 691,9 ppm de teor de água, 0,22% de acidez, 1,31 meq.O₂.kg⁻¹, 1,88 e 0,39 de absorvância a 232 e 270 nm, respectivamente, 1,4677 de índice de refração, 182,08 mg KOH.g⁻¹ para o índice de saponificação e 85,18 g I₂ .100g⁻¹.

Observa-se em ambas as situações que, quando a extração é realizada em rotações superiores ao do ponto central (> 55 rpm), a desejabilidade tende a zero. Já em relação a temperatura a desejabilidade só atinge o limite mínimo aceitável (< 0,30) quando está abaixo de 75 °C, na primeira situação, enquanto que na segunda situação mantém um patamar de aproximadamente 0,36 até a temperatura de saída da torta a 100 °C crescendo para o valor máximo de desejabilidade até 150 °C. Isto indica que, no geral, a velocidade de rotação da prensa é o principal parâmetro para se atingir uma desejabilidade global.

Por este motivo, dentre os ensaios realizados os que melhor apresentam um índice de desejabilidade são os ensaios que apresentam rotação ≤ 36,5 rpm e temperatura ≥ 100 °C, correspondendo aos ensaios 3 e 5 do delineamento experimental. Contudo, a condição otimizada escolhida para extrações posteriores foi a do ensaio 5 por apresentar maior eficiência de extração.

Figura 27 – Perfil para os valores preditos e deseabilidade em função da velocidade de rotação da rosca (rpm) e temperatura de saída da torta (°C) considerando os limites máximos estabelecidos pela *Codex Alimentarius* (2011) para o teor de água, acidez e peróxidos.

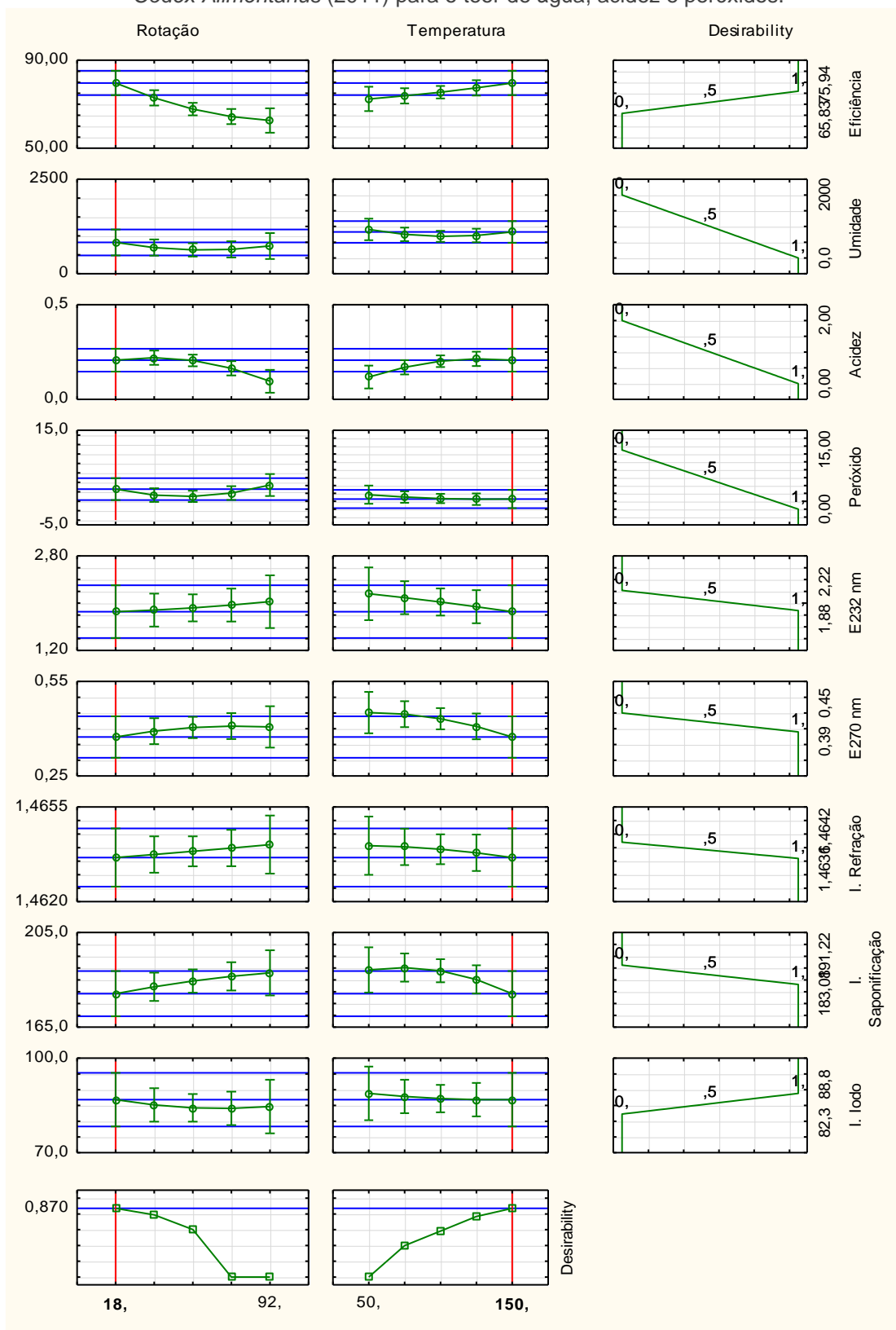
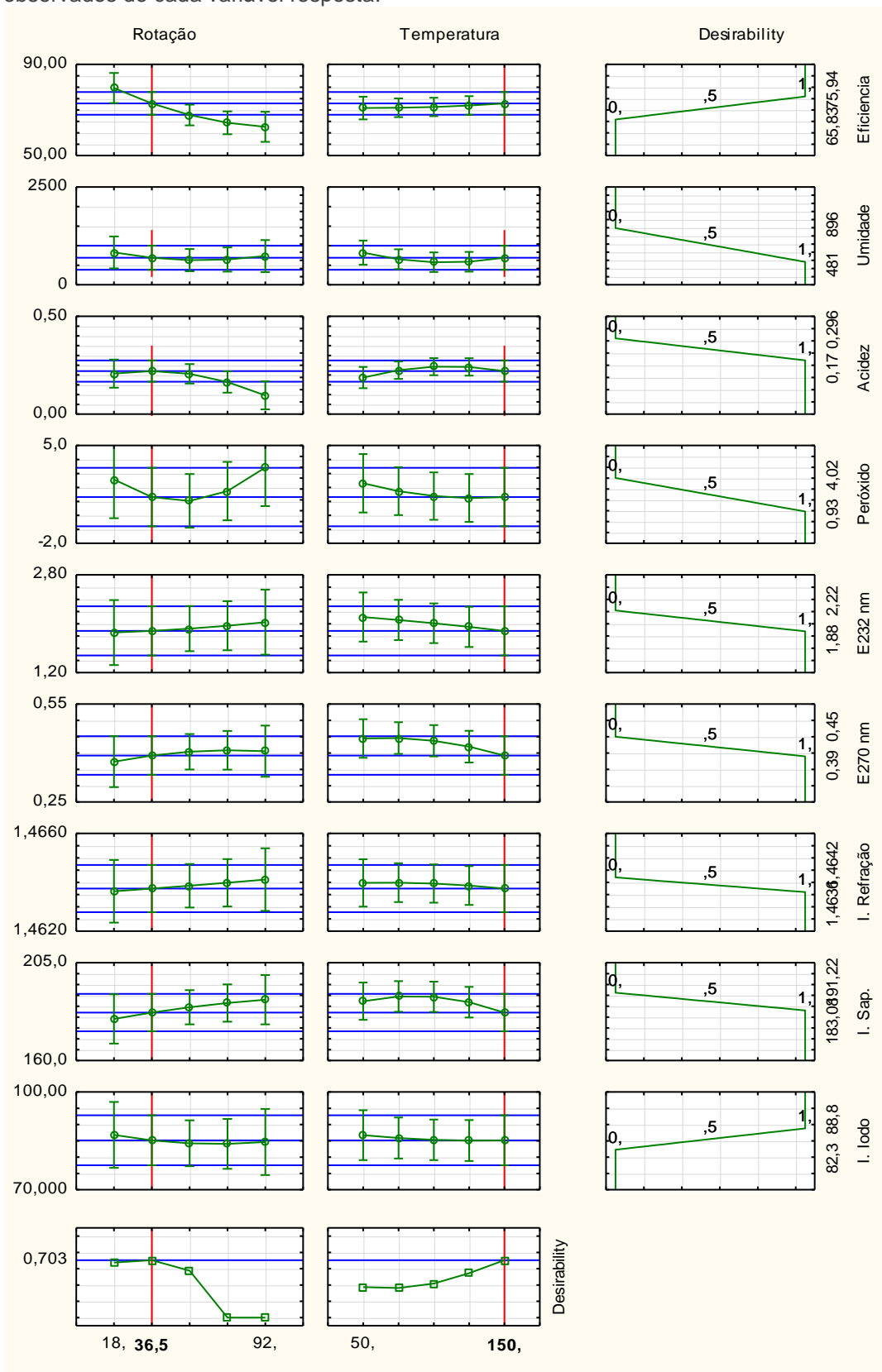


Figura 28 – Perfil para os valores preditos e desejabilidade em função da velocidade de rotação da rosca (rpm) e temperatura de saída da torta (°C) considerando os resultados máximos e mínimos observados de cada variável resposta.



5.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE E FOTOESTABILIDADE

Foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) na qualidade e fotoestabilidade dos óleos extraídos após os diferentes tipos de armazenamento da amêndoa. Estas diferenças eram esperadas e são resultantes da proteção exercida pelo pericarpo e rígido endocarpo sobre a amêndoa, diminuindo os efeitos da variação de umidade relativa e à exposição ao oxigênio. As amêndoas de baru são sementes oleaginosas ortodoxas (toleram a secagem) e aceleram o metabolismo respiratório após a absorção de água. Durante o armazenamento as amêndoas encontram-se em dormência induzida (quiescência) devido à ausência de condições para germinação, apresentando baixa atividade de lipases e enzimas envolvidas na β -oxidação lipídica, necessária para biossíntese de metabólitos essenciais para o crescimento de uma nova plântula (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2007; GRAHAM, 2008).

