UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS

QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Dissertação de Mestrado

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, QUALIDADE E ESTABILIDADE OXIDATIVAS DO ÓLEO DE *DIPTERYX ALATA* VOG. (BARU)

SÉRGIO MACIEL JÚNIOR

Rio de Janeiro

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS

QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, QUALIDADE E ESTABILIDADE OXIDATIVAS DO ÓLEO DE *DIPTERYX ALATA* VOG. (BARU)

Sérgio Maciel Júnior

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.).

Orientadoras:
Prof^{a}. Ana Lúcia do Amaral Vendramini D. Sc.
Prof^{a}. Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Rio de Janeiro, 2010

M152c Maciel Júnior, Sérgio.

Caracterização físico-química, qualidade e estabilidade oxidativas do óleo de *Dipteryx alata* Vog. (baru) / Sérgio Maciel Júnior. - 2010.
105 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadoras: Ana Lúcia do Amaral Vendramini e Suely Pereira Freitas.

1. Baru. 2. *Dipteryx alata* Vog. 3. Óleo de baru. 4. Estabilidade oxidativa. 5. Composição química. – Teses. I. Vendramini, Ana Lúcia do Amaral (Orient.). II. Freitas, Suely Pereira (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 665.3

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, QUALIDADE E ESTABILIDADE OXIDATIVAS DO ÓLEO DE *DIPTERYX ALATA* VOG. (BARU)

SÉRGIO MACIEL JÚNIOR

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre.

Aprovada em:

Comissão Julgadora:

_____

Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D. Sc.
(Orientadora - Escola de Química – UFRJ)

_____

Suely Pereira Freitas, D. Sc.
(Orientadora - Escola de Química – UFRJ)

_____

Maria Helena Rocha Leão, D. Sc.
(Escola de Química – UFRJ)

_____

Miriam Ribeiro Leite Moura, D. Sc.
(Faculdade de Farmácia – UFRJ)

_____

Ricardo Felipe Alves Moreira, D. Sc.
(Instituto Biomédico – UNIRIO)

Rio de Janeiro, 2010.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai

Escolhi muitos caminhos. Esse sempre foi o seu.
Que Deus o conserve, enquanto feliz.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, estrutura e suporte emocional desde sempre

À Ana Lúcia, pela confiança, interesse e atenção

À Suely, pela dedicação, incentivo e sábia simplicidade

Às duas orientadoras, por me mostrarem que é possível fazer Ciência na contramão: mais empatia e menos vaidade

Aos colaboradores diretos e constantes deste projeto: Gabriel Dantas e Renata Mariano

Aos participantes em diversos momentos dessa jornada: Carolina Vieira, Emilia Akil e João Pontes

Ao LabCBrom e à professora Selma Leite

A Barbara Amorim, Carla Silva, Elisabete Barbosa, Michele Gomes, Monique Leal

À Embrapa Cerrados pelas matérias-primas e apoio técnico

RESUMO

MACIEL JÚNIOR, Sérgio. **Caracterização físico-química, qualidade e estabilidade oxidativas de óleo de *Dipteryx alata* Vog. (baru).** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

A viabilidade comercial de um óleo depende da caracterização de sua composição química, suas propriedades físicas e de sua resistência à degradação frente ao inevitável processo oxidativo. O baru (*Dipteryx alata* Vog.) é uma leguminosa nativa do Cerrado brasileiro com potencial para exploração de produtos florestais não-madeireiros, alternativa fundamental para a promoção de um desenvolvimento local sustentável. O consumo das sementes de baru vem aumentando nos últimos anos, o que promoveu uma conseqüente ampliação nos estudos das características físico-químicas da amêndoa e do óleo. Este trabalho teve por objetivo geral o estudo das propriedades físicas e químicas do óleo bruto obtido de diferentes matrizes de *Dipteryx alata* Vog. As sementes apresentaram teores médios de proteína e lipídios de 19,7% e 33,9%, respectivamente. O rendimento médio do processo de extração mecânica do óleo foi de 33g/100g de semente, resultando em uma eficiência acima de 89%. Os óleos são constituídos majoritariamente pelos ácidos graxos insaturados oleico e linoleico, cujos teores se apresentaram entre 45,73 e 49,22% e 28,40 e 30,66%, respectivamente. Os teores médios de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados foram respectivamente 20,25%, 50,69% e 29,06%. Os óleos apresentaram índices de refração entre 1,4622 e 1,4625 (40°C) e densidade relativa entre 0,9098 e 0,9165 a 25°C. A energia de ativação que mede o efeito da temperatura sobre a viscosidade foi estimada entre 28,82 e 36,72 kJ/mol.K. Os índices de acidez e de grau oxidativo estiveram bem abaixo dos limites da legislação e indicaram boa qualidade hidrolítica e oxidativa. Em geral, as amostras de óleo de baru apresentaram tempos de indução em Rancimat (110°C, 10 L/h) entre 4 e 6 horas, valores próximos aos reportados na literatura para as principais ‘commodities’. Estes resultados

indicam que o óleo de baru apresenta bom potencial para aplicações comerciais nas áreas farmacêutica, cosmética e nutricional.

ABSTRACT

MACIEL JÚNIOR., Sérgio. **Physicochemical characterization, oxidative quality and stability of the oil from *Dipteryx alata* Vog. (baru).** Thesis (Master degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes). EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

The commercial viability of oils depends on their chemical composition, physical properties and their resistance to degradation facing the inevitable oxidative process. Baru (*Dipteryx alata* Vog.) is a native leguminous from the Brazilian Cerrado presenting good potential for the exploration of non-timber forest products, an important alternative to the promotion of a sustainable local development. Baru's seeds consumption has risen in recent years, leading to an increase in the studies of its kernel and oil physicochemical characteristics. This work had a general objective of studying the chemical and physical properties of the raw oil obtained from different matrices of *Dipteryx alata* Vog. The seeds had average protein and lipid levels of 19.7% and 33.9%, respectively. The average yield of mechanical extraction was 33g/100g, resulting in efficiency above 89%. The oils are primarily formed by unsaturated oleic and linoleic fatty acids, with levels between 45.73 and 49.22% and 28.40 and 30.66% respectively. The average contents of saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids were respectively 20.25%, 50.69% and 29.06%. The oils have refractive indices between 1.4622 and 1.4625 (40°C) and relative density between 0.9098 and 0.9165 at 25°C. Activation energy that measures the effect of temperature on viscosity was estimated at between 28.82 and 36.72 kJ/mol K. Acidity and oxidative values were below legislation limits, indicating good hydrolytic and oxidative qualities. In general, samples of baru oil had induction times in Rancimat (110°C, 10 L/h) between 4 and 6 hours, similar to the values reported for the major commodities. These results indicate that baru oil has good potential for commercial applications in the pharmaceutical, cosmetic and nutritional areas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Área central do Cerrado no Brasil 18

Figura 2.2: Baru: árvore e fruto.....19

Figura 2.3: Frutos (com destaque para o endocarpo) e sementes de baru.....20

Figura 2.4: Fases do processo auto-oxidativo.....29

Figura 2.5: Formação de hidroperóxidos a partir da auto-oxidação do ácido linoleico.....30

Figura 2.6: Decomposição de hidroperóxidos em produtos secundários.....31

Figura 2.7: Hidroperóxidos formados por foto-oxidação em ácido linoleico.....32

Figura 2.8: Ação de metais de transição sobre a decomposição de hidroperóxidos.....34

Figura 2.9: Reação do malonaldeído com o ácido 2-tiobarbitúrico.....37

Figura 3.1: Sementes de baru íntegras.....40

Figura 3.2: Localização dos municípios de origem das amostras analisadas.....41

Figura 3.3: Destilador de nitrogênio e Extrator contínuo.....45

Figura 3.4: Primeira prensagem da amostra 4I.....46

Figura 3.5: Amostras imediatamente após prensagem e após decantação.....47

Figura 4.1: Comportamento da viscosidade dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. em função da temperatura.....67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcG	Acilglicerol(óis)
AG	Ácido(s) graxo(s)
AGE	Ácidos graxos essenciais
AGI	Ácido(s) graxo(s) insaturado(s)
AGL	Ácido(s) graxo(s) livre(s)
AGMI	Ácido(s) graxo(s) monoinsaturado(s)
AGPI	Ácido(s) graxo(s) poliinsaturado(s)
AGS	Ácido(s) graxo(s) saturado(s)
APE	*Allylic* position equivalent (Equivalente de posição alílica)
BAPE	Bis-*allylic* position equivalent (Equivalente de posição bis-alílica)
C14:0	Ácido tetradecanóico ou ácido mirístico
C16:0	Ácido hexadecanóico ou ácido palmítico
C16:1	Ácido cis-9-hexadecenóico ou ácido palmitoleico
C17:0	Ácido heptadecanóico ou ácido margárico
C18:0	Ácido octadecanóico ou ácido esteárico
C18:1	Ácido cis-9-octadecenóico ou ácido oleico
C18:1v	Ácido cis-11-octadecenóico ou ácido vacênico
C18:2	Ácido cis,cis-9,12-octadecadienóico ou ácido linoleico
C18:3	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico ou ácido (α) linolênico
C20:0	Ácido (e)icosanóico ou ácido araquídico
C20:1	Ácido cis-9-eicosenóico ou ácido gadoleico

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS (cont.)