5.5.1 – Índices oxidativos

Os óleos obtidos (OBC, OBNF e OBFF) das safras de 2015 e 2016 apresentaram características de qualidade satisfatórias de acordo com a *Codex Alimentarius* (2011) e com a RDC 270 de 2005 (BRASIL, 2005). Já para os óleos foto-oxidados, apenas a amostra FOBNF da safra de 2016 apresentou o índice de peróxido em não conformidade ($16,98 \pm 1,72$ meq. O_2 . kg^{-1}), ligeiramente acima do valor de 15 meq. O_2 . kg^{-1} estabelecidos (Tabela 10). Diversos estudos demonstraram que aumento do teor de água das amêndoas acelera as reações enzimáticas durante o armazenamento e conseqüentemente induz alterações no índices de qualidade e estabilidade dos óleos após a extração (MARCO-FILHO, 2005; ANIKET; SINGH, 2016; POPOOLA; AKINOSO; RAJI, 2016).

Os teores de umidade dos óleos apresentaram diferenças significativas tanto para safra de 2015 quanto para a safra de 2016. Observa-se que óleos com elevado teor de água são provenientes de amêndoas com teor de água elevado (Tabela 6) indicando uma correlação entre as variáveis e, de fato, foi observada uma correlação significativa e fortemente positiva ($r^2 = 0,834$; $p < 0,001$).

Quanto a acidez dos óleos, não foram observadas diferenças significativas entre os tipos de armazenamento, porém, foi observada diferença significativa para a fotoestabilidade das amostras da safra de 2016 armazenadas fora do fruto (OBFF),

mostrando que o aumento da acidez após a exposição a luz depende do tipo de armazenamento. Plard et al. (2016) compararam o efeito da termo-oxidação a 180 °C e foto-oxidação em azeites de oliva a virgem e extra-virgem, sendo observado apenas efeito da processo térmico no índice de acidez de ambos os óleos, enquanto a exposição a luz não exerceu efeito significativo.

A acidez dos óleos OBNF e OBFF de ambas as safras foram significativamente menores do que as amostras de óleos controle (OBC15 e OBC16). De modo análogo, Reis (2016) também observou uma redução significativa da acidez de amêndoas de baru durante o armazenamento em diferentes embalagens. Estes resultados indicam que durante o armazenamento as amêndoas de baru não sofreram deterioração, haja vista que, em condições indesejáveis de armazenamento, a tendência ao longo do tempo é observar um aumento da acidez em grãos de oleaginosas (POPINIGIS, 1985; MARCOS-FILHO, 2005).

Maciel Junior (2010) observou que a amostra com alto índice de peróxido e baixa estabilidade oxidativa era proveniente de amêndoas com elevado teor de umidade, sugerindo uma relação de causa e efeito. Neste estudo, apesar das amêndoas NF-2016 apresentarem maior teor de água (Tabela 6) observou-se índices de peróxidos significativamente menores para o óleo fresco obtido destas (OBNF-2016), indicando que este tipo de armazenamento retarda significativamente a oxidação enzimática. Contudo, o índice de peróxido aumentou significativamente com a foto-oxidação em todos os óleos, principalmente para óleos com teor de água elevados. É bem conhecido na literatura que o teor de água influencia retardando ou acelerando as taxas de oxidação lipídica (GROMADZKA et al., 2008; GUNSTONE, 2011; SHAHIDI, 2005).

A avaliação do estado oxidativo do óleo pode também ser realizada comparando os resultados para a extinção específica a 232 nm (K232) e a 270 nm (K270) de peróxidos. Esta análise pode indicar o aumento de produtos de oxidação primária como dienos conjugados absorvendo a 232 nm e produtos de oxidação secundária como aldeídos e cetonas absorvendo em 270 nm. Em azeite de oliva extra-virgem é aceito o limite máximo de 2,50 para K232 e de 0,20 para K270 (SHAHIDI, 2005). O valor de K232 e K270 em óleos virgens depende do conteúdo de PUFAs, conforme observado por Marmesat et al (2009), no qual diferentes óleos de girassol com alto teor de PUFAs (62,7%) e alto teor de MUFAs (80,6%) apresentaram 2,53 e 1,61 para K232, respectivamente.

Considerando os resultados de K232, observa-se que para a amostra FOBNF 2016 é inferior aos resultados das amostras foto-oxidadas da safra de 2015 e da amostra FOBFF 2016. Além disto, os óleos da safra de 2016 apresentaram baixa variação após foto-oxidação. Foram observados aumentos de extinção específica a 232 nm de 200,95%, 226,69% e 260,67% para a safra de 2015 e de 45,6%, 40,69% e 34,25%, para safra de 2016, após a foto-oxidação.

Em comparação ao tipo de armazenamento das amêndoas, os óleos obtidos após o armazenamento no fruto, de ambas as safras, apresentaram qualidade superior aos de amêndoas armazenadas fora do fruto. Para as respectivas amostras, observou-se uma maior estabilidade foto-oxidativa para o óleo OBNF da safra de 2015. Em contrapartida, o mesmo não foi observado para a amostra OBNF da safra de 2016, possivelmente devido ao teor de água da amêndoa, acima de 7%, antes da extração resultando em teores de umidade significativamente maior no óleo (1412,3 ppm).

Tabela 10 - Resultados de índices oxidativos observados para óleos extraídos das amêndoas de baru controle (OBC), foto-oxidado (FOBC) e extraídos após 4 meses de armazenamento no fruto (OBNF e FOBNF) e fora do fruto (OBFF e FOBFF), das safras de 2015 de 2016.

Determinação	Safra 2015					
	OBC	OBNF	OBFF	FOBC	FOBNF	FOBFF
Água - Karl Fischer (ppm)	770 ± 82,02a	194,33 ± 18,17b	173,67 ± 17,04b	-	-	-
Acidez (% Oleico)	0,22 ± 0,02bc	0,17 ± 0,03d	0,18 ± 0,01cd	0,31 ± 0,02a	0,20 ± 0,04bcd	0,24 ± 0,01b
Peróxidos (meq. O ₂ . Kg ⁻¹)	2,65 ± 0,72d	1,00 ± 0,22e	3,28 ± 0,7d	14,53 ± 1,55a	6,23 ± 0,83c	8,71 ± 0,44b
Extinção Específica 232 nm	2,09 ± 0,05e	2,21 ± 0,04e	2,67 ± 0,15d	6,29 ± 0,15c	7,22 ± 0,41b	9,63 ± 0,37a
Extinção Específica 270 nm	0,25 ± 0,03c	0,26 ± 0,03c	0,32 ± 0,02b	0,35 ± 0,01b	0,34 ± 0,02b	0,41 ± 0,02 ^a
Safra 2016						
Água - Karl Fischer (ppm)	736,1 ± 68,6b	1412,3 ± 125,3a	484,3 ± 76,6c	-	-	-
Acidez (% Oleico)	0,32 ± 0,06a	0,19 ± 0,01c	0,17 ± 0,00c	0,21 ± 0,03bc	0,19 ± 0,03c	0,25 ± 0,01b
Peróxidos (meq. O ₂ . Kg ⁻¹)	0,62 ± 0,11d	0,41 ± 0,05e	1,06 ± 0,10c	8,25 ± 0,74b	16,98 ± 1,72 ^a	6,51 ± 1,55b
Extinção Específica 232 nm	2,50 ± 0,16c	2,31 ± 0,05c	3,27 ± 0,34b	3,64 ± 0,23b	3,25 ± 0,04b	4,39 ± 0,76a
Extinção Específica 270 nm	0,26 ± 0,01a	0,27 ± 0,01a	0,30 ± 0,04b	0,33 ± 0,01b	0,32 ± 0,02b	0,31 ± 0,01b

Legenda: As médias com a mesma letra na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

5.5.2 – Índices analíticos

O índice de refração é diretamente proporcional ao comprimento da cadeia de ácidos graxos e ao grau de instauração, portanto, pode ser usado como uma estimativa de composição de ácidos graxos. Além disso o índice de refração de um óleo aumenta com o aumento dos produtos primários e secundários de oxidação (DIJKSTRA, 2013). Observou-se diferenças significativas nos índices de refração (Tabela 11) devido ao tipo de armazenamento para as amostras da safra de 2015, tanto para óleos sem e com exposição de luz. Já para as amostras da safra de 2016 o tipo de armazenamento influenciou significativamente no índice de refração do óleo foto-oxidado somente, indicando uma menor fotoestabilidade do OBFF.

Apesar da foto-oxidação induzir a formação de hidroperóxidos e dienos-conjugados em AGIs, não foram observadas diferenças significativas para o índice de iodo após a exposição dos óleos à luz. Entretanto, quando comparado ao tipo de armazenamento, observa-se que o índice de iodo decresce significativamente (Tabela 11) nas amostras armazenadas fora do fruto (OBFF), indicando degradação de ácidos graxos insaturados. Esta redução significativa exclusiva para o tipo de armazenamento pode ser explicada por duas causas: primeiro as amêndoas armazenadas fora do fruto estão mais expostas ao oxigênio, levando a uma maior formação de hidroperóxidos e dienos conjugados, e, segundo, durante a extração no ponto ótimo, foi observado que a temperatura de saída do óleo atinge valores superiores a 60 °C, o que favorece a degradação de hidroperóxidos (ILO; SCHOENLECHNER; BERGHOFER, 2000).

Alguns estudos demonstraram que, para os hidroperóxidos, a taxa cinética de degradação é maior do que a de taxa cinética de formação em temperaturas entre 50 a 60 °C (AIDOS et al., 2002; CHOE; MIN, 2007; KAMAL-ELDIN; MIN, 2003). Isto também corrobora com as observações do efeito negativo do parâmetro temperatura no índice de peróxidos, extinção específica a 232 nm (dienos-conjugados) e a 270 nm. Além disto, com a degradação dos produtos de oxidação primária é de se esperar um aumento dos produtos de oxidação secundária e, conseqüentemente, um aumento da absorbância a 270 nm, o que foi observado (Tabela 10); Já durante a foto-oxidação, estes produtos primários de oxidação permanecem estáveis, não alterando a quantidade de insaturações presentes, conseqüentemente, não apresentam diferença significativa para o índice de iodo após a exposição a luz.

Para o índice de saponificação não foram observadas diferenças significativas entre as amostras de 2015. Já para as amostras da safra de 2016 foi observado um acréscimo significativo durante o armazenamento, de 179,03 mg KOH. g⁻¹ (OBC) a 195,21 mg KOH. g⁻¹ (OBNF), indicando uma redução no tamanho médio das cadeias de ácidos graxos (Tabela 11). Isto pode estar relacionado com alterações fisiológicas importantes da amêndoa após a coleta dos frutos possivelmente decorrentes da atividade de lipases e enzimas envolvidas na β -oxidação lipídica. Durante a β -oxidação ácidos graxos saturados de cadeia-longa (C20, C22 e C24) são preferencialmente oxidados nos peroxissomos, onde são convertidos em Acetil-Coa (C2) e ácidos graxos menores (GRAHAM, 2008).

Alterações fisiológicas nos primeiros meses após a queda dos frutos também foram evidenciadas em outros estudos como o aumento do vigor das sementes de baru armazenadas por 2 meses seguido por uma redução do vigor durante o armazenamento, observados por Silva et al., (2013). Ainda, Corrêa et al., (2000) concluíram que sementes de baru plantadas até 2 meses após o ponto de maturação fisiológico do fruto apresentaram a melhor emergência de plântulas.

Reis (2016), observaram acréscimo significativo do teor de lipídios para amêndoas de baru armazenadas em embalagens de polietileno tereftalato (PET) enquanto que em outras embalagens não foram observadas diferenças significativas em um período de 42 dias de experimento, estes autores também justificaram o aumento significativo dos lipídeos como uma relação ao metabolismo de acúmulo de lipídeos.

Tabela 11 - Resultados de índices analíticos observados para óleos extraídos das amêndoas de baru controle (OBC), foto-oxidado (FOBC) e extraídos após 4 meses de armazenamento no fruto (OBNF e FOBNF) e fora do fruto (OBFF e FOBFF), das safras de 2015 de 2016.

Determinação	Safrá 2015					
	OBC	OBNF	OBFF	FOBC	FOBNF	FOBFF
Índice de Refração (40°C)	1,4624 ± 0,0001c	1,4621 ± 0,0001d	1,4624 ± 0,0000b	1,4627 ± 0,0001b	1,4627 ± 0,0002b	1,4630 ± 0,0000a
Índice de Iodo (g I ₂ .100g ⁻¹)	91,60 ± 2,68a	88,40 ± 1,78ab	77,55 ± 3,49c	91,02 ± 1,92a	85,57 ± 0,69bc	82,39 ± 3,02c
Índice de Saponificação (mg KOH. g ⁻¹)	191,22 ± 3,99a	195,21 ± 3,98a	189,44 ± 4,32a	-	-	-
	Safrá 2016					
	OBC	OBNF	OBFF	FOBC	FOBNF	FOBFF
Índice de Refração	1,4621 ± 0,0001b	1,4619 ± 0,0000c	1,4619 ± 0,0001c	1,4626 ± 0,0001a	1,4622 ± 0,0001b	1,4625 ± 0,0002a
Índice de Iodo (g I ₂ .100g ⁻¹)	90,71 ± 0,24a	87,93 ± 3,60abc	85,31 ± 1,00bc	89,09 ± 1,47a	88,71 ± 1,92ab	84,75 ± 1,04c
Índice de Saponificação (mg KOH. g ⁻¹)	179,03 ± 2,93b	190,19 ± 6,08a	188,09 ± 3,00a	-	-	-

Legenda: As médias com a mesma letra na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

5.5.3 – Carotenoides e Atividade Antioxidante.

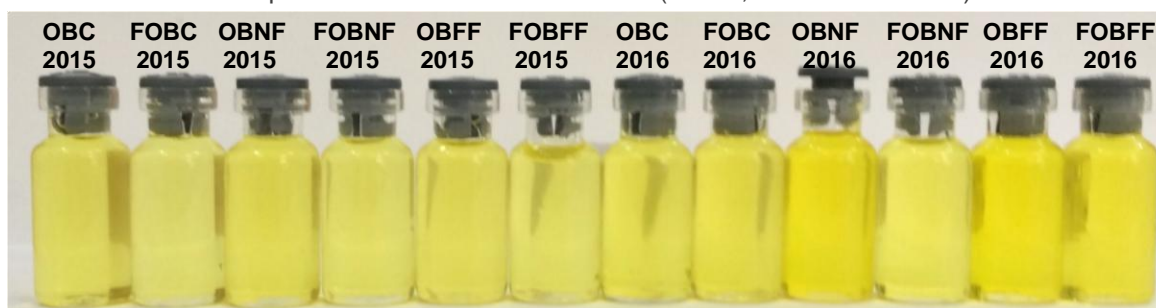
O efeito da foto-oxidação é perceptível até quando se observa a aparência física dos óleos (Figura 29). As amostras foto-oxidadas apresentaram coloração mais clara que as não foto-oxidadas. Em geral, as amostras da segunda safra apresentaram coloração amarela mais acentuada. A coloração de um óleo está relacionada com o seu conteúdo de carotenoides. Na tabela 12, os óleos com maior conteúdo de carotenoides apresentam coloração amarela acentuada, sendo observadas diferenças significativas no conteúdo de carotenoides após a foto-oxidação. Entre os tipos de armazenamento foram observadas diferenças significativas apenas para a safra de 2015.

Tabela 12 – Resultados observados para o conteúdo de carotenoides totais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e porcentagem de redução do radical DPPH para os óleos extraídos de amêndoas das safras de 2015 e 2016 armazenadas em diferentes tipos de armazenamento e foto-oxidadas.

	2015		2016	
	Carotenoides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%DPPH	Carotenoides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%DPPH
OBC	3,72 \pm 0,33ab	30,70 \pm 4,11a	5,63 \pm 0,10b	29,69 \pm 1,89 ^a
OBNF	4,16 \pm 0,45a	31,27 \pm 1,45a	6,76 \pm 0,57a	24,88 \pm 1,56b
OBFF	3,50 \pm 0,22b	25,60 \pm 0,70b	7,30 \pm 0,70a	15,15 \pm 0,97c
FOBC	2,63 \pm 0,23c	19,84 \pm 2,05cd	3,90 \pm 0,36c	16,20 \pm 0,57c
FOBNF	2,85 \pm 0,13c	20,55 \pm 0,24c	4,71 \pm 0,79bc	14,44 \pm 1,06c
FOBFF	2,47 \pm 0,00c	16,20 \pm 2,25d	4,58 \pm 0,71bc	5,08 \pm 2,13d

Legenda: Médias com a mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Figura 29 - Aparência física das amostras OBC, OBNF e OBFF das safras de 2015 e 2016 e suas respectivas amostras foto-oxidadas (FOBC, FOBNF e FOBFF).



Fonte: O autor, 2017.

Os carotenoides são antioxidantes naturais que retardam a foto-oxidação pela conversão do oxigênio singlete em oxigênio triplete (JOHNSON; DECKER, 2015). Isto pode explicar a menor variação de dienos conjugados após a foto-oxidação nas amostras da safra de 2016. Os carotenoides também retardam a auto-oxidação pelo mecanismo de sequestro de radicais livres (CHOE; MIN, 2009). Contudo, a eficiência de sequestro do radical DPPH para os óleos da segunda safra foi inferior.

Estudo recente indicou que dentre 50 espécies economicamente importantes da família Fabaceae os principais carotenoides presentes são luteína, zeaxantina e β -caroteno, ocorrendo com frequência de 98, 80 e 74% e teores médios de 4,8, 0,8 e 1,0 $\mu\text{g/g}$ em base seca, respectivamente. Os teores médios de carotenoides totais observados nas sementes da família Fabaceae e somente da subfamília Papilionoideae, a qual pertence a espécie *Dipteryx alata* Vog., foram de $8,1 \pm 1,1$ e $10,8 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$, respectivamente (FERNÁNDEZ-MARÍN et al., 2017). Nos óleos obtidos para as safras de 2015 e 2016, os maiores conteúdos de carotenoides totais observados foram de $4,16 \pm 0,45$ e $7,30 \pm 0,70 \mu\text{g/g}$, inferiores ao relatado no estudo de Fernández-Marin et al. (2017). Porém, se considerar a eficiência de extração de carotenoides igual a eficiência de extração de óleo (75,94% - Tabela 7), o teor de carotenoides estimados para as amêndoas são de 5,48 a 9,61 $\mu\text{g/g}$.

Observou-se um aumento significativo no conteúdo de carotenoides após o armazenamento no fruto e fora do fruto da safra de 2016 indicando também que após a queda dos frutos, separando-os da planta mãe, alterações fisiológicas ocorrem modificando o perfil fitoquímico das amêndoas. Segundo Fernandez-Marin et al. (2017), a subfamília da Papilionoideae diferencia de outras subfamílias Mimosoideae e Caesalpinioideae pela sua composição de antioxidantes lipofílicos, principalmente no conteúdo de carotenoides e γ - tocoferol. Os mesmos autores indicam que estes compostos desempenham papel importante na manutenção da viabilidade de germinação das sementes.

A capacidade de sequestro de radical DPPH· decresceu significativamente para ambas as safras, após o armazenamento fora do fruto e após a foto-oxidação para os óleos obtidos. Além dos carotenoides, o óleo de baru contém outros componentes minoritários com atividade antioxidante capaz de sequestrar o radical DPPH· (BORGES et al., 2014; CHEN; MCCLEMENTS; DECKER, 2011). Compostos fenólicos como os flavonoides e os tocoferóis possuem maior habilidade para sequestrarem radicais livres (LEMOS et al., 2012) e, provavelmente, estão presentes

em maior quantidade nos óleos da primeira safra devido ao maior percentual de sequestro do radical de DPPH (25,60% a 31,27%). Estudos realizados por Afonso et al., (2017) evidenciaram a presença de flavonoides no perfil químico da amêndoa e da torta do baru.

Em geral, para ambas as safras foram observados valores superiores ao reportado na literatura, de 15,1%, para a atividade antioxidante dos óleos (BORGES et al., 2015). Estes resultados mantiveram superiores mesmo após a foto-oxidação, com exceção das amostras FOBNF e FOBFF da safra de 2016, com valores observados de $14,44 \pm 1,06$ e $5,08 \pm 2,13$, respectivamente.