C21:1	Ácido heneicosanóico
C22:0	Ácido docosanóico ou ácido behênico
C22:1	Ácido cis-13-docosenóico ou ácido erúcico
C23:0	Ácido tricosanóico
C24:0	Ácido tetaracosanóico ou ácido lignocérico
DAG	Diacilglicerol(óis)
DIC	Detector de ionização por chama
DF	Distrito Federal
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GO	Estado de Goiás
GRAS	Generally recognized as safe (Geralmente reconhecido como seguro)
HPLC	High performance liquid chromatography (Cromatografia líquida de alta eficiência)
IA	Índice de acidez
IEO	Índice de estabilidade oxidativa
II	Índice de iodo
IP	Índice de peróxido
IpA	Índice de para-anisidina
IS	Índice de saponificação
K_{232}	Extinção específica a 232 nm
K_{270}	Extinção específica a 270 nm
MA	Malonaldeído
MAG	Monoacilglicerol(óis)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS (cont.)

MG	Estado de Minas Gerais
MS	Estado de Mato Grosso do Sul
PA	Pró-análise
PFNM	Produto florestal não-madeireiro
RAL	Radical alquil lipídico
RPL	Radical peroxi-lipídico
TAG	Triacilglicerol(óis)
TBA	Ácido 2-tiobarbitúrico
TBARS	Thiobarbituric acid reactive substances (Substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico)
TI	Tempo(s) de indução
UV	Ultravioleta
VTO (Totox)	Valor total de oxidação

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição centesimal de oleaginosas 22

Tabela 2.2: Composição em ácidos graxos de óleos vegetais 23

Tabela 2.3: Teores de tocoferóis em óleos vegetais 24

Tabela 2.4: Energia necessária à remoção do H de uma molécula de ácido linoleico 28

Tabela 2.5: Hidroperóxidos resultantes de auto-oxidação de AGI 29

Tabela 3.1: Equipamentos utilizados 41

Tabela 3.2: Reagentes, gases e solventes utilizados 42

Tabela 4.1: Composição química das sementes de *Dipteryx alata* Vog. 58

Tabela 4.2: Composição em ácidos graxos e relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico dos óleos 2I a 5I.. 60

Tabela 4.3: Composição em ácidos graxos e relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico dos óleos 6I a 8I.. 61

Tabela 4.4: Composição em ácidos graxos de óleos de baru encontrada em diversos estudos. 63

Tabela 4.5: Índices de refração (40°C), densidades relativas e densidades de massa (25°C) das amostras de óleo de *Dipteryx alata* Vog. 65

Tabela 4.6: Índices de refração e densidades relativas de óleos e gorduras vegetais 66

Tabela 4.7: Viscosidades e Energias de ativação dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 67

Tabela 4.8: Viscosidades e Energias de ativação de óleos vegetais 68

Tabela 4.9: Índices de iodo e saponificação dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 69

Tabela 4.10: Índice de acidez e acidez percentual dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 70

Tabela 4.11: Índices de grau oxidativo dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 71

Tabela 4.12: Índices de estabilidade oxidativa (tempos de indução) dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15
2 REVISÃO DE LITERATURA..... 17
2.1 O Baru e sua importância para o Cerrado..... 17
2.2 Semente e óleo de baru..... 21
2.3 Pesquisa de novas fontes e qualidade de óleos vegetais..... 24
2.3.1 Qualidade e estabilidade oxidativas de óleos..... 27
2.3.1.1 Auto-oxidação 28
2.3.1.2 Foto-oxidação 31
2.3.1.3 Fatores interferentes na estabilidade oxidativa de óleos..... 32
2.3.1.4 Avaliação do grau de oxidação lipídica e da estabilidade oxidativa de óleos.. 35
3 MATERIAL E MÉTODOS..... 40
3.1 Matérias-primas 40
3.2 Reagentes, gases, solventes e equipamentos 41
3.3 Análises de Composição Centesimal 42
3.3.1 Perda por dessecação (umidade) 43
3.3.2 Cinzas 43
3.3.3 Protídios (proteína bruta) 44
3.3.4 Lipídios (extrato etéreo)..... 45
3.4 Processamento..... 46
3.5 Análise dos óleos..... 48
3.5.1 Composição em ácidos graxos 48
3.5.2 Propriedades Físicas 49
3.5.2.1 Densidade relativa e densidade de massa..... 49
3.5.2.2 Índice de refração 49
3.5.2.3 Viscosidade 50
3.5.3 Índices Analíticos 50
3.5.3.1 Índice de acidez (IA)..... 50
3.5.3.2 Índice de iodo (II) 51

3.5.3.3 Índice de saponificação (IS) 52
3.5.4 Testes de qualidade e estabilidade oxidativas 53
3.5.4.1 Índice de peróxido (IP) 53
3.5.4.2 Índice de p-anisidina (IpA) 53
3.5.4.3 Teste do ácido tiobarbitúrico (TBA ou TBARS) 54
3.5.4.4 Extinção específica por absorção em UV (K_{232} e K_{270}) 55
3.5.4.5 Índice de Estabilidade Oxidativa (IEO) 56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.1 Análise das sementes de *Dipteryx alata* Vog. (baru) 57
4.2 Processamento 58
4.3 Análise dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. 59
4.3.1 Composição em ácidos graxos 59
4.3.2 Propriedades Físicas 64
4.3.2.1 Densidade e índice de refração 64
4.3.2.2 Viscosidade 66
4.3.3 Índices analíticos 69
4.3.3.1 Índice de iodo (II) e Índice de saponificação (IS) 69
4.3.3.2 Índice de acidez (IA) 70
4.3.4 Testes de qualidade e estabilidade oxidativas 71
4.3.4.1 Índice de peróxido (IP) 71
4.3.4.2 Índice de p-anisidina (IpA) 71
4.3.4.3 TBARS 72
4.3.4.4 Extinção específica a 232nm e 270 nm (K_{232} e K_{270}) 72
4.3.4.5 Índice de estabilidade oxidativa (IEO) 73
5 CONCLUSÕES 79
6 SUGESTÕES 80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 81
ANEXO 1 95
ANEXO 2 102

1 INTRODUÇÃO

O Cerrado brasileiro vem sofrendo forte pressão antrópica desde os anos 60, com extensas perdas de suas áreas nativas, decorrentes, sobretudo, da atividade pecuarista e da monocultura da soja. Esta situação acarreta prejuízos imensuráveis, como a extinção de espécies endêmicas potencialmente úteis e valiosas que talvez nunca venham a ser conhecidas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2002).

A mudança desse panorama envolve medidas que passam pelo investimento em produtos florestais não-madeireiros (PFNMs) como alternativa propiciadora de um desenvolvimento sustentável, contribuindo para geração local de renda associada à atividade extrativista e à preservação ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2009).

Dipteryx alata Vog. (baru) é uma leguminosa nativa do Cerrado cujo alto potencial para exploração de PFNMs, por sua ampla distribuição e características de seus frutos, ainda tem sido pouco aproveitado. A extração e uso racional desses recursos implicam no investimento em pesquisas que os desenvolvam, ao mesmo tempo em que asseguram a manutenção do equilíbrio ecológico e a preservação da espécie (PIMENTEL, 2008).

O principal PFNM do baru é sua semente, rica em proteínas e com teores lipídicos entre 31% e 40%. Seu óleo apresenta como principais componentes os ácidos graxos (AG) oleico e linoleico, o que o assemelha aos óleos de outras castanhas e nozes, considerados de alto valor nutricional e industrial. Esses dois AG são quase que inteiramente responsáveis pelos cerca de 80% de insaturados do óleo, que contem ainda cerca de 3% de ácido gadoleico. Os AG palmítico, esteárico, araquídico, behênico e lignocérico são os principais componentes da fração saturada deste óleo (VALLILO; TAVARES; AUED, 1990, *apud* TOGASHI, 1993, TOGASHI, 1993, TAKEMOTO *et al.*, 2001, GARCIA *et al.*, 2000, VERA *et al*. 2009).

O aumento da demanda por novas fontes de óleos vegetais associado à importância ecológica do baru e o perfil qualitativo de seu óleo apontam para a necessidade de estudos que ampliem sua caracterização sob o ponto de vista físico-químico, levando-se em conta as influências genéticas, ambientais e tecnológicas na determinação de sua qualidade (SHAHIDI, 2005).