5.6 CORRELAÇÕES UNIVARIADA DE PEARSON ENTRE OS ÍNDICES QUÍMICOS

De acordo com Collegari-Jaques (2003), um coeficiente de correlação de Pearson indica a relação de dependência entre duas variáveis por meio de uma equação linear ($Y = a + bx$), onde o coeficiente angular da reta ajustada b é o coeficiente de correlação de Pearson, sendo classificados como correlação fraca ($r^2 < 0,30$), moderada (r^2 entre 0,30-0,60), forte (r^2 entre 0,60-0,90) e muito forte ($r^2 > 0,90$).

A umidade em óleos é um contaminante que aceleram reações de rancidez hidrolítica, porém, não houve correlação entre o teor de água e acidez dos óleos. Foram observadas correlações moderadas ($p < 0,05$) entre o teor de água e os índices de peróxidos (I.P.), refração (I.R) e carotenoides, de -0,488 e -0,473 e 0,518, respectivamente. Uma correlação forte ($r^2 = 0,818$; $p < 0,001$) entre o teor de água inicial e o I.P. após a foto-oxidação sugere que a fotoestabilidade dos óleos de baru é maior quando o teor de água é menor. Como foi observado no item 5.5.1, há uma forte correlação entre o teor de água dos óleos com o teor de água das amêndoas, por este motivo, aconselha-se realizar a extração de amêndoas com teor de água abaixo de 6,5%.

Foi observada correlação moderada e positiva ($p < 0,001$) entre o I.P. com os I.R., extinção específica a 232 nm (K232) e 270 nm (K270), 0,459; 0,453, 0,559, respectivamente (Tabela 13). Ambos I.P. e K232 são usados para estimar o grau de oxidação primária em óleos, apresentando correlação muito forte ($< 0,9$) em alguns estudos de oxidação acelerada a temperaturas de 40 e 60 °C e em ausência de luz (FRANKEL, 1991; KAMAL-ELDIN; MIN, 2003; MARMESAT et al., 2009). Em outros

estudos semelhantes a este não foram observadas correlações entre I.P com K232 e K270 para óleos de colza de seis diferentes variedades obtidos por prensagem mecânica a frio (TYNEK et al., 2012) e submetidos a deterioração acelerada por 4,5 h expostos à luz ultravioleta (PAWLOWICZ et al., 2013).

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os índices de oxidação, índices analíticos, carotenoides e porcentagem de redução do radical DPPH

	Umidade	Acidez	I.P.	K232	K270	I.R.	I.Iodo	I.Sap.	Carot.	%DPPH
Umidade	1,000									
Acidez	0,217	1,000								
I.P	-0,488*	0,219	1,000							
K232	-0,238	0,243	0,453 ^Δ	1,000						
K270	-0,313	0,093	0,559 ^Δ	0,837 ^Δ	1,000					
I. R.	-0,473*	0,325	0,439 ^Δ	0,724 ^Δ	0,717 ^Δ	1,000				
I. Iodo	0,428	0,288	0,121	-0,239	-0,329*	-0,337	1,000			
I. Sap.	-0,164	0,584*	0,278	-0,245	-0,023	0,068	-0,140	1,000		
Carot.	0,518*	-0,218	-0,492**	-0,585 ^Δ	0,491 ^Δ	-0,838 ^Δ	0,116	-0,292	1,000	
%DPPH	-0,020	0,020	-0,504**	-0,417*	-0,506 ^Δ	-0,226	0,268	0,059	-0,003	1,000

Legenda: I.P. – índice de peróxidos; K232 – extinção específica a 232 nm; K270 – extinção específica a 270 nm; I.R. – índice de refração a 40 °C; I. Iodo – índice de iodo; I.Sap. – índice de saponificação; Carot. – carotenoides totais

Níveis de significância: * < 0,05; ** < 0,01; ^Δ < 0,001.

A magnitude da absorvância a 232 nm não se correlaciona com o I.P., exceto nos primeiros estágios, correspondente ao período de indução, pois, à medida que aumenta a concentração de hidroperóxidos por foto-oxidação, aumenta-se a taxa de reações cruzadas entre o oxigênio singlete e dienos conjugados dos exo-hidroperóxidos (reação 3 – Figura 12). Após o período de indução observa-se um aumento exponencial de produtos de oxidação secundários devido a degradação ou polimerização dos hidroperóxidos (GUNSTONE, 2004; SHAHIDI, 2005). Contudo, o I.P inicial apresentou uma correlação forte e positiva ($p < 0,001$) com K232 (0,769) e K270 (0,730) após a foto-oxidação (Tabela 14), indicando que o controle das condições que afetam o I.P inicial, como o tipo de armazenamento e a temperatura de extração podem aumentar a fotoestabilidade do óleo.

Foram observadas correlações fortes e positivas ($p < 0,001$) que indicam que o aumento de dienos conjugados é acompanhada por um aumento do I.R. Além disto, observou-se correlações moderadas e negativa com o conteúdo de carotenoides ($r^2 = -0,585$, $p < 0,001$) e atividade antioxidante ($r^2 = -0,417$, $p < 0,05$). Quando comparado com o conteúdo de dienos conjugados inicial, observou-se uma correlação forte e negativa ($p < 0,001$) com atividade antioxidante dos óleos após a foto-oxidação.

Tabela 14 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os índices de oxidação, índices analíticos, carotenoides e porcentagem de redução do radical DPPH para o estado oxidativo antes e após foto-oxidação.

Após a foto-oxidação	Antes da foto-oxidação								
	Umidade	Acidez	I.P.	K232	K270	I.R.	I.Iodo	Carot.	%DPPH
Acidez	-0,090	-0,050	0,576*	0,055	0,008	0,372	0,184	-0,331	0,042
I.P.	0,818 ^Δ	0,024	-0,014	-0,449*	-0,239	-0,038	0,226	0,057	0,171
K232	-0,743 ^Δ	-0,370	0,769 ^Δ	-0,120	0,312	0,798 ^Δ	-0,596**	-0,811 ^Δ	0,226
K270	-0,477*	-0,053	0,730 ^Δ	-0,086	0,363	0,893 ^Δ	-0,668**	-0,686**	0,226
I. R.	-0,761 ^Δ	-0,069	0,748 ^Δ	0,059	0,363	0,847 ^Δ	-0,452	-0,709 ^Δ	0,220
I. Iodo	0,588*	0,407	0,347	-0,485*	-0,675**	0,332	1,000	0,058	0,398
Carot.	0,578*	0,119	-0,705 ^Δ	0,337	-0,010	-0,758 ^Δ	0,229	0,908 ^Δ	-0,541*
%DPPH	-0,073	0,157	0,206	-0,804 ^Δ	-0,339	0,497*	0,264	-0,732 ^Δ	0,946 ^Δ

Legenda: I.P. – índice de peróxidos; K232 – extinção específica a 232 nm; K270 – extinção específica a 270 nm; I.R. – índice de refração a 40 °C; I. Iodo – índice de iodo; I.Sap. – Índice de saponificação; Carot. – carotenoides totais

Níveis de significância: * = 0,05; ** = 0,01; ^Δ = 0,001

O índice de iodo apresentou correlação forte e negativa ($p < 0,01$) com o K270 tanto antes e após a foto-oxidação, tal correlação indica que o grau de instauração do óleo só decresce quando ocorre o aumento da absorbância a 270 nm devido a degradação de compostos de oxidação primária produzindo assim compostos carbonílicos de oxidação secundária.

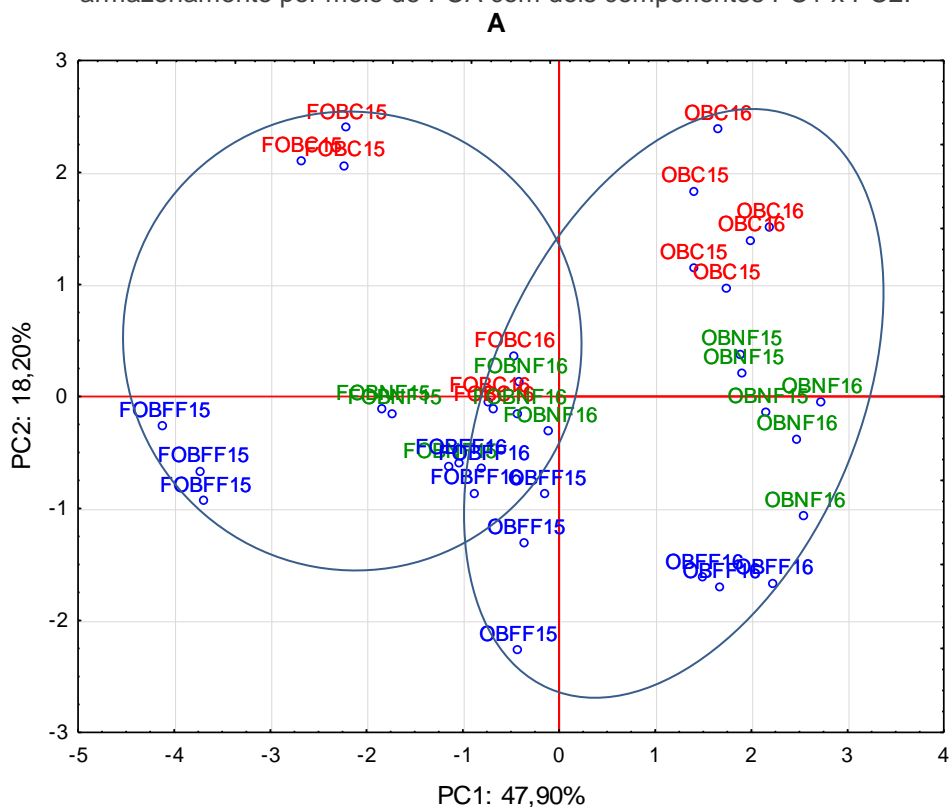
Um dos mecanismos de formação destes compostos carboxílicos inicia-se com a auto-oxidação ou foto-oxidação do ácido linoleico produzindo majoritariamente os exo-hidroperóxidos 9-hidroperóxido-linoleico e 13 hidroperóxido-linoleico, ambos como dienos-conjugados (Reação 1 – Figura 12), justificando a ausência de correlação entre o índice de iodo com K232 (Tabela 13) indicando que há apenas produtos de oxidação primária. Porém, com a continuação da foto-oxidação pode se

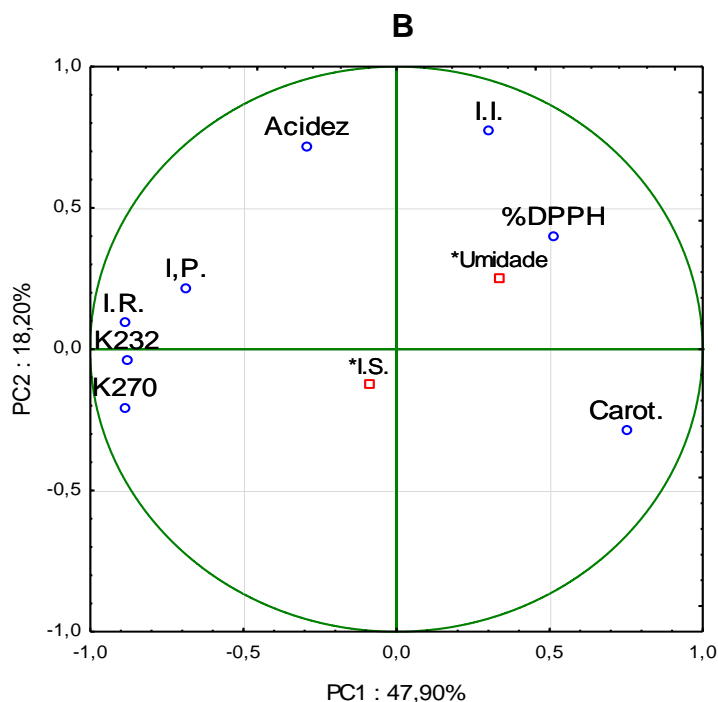
atingir um estágio de oxidação secundária, no qual dienos conjugados reagem com o oxigênio singlete produzindo 9, 12 e 10, 13 – dihidroperóxidos-linoleico, susceptíveis a clivagem para formar compostos carbonílicos com menor grau de instauração, o ácido 12-oxo-10-dodecenoico e 2- nonenal, respectivamente (FRANKEL, 2005, p.82-83).

5.7 CORRELAÇÃO MULTIVARIADA - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Os resultados obtidos pela análise de componentes principais demonstram claramente diferenças entre as amostras devido as condições de armazenamento e à exposição a luz com a componente 1 (PC1) e componente 2 (PC2) explicando 66,09% da variância observada.

Figura 30 – Classificação das amostras de óleo obtidas após diferentes condições de armazenamento por meio de PCA com dois componentes PC1 x PC2.





Legenda: **A** – Projeção das amostras no plano das componentes principais PC1 x PC2. Em vermelho – amostra de óleo controle antes e após foto-oxidação das safras 2015 (OBC15, FOBC15) e 2016 (OBC16 e FOBC16), respectivamente; em verde – amostras de óleo de amêndoas armazenadas no fruto antes e após foto-oxidação das safras de 2015 (OBNF15 e FOBNF15) e 2016 (OBNF16 e FOBNF16), respectivamente; em azul - amostras de óleo de amêndoas armazenadas fora do fruto antes e após foto-oxidação das safras de 2015 (OBFF15 e FOBFF15) e 2016 (OBFF16 e FOBFF16), respectivamente. **B** – Projeção das coordenadas das variáveis baseado nas correlações de Pearson com as componentes PC1 e PC2. I.P. – índice de peróxidos; I.R – índice de refração; I.I. – índice de iodo; I.S. – índice de saponificação; K232 – absorvância a 232 nm; K270 absorvância a 270 nm; Carot. – Conteúdo de carotenoides.

Observando a Figura 30, sugere-se que as condições de armazenamento podem ser distinguidas pelas variáveis índice de iodo e %DPPH. Estas variáveis foram as que apresentaram maior correlação com a componente 2 (PC2), com $r^2 = 0,774$ e $0,401$ para o índice de iodo e %DPPH, respectivamente. Isto indica que uma das características afetadas pelo tipo de armazenamento é a diminuição do I. iodo e %DPPH, corroborando com as diferenças significativas observados pelo teste de Duncan (Tabela 11 e 12).

A acidez também apresentou correlação forte e positiva com este componente ($r^2 = 0,718$) e correlação fraca e negativa com o PC1 ($r^2 = -0,291$), o que dificulta a diferenciação das amostras analisando apenas a acidez, pois, tanto as amostras controle apresentam boa correlação com a acidez no lado positivo de PC2, quanto as amostras armazenadas fora do fruto correlacionam bem com a acidez no lado negativo de PC1.

Outra característica observada foi a classificação das amostras ao longo do PC2 com as amostras controle (em vermelho) apresentando correlação positiva de

moderada a forte, as amostras armazenadas no fruto (em verde) correlação fraca e as amostras armazenadas fora do fruto (em azul) apresentando correlação negativa de moderada a forte com o PC2. Além disto observa-se que as amostras armazenadas fora do fruto provenientes da safra de 2015 apresentaram similaridades com as amostras foto-oxidadas, ocupando região semelhante no gráfico.

Em relação ao PC1 observa-se claramente a distinção entre as amostras sem foto-oxidação (elipse a direita) e com foto-oxidação (elipse a esquerda). Para este componente as amostras sem exposição a luz são caracterizadas por apresentar maior conteúdo de carotenoides, %DPPH e índice de iodo, sendo agrupadas no lado positivo do PC1, com coeficientes de correlação de Pearson (r^2) com PC1 de 0,753, 0,512 e 0,304, respectivamente. Já as amostras foto-oxidadas são caracterizadas por apresentar maiores índice de peróxido, índice de refração, K232 e K270 sendo, portanto, agrupadas no lado negativo do PC1, com $r^2 = -0,686, -0,889, -0,881$ e $-0,888$, respectivamente.

Plard et al (2016) ao compararem o efeito da termo-oxidação e foto-oxidação acelerada em dois tipos de óleos de oliva provenientes da França observaram que os dois tipos de óleos eram separados de acordo com o PC3. De forma semelhante os óleos de baru das safras de 2015 e de 2016 diferenciam de acordo com o PC3, correspondendo a 14,31% da variação explicada. Pelos *scores* das amostras e *loadings* das variáveis da PC3 observa-se que as amostras da safra de 2015 são caracterizadas pelo %DPPH e I.R., enquanto que as amostras da safra de 2016 são caracterizadas pelo teor de água, I.P., conteúdo de carotenoides e I.I (em ordem decrescente de *loadings*).

6. CONCLUSÕES

Para a obtenção de óleo com qualidade e maior prazo de validade deve se controlar a umidade relativa durante o armazenamento dos frutos, permitindo sua estocagem por longos períodos, como observado para as amostras da safra de 2015. O controle da umidade das amêndoas momentos antes da prensagem mecânica é indicado devido aos efeitos negativos deste parâmetro nos índices de qualidade e na fotoestabilidade do óleo. Após a prensagem, o óleo deve ser decantado e armazenando em frascos opacos para evitar reações de foto-oxidação.

Para a extração do óleo de baru, a velocidade de rotação da prensa e o principal parâmetro a ser controlado para se atingir uma maior eficiência de extração, menor acidez e menor índice de peróxidos. Já temperatura de saída da torta é o principal parâmetro a ser controlado para obter óleos com menor teor de água, menores índices de extinção específica (K232 e K270) e menores índice de saponificação. A condição ótima para a extração obtida neste estudo foi de rotação máxima de 36,5 rpm e temperatura de saída da torta mínima de 100 °C, correspondendo a um processo com excelente desejabilidade.

A eficiência da extração e a qualidade mineral pode ser observada pela análise morfológica da amêndoa *in natura* e da torta de baru utilizando como ferramenta a microscopia eletrônica de varredura. Os óleos de baru de ambas as safras apresentaram índices de qualidade e propriedades nutricionais semelhante a óleos com alto teor de ácido oleico, como o óleo de amendoim e azeite de oliva. Para a preservação dos carotenoides e capacidade antioxidante deve ser realizado o armazenamento no fruto. O armazenamento das amêndoas de baru fora do fruto pelo período de 4 meses diminui significativamente a qualidade e a fotoestabilidade do óleo, apesar disto não inviabilize o consumo à curto prazo, conforme preconiza as especificações da *Codex Alimentarius* para óleos virgens.

Este trabalho permitiu estabelecer importantes parâmetros de manuseio e qualidade para as amostras de baru coletadas e comercializadas pela Comunidade de Caxambu – GO. Trata-se de uma associação de produtores rurais que transformaram frutos do Cerrado em oportunidade de trabalho e renda. Assim, comercializar um produto de qualidade e aproveitar seus subprodutos constitui uma excelente alternativa geração de renda e sustentabilidade, bem como para a preservação do bioma Cerrado

REFERÊNCIAS

- AFONSO, C. L. M. **Avaliação química da amêndoa e do subproduto da extração do óleo de *Dipteryx alata* Vog.** (Fabaceae). Trabalho de Conclusão de curso apresetanda ao curso de Farmácia da Universidade Estadual de Goiás - UEG/CCET, Anápolis, Goiás. 2017.
- AIDOS, I. Lourenço, S.; Van Der Padt, A.; Luten, J. B.; Boom, R. M.. Stability of crude herring oil produced from fresh byproducts: Influence of temperature during storage. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 9, p. 3314–3320, 2002.
- AL-ALAWID, A.; VAN de VOORT, F. R.; SEDMAN, J.. A new Fourier transform infrared method for the determination of moisture in edible oils. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 10, p. 1295-1299, 2005.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Planaltina, DF: Embrapa-CPAC, p. 464, 1998.
- ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. RIBEIRO, J. F. **Aproveitamento alimentar de espécies nativas dos Cerrados: araticum, baru, cagaita e jatobá**. Planaltina, DF: Embrapa-CPAC, p. 83, 1990.
- ALVAREZ, A. M. R.; RODRÍGUEZ, M. L. G. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. **Grasas y Aceites**, v. 51, n1-2, p. 74-96, 2000.
- ALVES, M. A.; MENDONÇA, A. L.; CALIARI, M.; CARDOSO-SANTIAGO, R. A. Avaliação química e física de componentes do Baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 40, n.3, p. 266-273, 2010.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 28(2): 498-502, 2008.
- ANIKET, P.; SINGH, A. K. Optimization of microwave assisted mechanical extraction of oil from canola seeds by using Response Surface Methodology. **Agricultural Engineering International**. v. 18, n. 2, p. 297–308, 2016.
- ANTONIASSI, R. Prensagem em pequena escala. **Árvore do conhecimento, Tecnologia de alimentos**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Online, 2013. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>> Acesso em: 03 de julho de 2016.
- AOAC. **Official method of Analysis of the Association of official Analytical chemists**. 15th Ed., Washington. USA, 2004.
- AOCS; **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, AOCS: Champaign, 2004.
- ATHIÉ, I., et. al. **Conservação de grãos**. Campinas, Fundação Cargill, 1998. 236 p.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. 4th ed. Springer, v. 1, 2009. p. 158-245.