A qualidade de um óleo está diretamente relacionada à sua composição química, sendo os AG, comumente determinados por cromatografia gasosa, seus principais componentes (O'BRIEN, 2000b). O estudo das propriedades físicas de óleos é importante, não somente para sua caracterização qualitativa, mas também para avaliação de seu comportamento em função da temperatura (FASINA *et al.*, 2006). Adicionalmente, considerando que as reações

de natureza oxidativa são as que mais comprometem a conservação e a qualidade de um óleo vegetal, as avaliações de seu estado oxidativo inicial e de sua resistência à ocorrência desse processo constituem importantes aspectos a serem avaliados.

Este trabalho teve por objetivo geral a caracterização das propriedades físicas e químicas do óleo bruto obtido de diferentes matrizes de *Dipteryx alata* Vog.

Os objetivos específicos foram:

- Determinação da composição centesimal das sementes de baru;
- Verificação da eficiência extrativa dos óleos de baru por prensagem mecânica;
- Determinação da composição em ácidos graxos das diferentes amostras de óleo de baru;
- Caracterização de índices químicos e propriedades físicas em função da temperatura das diferentes amostras de óleos;
- Avaliação do grau de oxidação das amostras de óleo de baru e de sua estabilidade frente às reações oxidativas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O Baru e sua importância para o Cerrado

A enorme biodiversidade e a presença de um grande número de espécies florestais nativas, típicas de um país com dimensões continentais, colocam o Brasil em uma posição privilegiada em relação à de vários dos países mais desenvolvidos, que já não dispõem dessa riqueza. Tal panorama, porém, tem sofrido progressivas ameaças de mudança. O Cerrado brasileiro vem sendo motivo de preocupação crescente, em função da exploração descontrolada que ocorre desde a década de 60, quando sua ocupação teve significativo aumento, impulsionado pela mudança da sede do governo federal para Brasília. (VAZ *et al*., 2008). Desde então, esse ecossistema que ocupa quase um quarto do território brasileiro (Figura 2.1) e constitui o segundo maior bioma nacional, vem sofrendo forte decréscimo de suas áreas nativas, decorrente da expansão agro-pecuária e da agressão ao solo, acarretando na extinção de muitas espécies vegetais, endêmicas e valiosas ecológica e economicamente, antes mesmo que venham a ser conhecidas ou classificadas (SOARES JUNIOR *et al*., 2003, FELFILI *et al*., 1994, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2002).

Para mudar esse cenário, além de medidas legislativas e de aumento da eficiência de formas de controle, fiscalização e punição, é necessário investir na manutenção e ampliação das áreas de proteção ambiental, promoção da recuperação de áreas degradadas e no fortalecimento sócio-econômico dos núcleos produtivos tradicionais, com incentivos à diversificação e agregação de valor aos produtos típicos do Cerrado brasileiro (MACHADO *et al*., 2004).

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma árvore frondosa típica desta localidade (Figura 2.2), da família *Leguminosae (Fabaceae) - Faboideae (Papilionoideae).* Seus frutos têm sido historicamente consumidos por populações indígenas, porém sua importância econômica esteve, ao longo dos anos, vinculada ao aproveitamento de sua madeira, densa, compacta e resistente, com diversas finalidades na produção de materiais expostos às condições climáticas e na construção civil (FILGUEIRAS; SILVA, 1975, LORENZI, 1992). Tal fato, combinado ao desmatamento com fins de liberação de área para pecuária extensiva e à expansão de monoculturas, sobretudo da soja, contribuíram para um enorme desequilíbrio no bioma e, mais especificamente, para uma drástica diminuição da freqüência de barueiros em regiões de vegetação nativa bem como em áreas de pastagens, aonde sua presença ainda se

nota, por sua utilidade como provedor de sombra e frutos para o rebanho (ROSADO; CARVALHO, 2001, POTT; POTT, 2003).

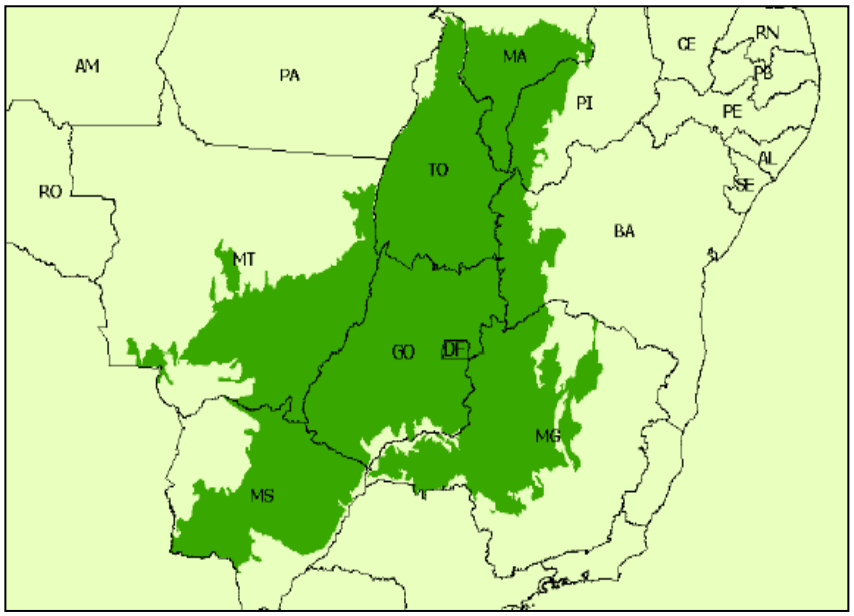


Figura 2.1: Área central do Cerrado no Brasil. Adaptado de IBGE (1993).

Fenômeno mundial, a devastação de largas áreas de vegetação nativa tem paulatinamente dado espaço à utilização comercial de produtos florestais não-madeireiros (PFNMs), num resgate de sua importância mercadológica, que, durantes séculos, marcou o Mundo pelo estímulo a viagens de exploração em busca de especiarias, ervas medicinais e essências (SHANLEY; PIERCE; LAIRD, 2005). A exploração de PFNMs tem sido considerada alternativa viável à necessária quebra do paradigma sócio-econômico-cultural, que venha permitir um uso mais apropriado da terra, impedindo os efeitos negativos do desmatamento, a geração de renda para populações locais, a manutenção da biodiversidade e a valorização dos recursos naturais vinculados à atividade extrativista, possibilitando, desse modo, um desenvolvimento sustentável (ALMEIDA *et al.*, 2009, AFONSO; ÂNGELO, 2009).

O barueiro, além de ter como vantagem o fato de crescer rapidamente, o que o credencia à atividade de reflorestamento, constitui uma fonte muito rica e versátil para exploração de PFNMs. No entanto, o aproveitamento da madeira dessa espécie só deu lugar ao extrativismo comercial de seus frutos há pouco mais de dez anos, tendo crescido bastante desde então. Em relação a outras espécies nativas da região, apresenta como vantagens o fato de ser de fácil manejo, a sua ampla ocorrência em certas localidades, o longo tempo de conservação de seus frutos e sua utilização pela fauna, além da convivência com o modelo de

exploração pecuarista, que costuma preservar parte de suas árvores pelos motivos acima expostos (ARAKAKI *et al*., 2009, RIBEIRO; RODRIGUES, 2006, CORREA *et al*., 2000).

Seus frutos (Figura 2.2) são drupas ovóides de tamanho médio aproximado 51x41x30 mm, constituídos de epicarpo (casca) coriáceo, mesocarpo (polpa) fibroso e endocarpo (caroço) lignificado, de difícil rompimento (VOLPE *et al*., 2008, BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000), e servem de alimento para diversos animais da fauna local e para o homem. Além da polpa, que tem sido consumida fresca ou no preparo de doces, sorvetes, farinha, cachaça, licores e geléias, e do carvão vegetal obtido a partir do endocarpo, outros mais importantes PFNMs oriundos do baru relacionam-se à sua amêndoa, que tem se tornado importante fonte de renda familiar. (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004, SEBRAE, 2009, PIMENTEL, 2008)

Figura 2.2: Baru: árvore e fruto (Central do Cerrado, 2009).

As sementes de baru (Figura 2.3) possuem massa média aproximada de 1,3 g e tamanho médio aproximado de 25x11x8 mm. Correspondem ao produto mais comercializado, sendo largamente consumidas, preferencialmente torradas (em função de fatores anti-nutricionais, como a atividade anti-tripsina, presentes) na forma de aperitivos, ou no preparo de barras de cereais, licores, e de vários produtos tradicionalmente elaborados com amendoim, como “pé-de-moleque”, paçoca e cajuzinho, em função de suas semelhanças ao paladar (VOLPE *et al*., 2008, SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Sua composição centesimal tem sido estudada nos últimos anos, revelando-se um alimento de alto valor nutricional, fonte importante de lipídios e proteínas, fibras e minerais (TAKEMOTO *et al*., 2001).

Figura 2.3: Frutos (com destaque para o endocarpo) e sementes de baru (Agência de Informação EMBRAPA, 2009; Central do Cerrado, 2009).