BELTRÃO, N. E. DE M.; OLIVEIRA, M. I. P. DE. Biossíntese e Degradação de Lipídios, Carboidratos e Proteínas em Oleaginosas 1. **EMBRAPA, Documentos 178**, p. 1–62, 2007.

BHALLA, Y. GUPTA, V. K. JAITAK, V. Anticancer activity of essential oils: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, n. 15, p. 3643-3654, 2013.

BORGES, T. H. et al. Microwave heating induces changes in the physicochemical properties of baru (*Dipteryx alata* Vog.) and soybean crude oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 117, p. 503–513, 2015.

BORGES, T. H.; RODRIGUES, N.; SOUZA, A. M.; PEREIRA, J. A. Effect of different extraction conditions on the antioxidant potential of baru almonds (*Dipteryx alata* Vog.): comparison to common nuts from Brazil. **Journal of Food and Nutrition Research**, v. 53, n. 2, p. 180-188, 2014.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal". **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 2005.

_____. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – **Baru: *Dipteryx alata* Vog.** Secretária do Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. Brasília, MAPA (Série: Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável orgânico), 2012.

_____. Ministério do Meio Ambiente – MMA. **Mapeamento de cobertura vegetal do bioma Cerrado.** Brasília, Distrito Federal, 2007. Disponível em: <http://mapas.mma.gov.br/geodados/brasil/vegetacao/vegetacao2002/cerrado/documentos/relatorio_final.pdf>. Acessado em: 28 mar. de 2016.

_____. Ministério do Meio Ambiente – MMA. **Programa nacional de conservação: programa Cerrado sustentável.** Brasília, DF, 2003.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D. LILLY, A. E. V.. **Las operaciones de la ingeniería de los alimentos.** Zaragoza: Acribia, 3ª ed 1998, p.251-259.

CAETANO, K. A. CEOTTO, J. M.; RIBEIRO, A. P. B.; MORAIS, F. P. R.; FERRARI, R. A.; PACHECO, M. T. B.; CAPITANI, C. D.. Effect of baru (*Dipteryx alata* Vog.) addition on the composition and nutritional quality of cookies. **Food Science and Technology** v. 37, n. June, p. 239–245, 2017.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. **Bioestatística: princípios e aplicações.** Porto Alegre: Artemed, 2003. 255p.

CAMEL, V. Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. **Analyst**, v. 126, p. 1182-1193, 2001.

CARRAZZA, L. R.; CRUZ e ÁVILLA, J. C. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do baru**. Brasília, DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), p. 56, 2010.

CHEN, B.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Minor Components in Food Oils: A Critical Review of their Roles on Lipid Oxidation Chemistry in Bulk Oils and Emulsions. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 10, p. 901–916, 2011.

CHIOU, A.; KALOGEROPOULOS, N.; BOSKOU, G.; SALTA, F. N. et al. Migration of health promoting microconstituents from frying vegetable oils to french fries. **Food Chemistry**, v. 133, p. 1255-1263, 2012.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, 2007.

_____. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 4, p. 169–186, 2006.

_____. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 4, p. 345–358, 2009.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex Standard for named vegetable oils. CODEX STAN 210, 2011. Roma, 2011. Disponível: <<http://www.codexalimentarius.org/standards/>> Acesso em: 25 de julho de 2017.

CORONA, G.; DEIANA, M.; INCANI, A.; VAUZOUR, D.; DESSI, M. A.; SPENCER, J. P.E. Hidroxytyrosol inhibits the proliferation of human colon adenocarcinoma cells through inhibition of ERK1/2 and cyclin D1. **Molecular Nutrition and Food Research**, vol. 53, p.897-903, 2010.

CORRÊA, G. D. C.; ROCHA, M. R. DA; NAVES, R. V. Germinação de sementes e emergência de plântulas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nos cerrados do Estado de Goiás. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 30, n. 2, p. 17–23, 2000.

CRUZ, K. S.; SILVA, M. A.; FREITAS, O.; NEVES, V. A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. **Journal Scientific Food Agricultural**, v. 91, p. 2006-2012, 2011.

CZAMARA, K. et al. Raman spectroscopy of lipids: A review. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 1, p. 4–20, 2015.

DELOUCHE, J. C. Soybean seed storage beyond one year. **Proc. 7th Soybean Research Conference. ASTA, 1977.**

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* camb.) para o uso sustentável em formulações cosmética óleo/água (o/a)**. 2008. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar. Universidade Católica de Goiás.

DEWICK, P. M. **MEDICINAL NATURAL PRODUCTS - A Biosynthetic Approach**, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.

DIJKSTRA, A. J. **Edible oil processing from a patent perspective**. Springer, London, 2013. 284 p.

DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. **Food Chemistry**, v. 49, p. 271-286, 1994.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3rd ed. Marcel Dekker, New York, 1996. p. 225-320.

FERNANDES, D. C.; FREITAS, J. B.; CZEDER, L. P.; NAVES, M. M. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal Scientific Food Agricultural**, v. 90, p. 1650-1655, 2010.

FERNÁNDEZ-MARÍN, B. et al. Seed carotenoid and tocopherol composition of wild fabaceae species is shaped by phylogeny and ecological factors. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, n. August, p. 1–16, 2017.

FERRAZ, C. M.; PARRILHA, A. C.; MORAES, M. S. D.; AMARAL FILHO, J.; COGO, J. C.; SANTOS, M. G.; FRANCO, L. M.; GROppo, F. C.; PUEBLA, P.; FELICIANO, A. S.; OSHIMA-FRANCO, Y. The effect of lupane triterpenoids (*Dipteryx alata* Vogel) in the *in vitro* neuromuscular blockade and myotoxicity of two snake venoms. **Current Organic Chemistry**. v. 16, n. 22, p. 2717-2723, 2012.

FERREIRA, R. A.; BOTELHO, S. A.; DAVIDE, A. C.; MALAVASI, M. M. Caracterização morfológica de fruto, semente, plântulas e mudas de *Dipteryx alata* Vogel – Baru (Leguminosa Papilionoideae). **Cerne**, Lavras, v.4, n.1, p.73-87, 1998.

FLORA DO CERRADO – **Castanha do Baru**. Disponível em: <http://www.mfrural.com.br/detalhes.asp?cdp=77949&nmoca=castanha-de-baru>. Acesso em 01 ago. 2017.

FLORES, F. C.; BECK, R. C. R.; SILVA, C. B. Essential oils for treatment for onychomycosis: a mini-review. **Micopathologia**, v. 181, n. 1 p. 9-15, 2016.

FORZZA, R. C. (org.). **Catálogo de plantas e fungos do Brasil**. Rio de Janeiro: Andrea Jakobsson Estúdio: Instituto de Pesquisa Jardim Botânico do Rio de Janeiro, v.1, 2010.

FRANKEL, E. **Lipid oxidation (The Oily Press Lipid Library)**. Reprinted by Woodhead Publishing Limited, New Delhi, India, 2012, p. 233.

FRANKEL, E. N. Recent Advances in Lipid Oxidation. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 54, n. April 1990, p. 495–511, 1991.

FREITAS, L. B.; FERNANDES, D. M.; MAIA, S. C. M. Silicon on the mineral nutrition and aluminum accumulation in upland rice plants. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 45, n. 4, p. 440–448, 2015.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 9, n. 76, p. 2749 LP-2766, 2012.

GRAHAM, I. A. Seed Storage Oil Mobilization. **Annual Review of Plant Biology**, v. 59, n. 1, p. 115–142, 2008.

GRAMLICH, L.; MEDDINGS, L.; ALBERDA, C.; WICHANSAWAKUN, S.; ROBINS, S.; DRISCOLL, D.; BISTRAN, B.. Essential fatty acid deficiency in 2015: the impact of novel intravenous lipid emulsions. **Journal of Parenteral and Enteral Nutrition**, v. XX, n. X, p. 1-6, 2015.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 55, p. 539-546, 1978.

GROMADZKA, J.; WARDENCKI, W. Trends in edible vegetable oils analysis. Part A. Determination of different components of edible oils – a Review. **Polish Journal of Food and Nutritional Science**, v. 61, n. 1, p. 33-43, 2011.

GROMADZKA, J.; WARDENCKI, W.; LORES, M.; LLOMPART, M.; FERNANDEZ-ALVAREZ, M.; LIPINSKA, K. Investigation of edible oils oxidation stability using photooxidation and SPME/GC method for determination of volatile compounds – preliminary investigation. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 58. n. 3, p.321-324, 2008.

GUENTER, E. **The essential oils**. D. Van Nostrand Company ed, New York, v.II, p. 852, 1948.

GUIMARÃES, C. Lavoura de Baru. **Revista Safra**, ano XVII, n. 187, p. 40-48, 2016.

GUIMARÃES, R. C. A. FAVARO, S. P.; SOUZA, A. D. V.; SOARES, C. M.; NUNES, A. A.; OLIVEIRA, L. C. S.; HONER, M. R. Thermal properties of defatted meal, concentrate, and protein isolate of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.). **Ciência e tecnologia de Alimentos**: Campinas, v. 32, e. 1, p. 52-55, 2012b.

GUIMARÃES, R. C. A. FAVARO, S. P.; VIANA, A. C. A.; BRAGA NETO, J. A. NEVES, V. A.; HONER, M. R. Study of the proteins in the defatted flour and protein concentrate of baru. **Ciência e tecnologia de Alimentos**: Campinas, v. 16, n. 1, p. 464-470, 2012a.

GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats - Sources , Composition , Properties and Uses**. 1st ed. Blackwell Publishing, Oxford, 2004. p. 282.