Algumas experiências demonstram que o baru já representa uma importante alternativa de renda para os agricultores e de exploração sustentável do Cerrado. Soares Junior e outros (2003) relatam que agricultores e extrativistas organizados em associações, no interior de Goiás, têm produzido farinha da amêndoa do baru para utilização pela prefeitura de Goiânia na alimentação escolar como substituto do amendoim.

Todo o potencial dessa planta, bem como de outras que compõem esse ecossistema já representam fonte de renda para comunidades tradicionais, empresários e comerciantes, sobretudo em localidades próximas aos grandes centros urbanos. No entanto, essa riqueza chega ao mercado desassociada de mecanismos de produção racional que visem à conservação genética por meio de plantios ou coleção de germoplasma, e assim, o extrativismo, puro e simples, pode levar à escassez dos recursos naturais deste bioma (NEPOMUCENO, 2006).

Se por um lado, interessa o aumento da demanda por PFNMs de *Dipteryx alata* Vog., por outro, essa realidade preocupa, uma vez que traz como conseqüência o aumento da extração de recursos que, em constante expansão, pode levar à coleta predatória, que resulte na ausência no campo de quantidade suficiente para assegurar a germinação das sementes e não comprometer o ecossistema, uma vez que esse fruto também é fonte de alimentos para animais silvestres. Importa, portanto, caminhar no sentido de investir recursos e produzir conhecimento que promovam a domesticação da espécie, tornando sua exploração de fato viável sob o ponto de vista da sustentabilidade. (NEPOMUCENO, 2006, PIMENTEL, 2008).

2.2 Semente e óleo de baru

Apesar de pertencente a uma só espécie, o baru está sujeito a diferentes variáveis relativas à sazonalidade e em função de sua localidade como, por exemplo, temperatura, incidência de luz e índices de pluviosidade (fatores estes que podem realçar certos aspectos de sua composição genética). Ou seja, como para qualquer ser biológico, o meio será determinante para expressão de determinadas características que poderão se manifestar apenas em um determinado local, ou com intensidades variáveis em diferentes regiões e épocas (BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000).

Consideradas o principal produto florestal não-madeireiro da *Dipteryx alata* Vog., as sementes ou castanhas de baru têm sido objeto de estudo no decorrer dos últimos anos, visando sobretudo à sua caracterização, bem como à do óleo nesta contido. Desse modo, observa-se preocupação com variações de aspectos morfométricos, físicos e fisiológicos das sementes (bem como dos frutos) de baru, assim como os referentes à sua composição centesimal e suas relações com aspectos geográficos, condições climáticas, características de solo, safras, etc. com objetivos de promover o seu melhoramento (BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000).

A massa média das sementes encontrada em trabalhos anteriores encontra-se em torno de 1,0 g a 1,5 g (BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000, VOLPE *et al.*, 2008). Porém, apesar de serem observadas variações mínimas entre sementes de uma mesma árvore, verifica-se uma grande variabilidade entre árvores presentes num mesmo tipo de solo, e pequenas diferenças entre as médias de massa (e tamanho) das sementes de árvores de diferentes classes texturais de solo, além de observar-se que quando a produção dos frutos é menor, o tamanho das sementes tende a ser maior (SANO; SIMON, 2008, VOLPE *et al.*, 2008).

Análises de composição centesimal realizadas nas sementes de baru revelam valores de lipídios variando de 31,16% a 40,2%, proteínas entre 23,9% e 29,6%, umidade de 2,83% a 8,25%, cinzas de 2,70% a 2,83%, e carboidratos, oscilando entre 27,3% e 29,2%, considerando-se que alguns estudos reportaram teores de fibras variando de 13,4% a 19,0%. Avaliações sobre seu conteúdo proteico apontam para predominância de ácido glutâmico, arginina, ácido aspártico e leucina. Estudos sobre a presença de minerais indicam maiores teores de potássio, fósforo, cálcio e magnésio, além da presença de micronutrientes importantes, como ferro, cobre, zinco e manganês (TOGASHI, 1993, TAKEMOTO *et al.*, 2001, BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000, VERA *et al.*, 2009). O baru apresenta

teor lipídico menor, em comparação com outras oleaginosas, porém destaca-se pelo seu alto teor proteico, semelhante ao do amendoim, também leguminosa (tabela 2.1).

Observou-se ainda a presença de atividade anti-tripsina na semente crua, que praticamente desaparece após tratamentos térmicos mais severos, como no caso da torrefação e fritura, porém mantém-se elevada mediante aquecimento prolongado em temperaturas menores (CACERES *et al.*, 2008).

Tabela 2.1: Composição centesimal de oleaginosas

Oleaginosas	**Lipídios**	**Proteínas**	**Carboidratos**	**Umidade**	**Cinzas**
Amêndoa[1] (*Prunus* sp.)	50,6%	21,3%	19,7%	5,3%	3,1%
Avelã[1] (*Corylus* sp.)	61-63%	13,0%	15,3%	5,4%	3,6%
Pecã[1] (*Carya illinoinensis*)	65-75%	9,1%	13,9%	3,5%	1,5%
Noz[1] (*Juglans regia*)	52-70%	15,8%	13,7%	4,1%	1,8%
Pistache[1] (*Pistacia vera*)	44,0%	21,0%	28,0%	4,0%	3,0%
Castanha-do-pará[1] (*Bertholletia excelsa*)	66-69%	14,3%	12,2%	3,5%	3,5%
Macadâmia[1] (*Macadamia* sp.)	59-78%	7,9%	13,8%	1,4%	1,1%
Castanha-de-caju[1] (*Anacardium occidentale* L.)	47,0%	18,2%	27,1%	5,2%	2,5%
Amendoim[2] (*Arachis hypogaea*)	44,0%	27,0%	20,0%	6,0%	2,2%
Baru[3] (*Dipteryx alata* Vog.)	31,2-40,2%	23,9-29,6%	27,3-29,2%	2,8-8,3%	2,7-2,8%

Fontes: [1]SHAHIDI; MIRALIAKBARI, 2005, [2]TACO, 2006, [3]VALLILO; TAVARES; AUED, 1990, *apud* TOGASHI, 1993, TOGASHI, 1993, TAKEMOTO *et al.*, 2001, BOTEZELLI; DAVIDE; MALAVASI, 2000, VERA *et al.*, 2009.

O óleo obtido por extração das sementes de *Dipteryx alata* Vog. caracteriza-se por ser do tipo oleico-linoleico, tendo, portanto, alto teor de insaturação. Nos estudos de composição de ácidos graxos, resultados apontam para variações nos teores de ácido oleico (C18:1) entre 44,5% a 50,4% e ácido linoleico (C18:2) entre 24,3% e 31,7%. Esses dois respondem pela quase totalidade dos ácidos graxos insaturados presentes, complementados por outros, quantificados em apenas alguns estudos, como por exemplo, ácido gadoleico (C20:1, em torno de 3,0%) e ácidos linolênico (C18:3), erúcico (C22:1) e palmitoleico (C16:1). Dos ácidos graxos saturados presentes, destacam-se ácido palmítico (C16:O) entre 6,1% e 7,8%,

ácido esteárico (C:18:0) entre 3,1% e 6,2%, ácido lignocérico (C24:0) variando de 2,1% a 5,4%, ácido behênico (C22:0) de 2,1% a 4,5% e ácido araquídico com teores de 0,8% a 1,6%. Encontram-se em alguns estudos, também, registros da presença de ácido mirístico (C14:0), ácido margárico (C17:0) e ácido tricosanóico (C23:0), com valores individuais percentuais menores que 0,15% (VALLILO; TAVARES; AUED, 1990, *apud* TOGASHI, 1993, TOGASHI, 1993, TAKEMOTO *et al.*, 2001, GARCIA *et al.*, 2000, VERA *et al.*, 2009).

Esses resultados aproximam o óleo de baru de outros óleos de castanhas e nozes, sobretudo por suas altas concentrações de ácido oleico, teores de ácido linoleico em torno de 20-30% e baixas concentrações de ácido linolênico (tabela 2.2). Os teores de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e ácidos graxos poliinsaturados (AGPI), do óleo de baru, respectivamente 19-23%, 50-53% e 24-29% evidenciam a grande semelhança com o óleo de amendoim, cuja composição típica apresenta 22% de AGS, 49% de AGMI e 29% de AGPI (IASC, 2007).

Tabela 2.2: Composição em ácidos graxos de óleos vegetais

	Amêndoa[1]	**Amendoim[2]**	**Castanha -de-caju[1]**	**Pecã[1]**	**Pistache[1]**	**Macadâmia[1]**	**Baru[3]**
$C_{14:0}$ (miristico)							ND-0,03
$C_{16:0}$ (palmítico)	4,7	8-14	9 -14	6,5-6,7	9-13	7,9	6,1-7,8
$C_{16:1}$ (palmitoleico)	< 1		0,3-0,4	0,2	< 1	17,0	ND-0,1
$C_{17:0}$ (margárico)							0,06-0,1
$C_{18:0}$ (esteárico)	<1	1,0-4,5	6 -12	2,2-2,8	6,0	3,3	3,1-6,2
$C_{18:1}$ (oleico)	68,0	35-69	57-65	51-62	56-64	57,7	44,5-50,4
$C_{18:1v}$ (vacênico)							ND-0,1
$C_{18:2}$ (linoleico)	25,0	12-43	16-18	27-37	23-31	1,7	24,3-31,7
$C_{18:3}$ (linolênico)	< 1	1,0-2,0		1,5-1,9			0,1-2,2
$C_{20:0}$ (araquídico)			0,3-0,8	0,12	< 1	< 1	0,8-1,6
$C_{20:1}$ (gadoleico)							2,7-3,1
$C_{21:1}$ (heneicosanóico)							ND-0,09
$C_{22:0}$ (behênico)		1,5-4,5					2,1-4,5
$C_{22:1}$ (erúcico)							0,05-0,4
$C_{23:0}$ (tricosanóico)							ND-0,13
$C_{24:0}$ (lignocérico)	< 1	0,5-2,5			< 1	< 1	2,1-5,4

Resultados em percentuais. ND = Não detectado. Não foram computados valores menores que 0,1% para AG não comuns aos encontrados no óleo de baru. Fontes: [1]SHAHIDI; MIRALIAKBARI, 2005, [2]PATTEE, 2005, [3]TOGASHI (1993), TAKEMOTO *et al.* (2001), GARCIA *et al.* (2007), VERA *et al.* (2009).

A tabela 2.3 apresenta teores de tocoferóis encontrados em óleos de castanhas e nozes. Os valores reportados para estes antioxidantes naturais que também atuam como vitamina E, nos dois estudos realizados com o baru, indicam teores relativamente baixos, em relação à maioria dos óleos.

Tabela 2.3: Teores de tocoferóis em óleos vegetais

	α-tocoferol (mg/kg)	**β-tocoferol (mg/kg)**	**γ-tocoferol (mg/kg)**	**δ-tocoferol (mg/kg)**	**Tocoferóis totais (mg/kg)**
Amêndoa[1]	390				
Avelã[1]	382-472				
Pecã[1]	10		176	6,2*	
Noz[1]	16-26		241-392		268-436
Pistache[1]					270
Macadâmia[1]					18-54
Castanha-de-caju[1]	28-82		453-835	20-59	600-9502
Amendoim[2]	49-373	0-41	88-389	0-22	176-1291
Baru	50,0[3]		43,0[3]		136,2[4]

*soma de β e δ tocoferóis. Fontes: [1]SHAHIDI; MIRALIAKBARI, 2005, [2]FIRESTONE, 2006, [3]TAKEMOTO *et al*., 2001, [4]TOGASHI, 1993

2.3 Pesquisa de novas fontes e qualidade de óleos vegetais

A partir da primeira metade do século passado, o mercado de óleos e gorduras, que era majoritariamente de origem animal, foi dando espaço aos óleos vegetais, cuja participação subiu de 51% em 1909-13 para 60% em 1958-62 e para 83% em 2004-05. O consumo mundial *per capita* de óleos e gorduras aumentou, neste último período citado, de 10,3 kg/ano para 21,0 kg/ano. Estimativas prevêem que, até o final do século 21, haverá um aumento de cerca de oito vezes no consumo observado em 2000, ocorrendo uma inversão no destino deste óleo, cujo mercado relacionado a finalidades oleoquímicas (como produção de biodiesel) deve superar os vinculados à alimentação humana e animal e o de produtos industriais (GUNSTONE; HARWOOD, 2007).

Desde já, os interesses diversos associados à produção de biodiesel em escala mundial têm aumentado a demanda por novas fontes de óleo renováveis. Uma vez que óleos nunca são idênticos em seus aspectos físico-químicos, a busca de outras fontes abre perspectivas da descoberta de novas propriedades de interesse nutricional ou técnico-industrial.

O óleo de baru apresenta semelhanças com outros tratados como especiais ou peculiares (oliva, nozes, pistache, avelã, como exemplos) e, portanto, é essencial assegurar sua qualidade em níveis elevados (GUNSTONE; HARWOOD, 2007).

A qualidade de óleos e gorduras é função de uma série de parâmetros físicos e químicos dependentes da fonte de óleo, de suas variáveis genéticas, geográficas, climáticas e agronômicas, bem como de suas características de processamento e armazenamento. A avaliação desta qualidade envolve, em primeira instância, características relacionadas a suas constituição e propriedades. De todos os possíveis aspectos, a composição em ácidos graxos e a qualidade e estabilidade oxidativas são os de maior importância, sobretudo para óleos comestíveis, tanto do ponto de vista nutricional como sensorial. Além disso, o conhecimento de suas propriedades físicas em função da temperatura é fundamental para a elaboração de modelos preditivos confiáveis para as Engenharias Química e de Alimentos (CERIANI *et al.*, 2008, SHAHIDI, 2005).

Um óleo ou gordura (diferenciação terminológica relacionada à propriedade de liquefação a temperatura ambiente) tem como principais componentes (geralmente acima de 95%) os triacilgliceróis (TAG), resultados da esterificação de uma molécula de glicerina (triol) com três ácidos carboxílicos, denominados ácidos graxos (AG), mas também apresentam em sua composição diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídios, esteróis livres e esterificados, compostos fenólicos, tocóis (tocoferóis e tocotrienóis), carotenóides e outros pigmentos e minerais, dentre diferentes componentes minoritários que, embora normalmente presentes nos óleos brutos, são destes subtraídos em grande parte nas várias etapas de processamento (GUNSTONE, 2004).

A caracterização de um óleo, portanto, envolve primariamente a composição de seus TAG, que podem ser simples (quando um único AG ocupa as três posições no TAG) ou mistos, mas, sobretudo o perfil dos componentes ligados à molécula de glicerol, ou seja, os AG. Estes podem ser diferenciados em função do comprimento de sua cadeia carbônica (usualmente entre 4 e 24 carbonos) e do número e posição de suas duplas ligações, ou insaturações (O'BRIEN, 2000b).

A análise quantitativa de componentes naturais ou alterados de um óleo envolvia, inicialmente, técnicas analíticas essencialmente químicas que, ao longo do tempo, têm sido suplantadas por métodos de natureza física ou físico-química, por serem estes menos laboriosos, mais precisos e exigirem menos material. O procedimento mais amplamente utilizado para determinação da composição química de um óleo envolve a hidrólise de TAG em AG com subseqüente conversão destes em seus correspondentes e mais voláteis ésteres

metílicos, que são, então, analisados por cromatografia gasosa. Este eficiente procedimento separativo está baseado na cromatografia de partição, sendo a fase estacionária normalmente líquida (cromatografia gás-líquido) e revestida na parede interna de um tubo capilar (coluna cromatográfica capilar, embora também possa ser do tipo empacotada) de sílica fundida, e a fase móvel um gás inerte (N_2, He ou H_2), carreador da amostra previamente volatilizada.

A fase líquida utilizada para análise de metil-ésteres de AG é quase que exclusivamente composta de poliésteres polares (sendo as colunas com polietileno glicol – baixa a média polaridade, Carbowax^{TM} – as mais comumente usadas), com os quais ácidos graxos insaturados (AGI) eluem após seus análogos ácidos graxos saturados (AGS). Associado à partição, o controle da temperatura da coluna, feito por meio de um forno termostatizado, garante que os componentes eluam desta em tempo diferentes, permitindo sua separação, cuja detecção é normalmente feita por um detector de ionização por chama (DIC, que apresenta menor limite de detecção e resposta linear numa ampla faixa de concentrações, embora também seja usado o de condutividade térmica). Este detector associa a combustão da substância orgânica gerando elétrons e íons, a um potencial de 300 V, e a corrente desenvolvida, quando amplificada, gera um sinal analítico cuja intensidade é proporcional à quantidade da substância presente na mistura injetada, permitindo sua quantificação pela área do pico registrada (HARVEY, 2000, SHAHIDI, 2000, GUNSTONE, 2004, DIJKSTRA; CHRISTIE; KNOTHE, 2007).

Os nomes sistemáticos para AG são pouco apropriados para aplicação geral, e nomes comuns e abreviações são freqüentemente utilizadas. Assim, o ácido 9Z,12Z-octadecadienóico é mais comumente encontrado com a designação C18:2, cujos números 18 e 2 correspondem, respectivamente, ao número de carbonos e de insaturações da molécula, ou simplesmente ácido linoleico. Abreviações podem conter ainda informações sobre a posição das insaturações a partir do terminal carboxílico ou metílico (C18:2 Δ9,12 ou C18:2 ω6), ou ainda a identificação do estereoisômero trans, com a letra ‘t’ associada a uma das abreviações acima. Neste estudo, para efeitos de simplificação, utilizaremos a denominação comum e a abreviação simplificada, uma vez que estas são suficientes para identificar os AG em questão, de forma inequívoca.