_____. **Vegetable Oils in Foods Technology – Composition, Properties and Uses**. 2nd ed. John Wiley & Son, 2011. 347 p.

GUNSTONE, F. D.; HAWOORD, J. L. Occurrence and characterization of oils and fats. In: ____ DIJKASTRA, A. J. (Ed.) **The Lipid Handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2007.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. **Free Radicals in Biology and Medicine**. Oxford University Press. 2002, 936 p.

ILO, S.; SCHOENLECHNER, R.; BERGHOFÉ, E. Role of lipids in the extrusion cooking processes. **Grasas Y Aceites**, v. 51, n. 1–2, p. 97–110, 2000.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia – **BDMEP - Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>. Acesso em: 01 out 2017.

JOHNSON, D. R.; DECKER, E. A. The Role of Oxygen in Lipid Oxidation Reactions: A Review. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 171–190, 2015.

KAMAL-ELDIN, A.; MIN, D. B. **Lipid oxidation pathways**. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2003. p. 316.

KARAJ, S.; MÜLLER, J. Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. **Industrial Crops & Products**, v. 34, n. 1, p. 1010–1016, 2011.

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. Conservation of the Brazilian Cerrado. **Conservation Biology**, v. 19, n. 3, p. 707-713, 2005.

LANGEVELD, W. T.; VELDHUIZEN, E. J. A.; BURT, S. A. Synergy between essential oil components and antibiotics: a review. **Critical Reviews in Microbiology**, Early Online p. 1-19, 2013.

LEMOES, M. R. B.; SIQUEIRA, E. M. A.; ARRUDA, S. F.; ZAMBIAZI, R. C. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.). **Food Research International**, v. 48, p. 592-597, 2012.

LENARDÃO, E. J.; SAVEGNAGO, L.; JACOB, R. G.; VICTORIA, F. N.; MARTINEZ, D. M. Antinociceptive effects of essential oils and their constituents: an update review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n.3, p.435-474, 2016.

LIMA, J. C. R. **Efeitos dos Parâmetros de Extração e Avaliação da Qualidade Físico Química dos Óleos de Baru e Amendoim**. Goiânia, Goiás. 2012. 72f. [s.l.] Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade Federal de Goiás.

LUTHRIA, D. L. **Oil Extraction and Analysis**. Critical Issues and Comparative Studies. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2004.

LUZIA, D. M. M. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do Cerrado brasileiro**. UNESP, São José do Rio Preto, SP, 2012, 234 f. Tese (doutorado) em Engenharia e Ciências de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” IBILCE/UNESP, 2012.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N.; Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

MACHADO, R. B.; RAMOS NETO, M. B.; PEREIRA, P. G. P.; CALDAS, E. F.; GONÇALVES, D. A.; SANTOS, N. S.; TABOR, K.; STEININGER, M.. **Estimativas de perda da área do Cerrado brasileiro**. Conservation International do Brasil, Brasília, 2004.

MALHEIRO, R.; CASAL, S.; LAMAS, H.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Can tea extracts protect extra virgin olive oil from oxidation during microwave heating. **Food Research International**, Barking, v. 48, n.1, p.148–154, 2012.

MARCOS-FILHO, J. **Fisiologia de sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: FEALQ, 2005. 495p.

MARIN, A. M. F.; SIQUEIRA, E. M. A.; ARRUDA, S. F. Minerals, phytic acid and tannin contents of 18 fruits from the brazilian savanna. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60 n.S7, p. 177-187, 2009.

MARMESAT, S.; MORALES, A.; VELASCO, J.; RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; DOBARGANES, M. C.. Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. **Grasas y Aceites**, v. 60, n. 2, p. 155–160, 2009.

MARQUES, F. G.; OLIVEIRA NETO, J. R.; CUNHA, L. C.; BARA, M. T. F. Quantificação de β -Sitosterol livre e de fitoesteróis totais no óleo de *Dipteryx alata* Vogel (Baru). **Electronic Journal of Pharmacy**, v. XII, n. 4, p. 7-23, 2015b.

MARQUES, F. G.; OLIVEIRA NETO, J. R.; CUNHA, L. C.; PAULA, J. R.; BARA, M. T. F. Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oil seed obtained through pressing. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 25, p. 522-525, 2015a.

MARTINS, B .de A. **Avaliação físico-química de frutos do cerrado *in-natura* e processados para a elaboração de multimisturas**. Dissertação de Mestrado em Ecologia e produção sustentável, Universidade Católica de Goiás, Goiânia. 2006. 85p.

MARTINS, B. D. E. A. **Desenvolvimento tecnológico para o aprimoramento do processamento da da polpa e amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog .)**. Campinas, SP, 240f.. Tese de doutorado apresentada no programa de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, SP, 2010.

MELHEM, T. S. Morfologia e anatomia da unidade de dispersão de *Dipteryx alata* Vog. (Leguminosae-Lotoideae). **Hoelnea**, v. 4, p. 13-31, 1974.

MIYAMOTO, S. **Hidroperóxidos de lipídios como fonte biológica de oxigênio singlete: estudos com marcação isotópica, espectrometria de massa e luminescência**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2005.

MONTEIRO, K. F. G.; HOMMA, A. K. O.. Diferentes sistemas de produção com palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jaq.) e a participação do Brasil no cenário internacional. **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, n. 200, 2014.

MOREAU, R. A.; WHITAKER, B. D.; HICKS, K. B. Phytosterols phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. **Progress in Lipid Research**, v. 41, p. 457-500, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1ª ed. 1998.

MURRAY, R. K.; BENDER, D. A.; BOTHAM, K. M.; KENNELLY, P. J.; RODWELL, V. W.; WEIL, P. A. **Bioquímica ilustrada de Harper**. 29. ed. Porto Alegre: AMGH, 2014.

NOVAES, P.; MOLINILLO, J. M. G.; VARELA, R. M.; MACÍAS, F. A. Ecological phytochemistry of Cerrado (Brazilian savanna) plants. **Phytochemical Reviews**, v. 12, n. 4 p. 839-855, 2013.

OLIVEIRA, K. T. et al. Conceitos fundamentais e aplicações de fotossensibilizadores do tipo porfirinas, clorinas e ftalocianinas em terapias fotoclínicas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 310–335, 2015.

PAWLOWICZ, R. et al. The influence of the UV irradiation on degradation of virgin rapeseed oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 6, p. 648–658, 2013.

PERRICONE, M.; ARACE, E.; CORBO, M. R.; SINIGAGLIA, M.; BEVILACQUA, A. Bioactivity of essential oils: a review on their interaction with food components. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, p. 1-7, 2015.

PIMENTEL, N. M. **Processo produtivo para o aproveitamento dos produtos florestais não-madeireiros do baru (*Dipteryx alata* Vog.)**. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008, 107f. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Departamento de Engenharia Florestal: PPG/EBF/DM - 093/2008.

PINELI, L. L. O.; AGUIAR, L. A.; OLIVEIRA, G. T.; BOTELHO, R. B.; IBIAPINA, M. D.; LIMA, H. C.; COSTA, A. M. Use of baru (brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce gluten free cakes. **Plant Food for Human Nutritional**. v. 70, p. 50-55, 2015a.

PINELI, L. L. O.; CARVALHO, M. V.; AGUIAR, L. A.; OLIVEIRA, G. T.; CELESTINO, S. M. C.; BOTELHO, R. B. A.; CHIARELLO, M. D. Use of baru (Brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce flour and cookies. **LWT/Food Science Technology**, v. 60, p. 50-55, 2015b.

PINELI, L. L. O.; OLIVEIRA, G.; MENDONÇA, M.; BORGIO, L.; FREIRE, E.; CELESTINO, S.; CHIARELLO, M.; BOTELHO, R. Tracing chemical and sensory characteristics of baru oil during storage under nitrogen. **LWT/ Food Science Technology**, v. 62, p. 976-982, 2015c.

PLARD, J.; LE DRÉAU, Y.; RÉBAFU, C.; DUPUY, N.. Comparative Study of the Effects of Thermal and Photochemical Accelerated Oxidations on Quality of “Green Type” and “Black Type” French Olive Oils. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 890–907, 2016.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília, s, ed., 2ª edição, 1985.

POPOOLA, Y. Y.; AKINOSO, R.; RAJI, A. O. Optimization of oil extraction from giant bushel gourd seeds using response surface methodology. **Food Science and Nutrition**, v. 4, n. 5, p. 759–765, 2016.

PRADO, F. M. **Hidroperóxido de timina como fonte biológica de oxigênio molecular singlete [O₂ (1Δg)]**. [s.l.] São Paulo, SP, 2009. 206 f. Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas (Bioquímica) da Universidade de São Paulo, 2009.

PRADO, R. G. **Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de mg-al e ca-al em reações de transesterificação para produção de biodiesel**. Belo Horizonte, MG, 2016, 134f. Tese apresentada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais DQ/UFMG.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenamento de grãos**. Campinas. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000, 666p.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RAUT, J. S.; KARUPPAYIL, S. M. A status reviews on the medicinal properties of essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 250-264, 2014.

REIS, V. B. S. X. **Qualidade das amêndoas de baru em função de embalagens e temperatura de torrefação**. Anápolis, Goiás, 90f. Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Goiás –UEG, Anápolis, Goiás, 2016.

RIBEIRO, T. G. CHÁVEZ-FUMAGALLI, M. A.; VALADARES, D. G.; FRANCA, J. R.; LAGE, P. S.; DUARTE, M. C.; ANDRADE, P. H. R.; MARTINS, V. T.; COSTA, L. E.; ARRUDA, A. L. A.; FARACO, A. A. G.; COELHO, E. A. F.; CASTILHO, R. O. Antileishmanial activity and cytotoxicity of Brazilian plants. **Experimental Parasitology**, v. 143, p. 60-68, 2014.

RODRIGUES, M. I.; IEMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor. 3 ed. Campinas, 2014, 358p.

RODRIGUEZ, A. F. R.; SANTOS, J. G.; SILVEIRA, L. B.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C.; NUNES, O. A. C. Photoacoustic spectroscopy of baru – *Dipteryx alata* Vog. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 153, p. 543-546, 2008.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, 2001. 64 p.

RODRIGUEZ-ESTRADA, G. L. M. T. Chromatographic analysis of unsaponifiable compounds of olive oils and fat-containing foods. **Journal of ChromatographyA**, v. 881, p. 105-129, 2000.

SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.; BRITO, M. A. **Baru: biologia e uso**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, p. 52, 2004.

SANO, S. M.; VIVALDI, L. J.; SPEHAR, C. R.; Diversidade morfológica de frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.) **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 4, p. 5 13-518, 1999.

SANTOS, P.; AGUIAR, A. C.; VIGANÓ, J.; BOEING, J. S.; VISETAINER, J. V.; MARTÍNEZ, J. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vog.) assisted by ultrasound: global yield, kinetics and fatty acid composition. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 75-83, 2016.

SANTOS, R. A. F. **Avaliação Das Propriedades Biológicas Dos Derivados Sintéticos Do B -Sitosterol E Triterpenos**. Salvador, BA, 106 f. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós graduação de Química - Universidade Federal Da Bahia, Salvador, 2010.

SHAHIDI, F. **Bailey ' S Industrial Oil and Fat Products**. 6th ed. v. 1–6. New York: Wiley Interscience, 2005.

SILVA, E.; BRESSON, S.; ROUSSEAU, D. Characterization of the three major polymorphic forms and liquid state of tristearin by Raman spectroscopy. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 157, n. 2, p. 113–119, 2009.

SILVA, G. P.; SALES, J. F.; FREITAS, B. S. M.; SILVA, L. A.; FERREIRA, P. H. C. M.; REIS, K. V. Análise de vigor de sementes de baru classificadas pelo teste tetrazólio após armazenamento. **In: II Bioprospetar**, Rio Verde. II Bioprospetar, 2013.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMAN, G. et al. (Org.) **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6 ed. Porto Alegre: Editora da UFSC e UFRGS Editora., 2007.

SIQUEIRA, A. P. S.; PACHECO, M. T. B.; NAVES, M. M. V. Nutritional quality and bioactive compounds of partially defatted baru almond flour. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 35, p. 127-132, 2015.

SIQUEIRA, E. M. A. ROSA, F. R.; FUSTINONI, A. M.; SANT'ANA, L. P.; ARRUDA, S. F.. Brazilian Savanna Fruits Contain Higher Bioactive Compounds Content and Higher Antioxidant Activity Relative to the Conventional Red Delicious Apple. **PLoS ONE**, v. 8, n. 8, p. 2–8, 2013.

SIQUEIRA, E. M. A.; MARIN, A. M. F.; CUNHA, M. S. B.; FUSTINONI, A. M.; SANT'ANA, L. P.; ARRUDA, S. F. Consumption of baru seeds (*Dipteryx alata* Vog.), a Brazilian savanna nut, prevents iro-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, v. 43, p. 427-433, 2012.

SOUSA, A. G. O.; FERNANDES, D. C.; ALVES, A. M.; FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savana compared to peanut. **Food Research International**, v. 44, p. 2319-2325, 2011.

SOUZA, E. C. M.; TURINI, E. T.; FREDDO, A. R. **Conjuntura Mensal**: Amêndoa de Baru. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, 2016. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_09_12_16_02_48_08_ago_-_2016_-_conjuntura_baru.pdf. Acesso em: 26 de mar. de 2018.

SOUZA, N. E. DE; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. ÁCIDOS GRAXOS: Estrutura, Classificação, Nutrição e Saúde. **Arquivos do Museu Dinâmico Interdisciplinar**, v. 2, n. 2, p. 102–107, 2012.

SOUZA, P. L. C.; SILVA, M. R. Quality of granola prepared with dried caju-do-cerrado (*Anacardium othonianum* Rizz) and baru almonds (*Dipteryx alata* Vog.). **Journal Food Science and Technology**. v. 52, n. 3, p. 1712-1717, 2013.

STATSOFT, INC. **Statistica For Windows 7** [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S.. Chemical composition of seed and oil of baru (*Dipteryx alata* Vog.) native from Pirenópolis, State of Goiás, Brazil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TAVARES, B. et al. C-NMR Study of Dipteryx Alata Vogel Starch. p. 4–7, 2003.

TOGASHI, M. **Composição e caracterização química e nutricional do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.)**. Campinas: UNICAMP, 108 p., 1993. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciência da Nutrição, 1993.

TOSCANO, G.; FOPPA PEDRETTI, E. Evaluation Ofamathematical Model for Oil Extraction From Oleaginous Seeds. **Journal of Agricultural Engineering**, v. 38, n. 2, p. 11–20, 2007.

TUREK, C.; STINTZING, F. C. Stability of Essential oils: a review. **Comprehensive Reviews in food science and food safety**, v. 12, p. 41-53, 2013.

TYNEK, M. et al. Virgin rapeseed oils obtained from different rape varieties by cold pressed method - their characteristics, properties, and differences. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 3, p. 357–366, 2012.

TZIA, C.; LIADAKIS, G. **Extraction Optimization in Food Engineering**. 1st. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 334.

USDA – UNITED STATES DEPARTAMENT AGRICULTURE - **Oilseeds Word Markets and Trade**. Foreign Agricultural Service. 2017. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>. Acesso em 01 set. 2017.

VERA, R. SOARES JUNIOR, M. S.; NAVES, R. V.; SOUZA, E. R. B.; FERNANDES, E. P.; CALIARI, M.; LEANDRO, W. M. Características químicas de amêndoas de

barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no Cerrado do Estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 112-118, 2009.

VERMAAK, I.; KAMATOU, G. P. P.; KOMANE-MOFOKENG, B.; VILJOEN, A. M.; BECKETT, K. African seed oils of commercial importance – Cosmetic applications. **South African Journal of Botany**, v. 77, p. 920-933, 2011.

VIEIRA, R. F.; COSTA, T. S. A.; SILVA, D. B.; FERREIRA, F. R.; SANO, S. M. **Frutas nativas da região do Centro-Oeste do Brasil**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, p. 320, 2006.

VRBKOVÁ, B.; ROBLOVÁ, V.; YEUNG, E. S.; PREISLER, J. Determination of sterols using liquid chromatography with off-line surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1358, p. 102-109, 2014.

YANKAH, V.V. Lipids phytoesters and human health. In:_____ AKOH, C.C. **Handbook of functional lipids**. New York: CRC, cap. 18, p. 403-418, 2006.

YILDIRIM, G. **Effect of Storage Time on Olive Oil Quality**. Dissertação de mestrado apresentada a The Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institut of Technology, Turkey: M.Sc thesis. 2009.

ZHANG G., NI Y., CHURCHILL J., KOKOT S., Authentication of vegetable oils on the basis of their physico-chemical properties with the aid of chemometrics. **Talanta**, 2006, 70, 293–300.

ZOCK, P. L.; KATAN, M. B. Linoleic acid intake and cancer risk: a review and meta-analysis. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 68, n. 1. p.142-153, 1998.

APÊNDICES

Tabela 1 A - Análise de Variância do modelo matemático para otimização de extração.

Parâmetro	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-value
Rotação (Linear)	42,95	1	42,95	98,59	0,0099
Rotação(Quadrático)	15,34	1	15,34	35,22	0,0272
Temperatura (Linear)	10,18	1	10,18	23,37	0,0402
Interação LxL	26,42	1	26,42	60,65	0,0160
Regressão Total	94,90	4	23,72	13,96	0,0045
Falta de Ajuste	9,26	4	2,31	5,25	0,1645
Erro Puro	0,87	2	0,44	-	-
Resíduos Total	10,13	6	1,698	-	-
Total (Regressão + Resíduo)	105,03	10	-	-	-

Tabela 2 A - Análise de Variância para o modelo matemático de teor de água – método Karl Fisher.

Parâmetro	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-value
Rotação(Quadrático)	31741,4	1	31741,4	5,030841	0,1541
Temperatura (Linear)	32736,0	1	32736,0	5,188479	0,1504
Temperatura (Quadratico)	45253,8	1	45253,8	7,172485	0,1158
Regressão Total	92294,4	3	30764,8	5,37	0,0311
Falta de Ajuste	27488,8	5	5497,75	0,8714	0,6111
Erro Puro	12618,7	2	6309,36	-	-
Resíduos Total	40107,5	7	5729,64	-	-
Total (Regressão + Resíduo)	132401,9	10	-	-	-

Tabela 3 A - Análise de Variância do modelo matemático do índice de acidez.

Parâmetro	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-value
Rotação (Linear)	0,000000	1	0,000000	0,009	0,933
Rotação (Quadrático)	0,004129	1	0,004129	123,86	0,008
Temperatura (Linear)	0,000511	1	0,000511	15,34	0,059
Temperatura (Quadrático)	0,002151	1	0,002151	64,54	0,015
Interação LxL	0,003025	1	0,003025	90,75	0,011
Regressão Total	0,008468	5	0,0017	7,36	0,0235
Falta de Ajuste	0,001083	3	0,000361	10,83	0,0857
Erro Puro	0,000067	2	0,000033	-	-
Resíduos Total	0,00115	5	0,000230	-	-
Total (Regressão + Resíduo)	0,009618	10	-	-	-

Tabela 4 A - Análise de Variância para o modelo matemático do índice de peróxidos.

Parâmetro	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-value
Rotação(Quadrático)	5,181502	1	5,181502	200,0580	0,0049
Temperatura (Linear)	0,744467	1	0,744467	28,7439	0,0331
Regressão Total	5,925969	2	2,96298	13,96	0,00065
Falta de Ajuste	2,304722	6	0,384120	14,8309	0,06451
Erro Puro	0,051800	2	0,025900	-	-
Resíduos Total	2,356522	8	0,294565	-	-
Total (Regressão + Resíduo)	8,282491	10	-	-	-

Tabela 5 A - Análise de Variância para o modelo matemático do índice de saponificação.

Parâmetro	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-value
Rotação (Linear)	0,66860	1	0,66860	0,31582	0,630711
Temperatura (Linear)	29,47380	1	29,47380	13,92222	0,064912
Interação LxL	22,46760	1	22,46760	10,61278	0,082705
Regressão Total	52,60999	3	17,53666	4,06	0,0579
Falta de Ajuste	26,01803	5	5,20361	2,45797	0,314042
Erro Puro	4,23407	2	2,11703	-	-
Resíduos Total	30,2521	7	4,32173	-	-
Total (Regressão + Resíduo)	82,8620	10	-	-	-

Figura 1 A. Espectros por EDS dos elementos constituintes da drusa presente na fotomicrografia correspondente a Amêndoa *in natura* (A) aumentada em 1000 x.