Dos mais de mil AG conhecidos, os C16 e C18 são os mais comumente encontrados em óleos vegetais, com destaque para os AGS palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) e AGI oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). A presença destes e de outros AG, em maior ou menor grau, determina várias propriedades físicas e químicas de um óleo, que irão, por sua vez, interferir em sua qualidade (SCRIMGEOUR, 2005).

A análise de óleos por cromatografia supre a necessidade de tradicionais análises químicas operosas e consumidoras de grande quantidade de material, para determinação de índices analíticos que expressam a massa molecular média dos TAG ou AG e o grau de insaturação de um óleo (respectivamente índice de saponificação, IS, e índice de iodo, II). Estes podem ser obtidos por cálculos a partir da composição em ácido graxos, enquanto que índices químicos ainda são fundamentalmente caracterizados por titulometria, como é o caso do índice de acidez, que mede a extensão da hidrólise dos TAG, provocada, sobretudo pela ação enzimática (hidrolases) liberando AG que podem afetar a qualidade sensorial e oxidativa do material de natureza lipídica em questão. (PIKE, 2003).

As propriedades físicas de um óleo dependem primariamente, portanto, de sua composição química (e por isso, de sua origem biológica) e de fatores ambientais, sobretudo temperatura. Segundo Fasina e outros (2006), cerca de 80% dos óleos e gorduras comestíveis são originados de fontes vegetais, e entre 1970 e 2003 houve um aumento de oito vezes nas exportações de óleos vegetais, o que envolve exposição a diferentes temperaturas por longos períodos e necessidade de transferência entre compartimentos por bombeamento. Portanto, o conhecimento das propriedades físicas de um óleo (como por exemplo, índice de refração, densidade e viscosidade) e de suas relações com a temperatura é útil, não somente na caracterização de sua identidade e integridade, mas também na elaboração de projetos tecnológicos.

2.3.1 Qualidade e estabilidade oxidativas de óleos

Das alterações passíveis de ocorrerem com constituintes de lipídios, a oxidação é certamente a que envolve maior preocupação para qualidade e conservação de óleos, uma vez que a rancificação hidrolítica tem importância mais restrita à presença de ácidos graxos de baixo peso molecular na constituição dos TAG.

Por sua vez, a maior parte dos constituintes de lipídios é oxidável em maior ou menor grau. A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, que traz como conseqüências alterações no valor comercial dos óleos e gorduras, bem como de todos os produtos que os contêm em sua formulação, como alimentos, cosméticos, medicamentos, etc., seja pela formação de compostos voláteis de odor desagradável, seja pela destruição de ácidos graxos essenciais (AGE), ou até mesmo pela geração de compostos de potencial toxicidade.

As reações químicas que ocorrem são relativamente complexas e envolvem vários mecanismos, espécies reativas diversas e fatores relacionados à constituição química dos

lipídios em questão, ao ambiente em que se encontram e ao processamento a que são submetidos, que vão interferir de modo a promover, acelerar ou retardar o processo oxidativo. Os principais tipos de reações oxidativas em óleos serão descritos a seguir (DENISOV; AFANAS'EV, 2005).

2.3.1.1 Auto-oxidação

Trata-se de um processo de natureza química, complexo e dinâmico que evolui ao longo do tempo, mas que se inicia de maneira espontânea a partir da formação de um radical alquil lipídico (RAL). Essa condição se mostra necessária para que a oxidação ocorra, uma vez que a reação do oxigênio atmosférico em seu estado triplete com um ácido graxo ou acil-glicerol (AcG) no seu estado singlete não-radicalar é termodinamicamente desfavorável (exige uma energia de ativação de cerca de 35 kcal/mol). Esta reação começa pela remoção de um átomo de hidrogênio de um AcG, gerando um RAL, geralmente representado pelo símbolo R• e, portanto, é fortemente influenciada pelo calor, pela luz (visível e ultravioleta) e por metais catalisadores, sendo conhecida como fase de iniciação ou de indução (MIN; BOFF, 2002a).

A energia necessária para romper um átomo de hidrogênio de uma molécula de AG ou AcG depende da posição desse átomo na molécula. Quando este se encontra adjacente a uma dupla ligação (posição alílica), a sua remoção é favorecida energeticamente, sendo ainda mais fácil se estiver ligado ao carbono situado entre duas ligações duplas (posição bis-alílica), conforme os valores apresentados na tabela 2.4 para o ácido linoleico.

Tabela 2.4: Energia necessária à remoção do H de uma molécula de ácido linoleico

Posição do H na cadeia	**C17 ou C18**	**C8 ou C14**	**C11**
Energia necessária à remoção do H	100 kcal/mol	75 kcal/mol	50 kcal/mol

A dupla ligação adjacente ao radical carbono muda para o carbono próximo mais estável e da forma cis para trans. O RAL formado, extremamente instável, reage instantaneamente com o $^3O_2$ do ar, de modo que suas concentrações são praticamente inexistentes perto das do radical peroxi-lipídico (RPL, ou R-O-O•) formado a partir dessa reação. A reação segue com ataque a outras cadeias de ácidos graxos e geração de hidroperóxidos (e novos radicais RAL) que são clivados formando mais RPL, se propagando

velozmente até que comece a ocorrer neutralização dos radicais formados e término das reações. As fases desse processo estão representadas na figura 2.4 (SCHAICH, 2005).

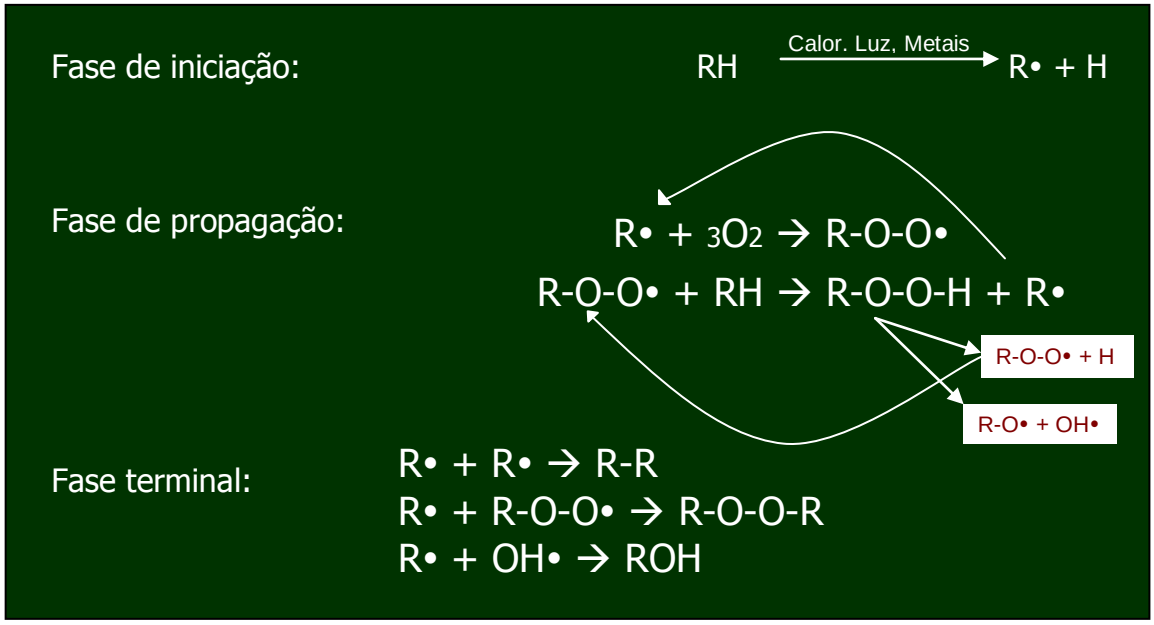


Figura 2.4: Fases do processo auto-oxidativo (adaptado de SCHAICH, 2005).

Dependendo do posicionamento das duplas ligações do AcG ou AG, diferentes compostos podem ser formados no processo oxidativo. A figura 2.5 ilustra como as duplas conjugadas do ácido linoleico favorecem a formação de dois hidroperóxidos isômeros, e a tabela 2.5 mostra os hidroperóxidos resultantes da auto-oxidação dos principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos vegetais.

Tabela 2.5: Hidroperóxidos resultantes de auto-oxidação de AGI

Ácido graxo	Hidroperóxido formado
Ácido oleico	26% a 28% em C8, 22% a 25% em C9, 22% a 24% em C10, 26% a 28% em C11
Ácido linoleico	48% a 53% em C9 e C13
Ácido linolênico	28% a 35% em C9, 8% a 13% em C12, 10% a 13% em C13, 28% a 35% em C16

Os hidroperóxidos formados são relativamente estáveis à temperatura ambiente e na ausência de metais, porém nas situações opostas eles podem se decompor facilmente em radicais hidroxil e alcoxil, por rompimento da ligação O-O (Figura 2.6-C), favorável energeticamente em relação à ligação O-H (requer 46 kcal/mol a menos). O radical alcoxil sofre cisão β-homolítica de sua ligação C-C, produzindo RAL e compostos oxo (Figura 2.6-A

e B), que por sua vez formam, por reações com radicais hidroxil, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, álcoois e hidrocarbonetos de cadeia curta, moléculas que podem influenciar fortemente nas características sensoriais e de toxicidade do óleo em questão. A reação em cadeia tem seu momento final quando ocorre a interação entre os radicais livres formados, se neutralizando mutuamente. Tal fase é conhecida como fase terminal, e caracteriza-se por várias alterações no odor, sabor, cor, viscosidade e composição do lipídio (SIKORSKI; KOLAKOWSKA, 2003).

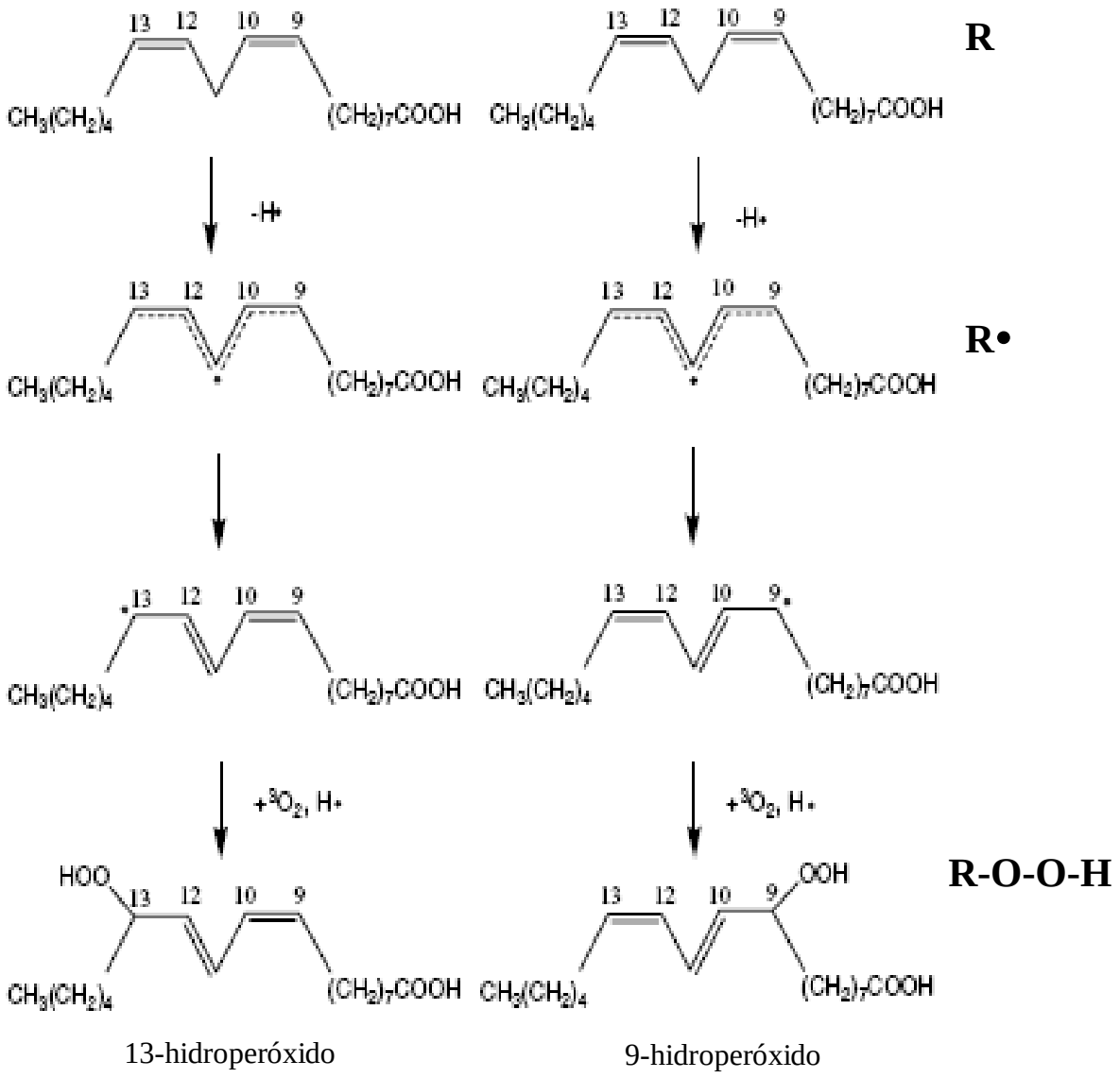


Figura 2.5: Formação de hidroperóxidos a partir da auto-oxidação do ácido linoleico (Adaptado de CHOE; MIN, 2006).

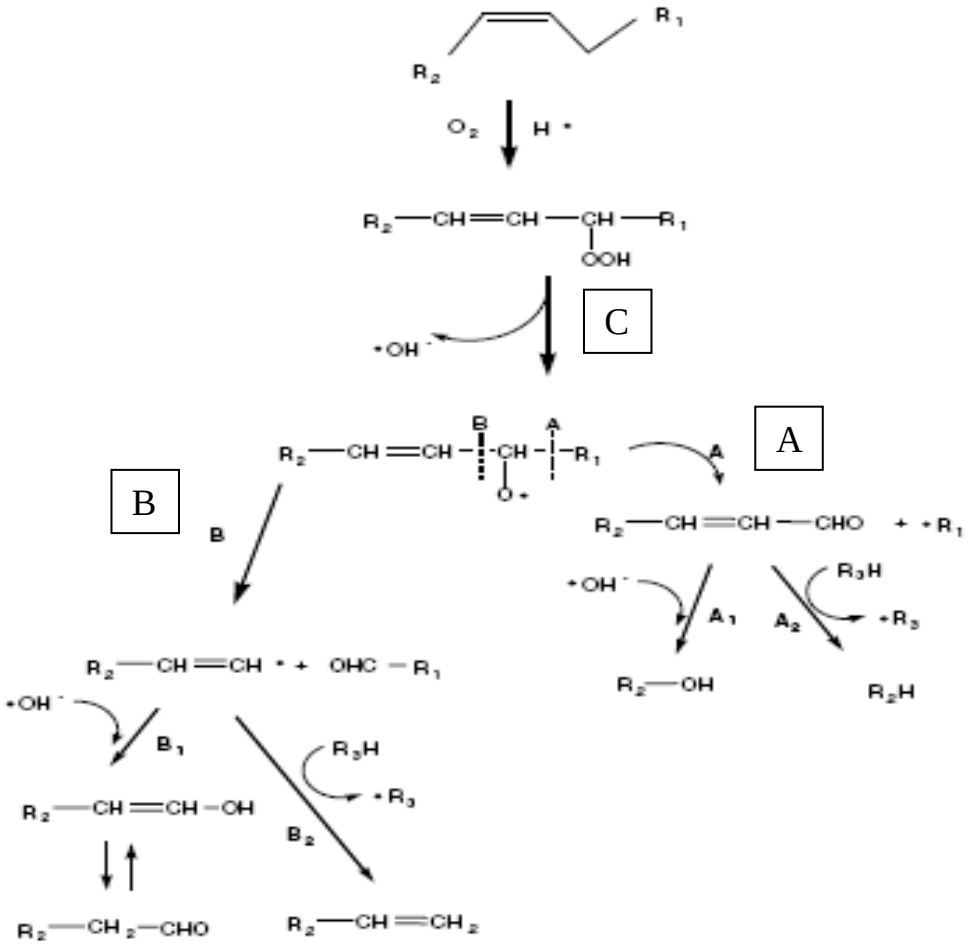


Figura 2.6: Decomposição de hidroperóxidos em produtos secundários (CHOE; MIN, 2006).

2.3.1.2 Foto-oxidação

A foto-oxidação envolve a formação de hidroperóxidos numa reação direta de adição de oxigênio singlete ao lipídio insaturado, sem formação inicial de radical livre, como ocorre na auto-oxidação. Portanto, esta não é uma reação em cadeia e não possui período de indução (ROVELLINI; CARTESI; FEDELI, 1997). A foto-oxidação ocorre através de reações envolvendo a interação entre duplas ligações e oxigênio singlete, produzido pelo efeito da luz (especialmente ultravioleta – UV – ou próxima de sua faixa) sobre o oxigênio triplete, na presença de sensibilizadores como a clorofila ou compostos heme (GUPTA, 2000).

A reação de uma molécula de $^1O_2$ com um AG insaturado leva à formação de um RAL e forma hidroperóxidos nas ligações duplas, com migrações dessas insaturações e formação de AG trans. Desse modo, diferentemente do processo auto-oxidativo, em que se formavam sempre hidroperóxidos conjugados pela reação do $^3O_2$ ao RAL formado no carbono alílico, essa reação gera também hidroperóxidos não conjugados (Figura 2.7).

Os produtos finais do processo são vários, resultantes da decomposição dos hidroperóxidos formados, semelhantes aos observados no processo auto-oxidativo (GUNSTONE, 2004).

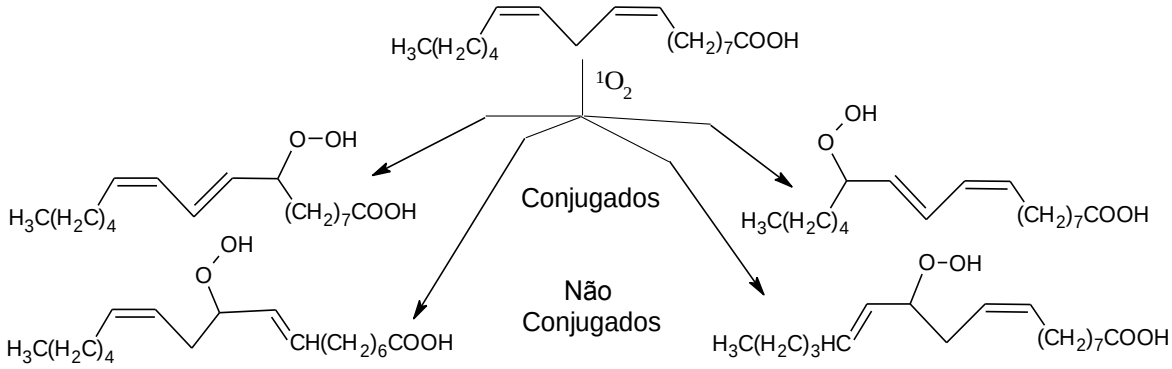


Figura 2.7: Hidroperóxidos formados por foto-oxidação em ácido linoleico.

2.3.1.3 Fatores interferentes na estabilidade oxidativa de óleos

A estabilidade oxidativa de um óleo pode ser definida como a sua resistência à oxidação durante o processamento e armazenamento, e pode ser expressa como o período de tempo necessário para se atingir o ponto crítico de oxidação, seja este uma mudança sensorial ou uma aceleração súbita do processo oxidativo, constituindo indicador essencial da qualidade de um óleo, bem como de seu tempo de prateleira (HAMILTON, 1994).

Quanto maior o grau de insaturação dos AcG, maior a velocidade das reações oxidativas, embora essa diferença seja bem menos significativa na foto-oxidação do que na auto-oxidação, que depende fundamentalmente do tipo de AG (ácido graxo) ou AcG (acil-glicerol) para formação do RAL. De qualquer modo, o índice de iodo serve como bom parâmetro indicativo dessa predisposição à oxidação (KANNER *et al.*, 2002). O processamento ao qual se submete um óleo pode remover parcelas consideráveis de antioxidantes naturais, como os tocoferóis, presentes no óleo virgem e não processado e comprometer sua estabilidade oxidativa (GUNSTONE, 2004). Observou-se ainda que a prévia torrefação do gergelim aumentou a estabilidade do óleo, fato provavelmente devido a uma associação de fatores antioxidantes (como a presença de γ-tocoferol e lignanas no gergelim) que incluem a formação de compostos de Maillard através desse processo (HWANG, 2005). Semelhante melhoria foi observada com óleo de açafrão previamente torrado (LEE *et al.*, 2004). Por outro lado, óleo de nozes extraído por CO_2 supercrítico apresentou menor estabilidade do que o prensado (CROWE; WHITE, 2003). O

processamento, sobretudo o refino, interfere ainda na composição final do óleo como, por exemplo, reduzindo o teor de AGL e diminuindo a solubilidade do oxigênio no óleo (SHAHIDI, 1995).

Embora a temperatura tenha pouca influência na oxidação mediada por $^1O_2$, sabe-se que a fase inicial do processo de auto-oxidação é muito lenta em baixas temperaturas, aumentando significativamente em função do aquecimento dos óleos em questão (MARINOVA *et al*., 1992). A oxidação mediada pelo oxigênio singlete ($^1O_2$), por sua vez, é dependente da presença de luz (fontes de luz com menor comprimento de onda foram mais deletérias que as de comprimento maior), e desse modo não seria recomendável o armazenamento de óleos em embalagens transparentes. Alguns artigos relatam a adição de substâncias capazes de absorver radiação UV aos plásticos, resultando em uma melhoria na estabilidade dos óleos nele armazenados (KOCHEVAR *et al*., 2000).

A concentração de oxigênio dissolvido no óleo tem, obviamente, importância no processo oxidativo. A solubilidade do oxigênio é maior no óleo virgem que no refinado, o que, teoricamente, o tornaria mais susceptível. Na realidade, mais importante do que a concentração do oxigênio molecular no óleo é a proporção de $^1O_2$ nele presente, uma vez que é essa a forma diretamente reativa com os AcG. É importante considerar também o nível de exposição do óleo ao oxigênio e a catalisadores do processo reativo, conjuntamente (RIBEIRO *et al*., 2005).

Outros fatores interferem no contato superficial entre ar e óleo, tendo como conseqüência uma ação pró-oxidante dos lipídios. É o caso dos AGL, que além de mais susceptíveis à auto-oxidação do que os AG esterificados, por sua natureza anfipática (uma porção da molécula polar e outra apolar) promovem a diminuição da tensão superficial do óleo e aumentam a taxa de difusão do oxigênio para dentro deste, uma vez que essas moléculas se situam preferencialmente na superfície desse líquido. MAG e DAG também agem como pró-oxidantes, por motivo semelhante: a disponibilização de grupos hidroxila (hidrofílicos) que nos TAG estão esterificados, diminuem a tensão superficial e também promovem maior exposição do óleo ao oxigênio (MISTRY *et al*., 1988).

A presença de metais de transição (sobretudo ferro e cobre), que nos óleos virgens é bem maior que nos refinados, interfere de forma importante no processo oxidativo. Esses podem interagir diretamente com as moléculas lipídicas, produzindo os RAL, substratos da auto-oxidação pelo $^3O_2$, reduzem a energia de ativação inicial do processo auto-oxidativo e também geram radicais hidroxil a partir do peróxido de hidrogênio e $^1O_2$ a partir do $^3O_2$, além de acelerar o processo de auto-oxidação pela decomposição dos hidroperóxidos (Figura 2.8).

Apesar do íon Fe^{+2} ser mais ativo na decomposição de hidroperóxidos, Fe^{+3} também causa a decomposição de componentes fenólicos, diminuindo a capacidade antioxidante dos óleos e sua estabilidade oxidativa, conseqüentemente (CHOE; MIN, 2006).

$$\text{R-O-O-H} + Fe^{+2} \text{ (ou } Cu^{+}\text{)} \rightarrow \text{R-O}\bullet + Fe^{+3} \text{ (ou } Cu^{+2}\text{)} + OH^{-}$$
$$\text{R-O-O-H} + Fe^{+3} \text{ (ou } Cu^{+2}\text{)} \rightarrow \text{R-O-O}\bullet + Fe^{+2} \text{ (ou } Cu^{+}\text{)} + H^{+}$$

Figura 2.8: Ação de metais de transição sobre a decomposição de hidroperóxidos.

De modo geral, os óleos contêm substâncias que agem como antioxidantes, ou seja, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o ranço oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução (RAMALHO *et al.*, 2006). Antioxidantes podem ser primários (aceptores de radicais) ou secundários (como agentes que quelam metais ou removem pigmentos), mas de qualquer modo sua ação não é considerada preventiva, atuando apenas como retardadores do processo oxidativo, estendendo o período de indução e tempo de prateleira de um óleo. Os mais importantes antioxidantes naturais de um óleo são os tocoferóis, carotenóides e compostos fenólicos em geral. A estabilidade de um óleo pode estar diretamente ligada à presença em diferentes graus destes, porém concentrações elevadas de tocoferóis (acima de 1000 ppm), por exemplo, revelam atividade pró-oxidante (GUNSTONE, 2004).

Os fosfolipídios presentes nos óleos virgens (porém subtraído nas etapas de processamento) podem seqüestrar metais do meio, agindo, dessa forma, como antioxidantes; no entanto, em concentrações altas ou na ausência de metais, prevalece a sua característica tensoativa que promove o maior contato do óleo com o oxigênio (YOON; MIN, 1987). Clorofilas, também presentes apenas nos óleos virgens, assim como seus produtos de degradação, feofitinas e feoforbídios, agem como fotossensibilizadores, promovendo a excitação do oxigênio molecular e conseqüente geração do $^{1}O_{2.}$ Desse modo, na presença de luz, agem como pró-oxidantes, embora possam agir como antioxidantes (provavelmente por doação de hidrogênio aos radicais livres) em ambientes escuros (MIN; BOFF, 2002b).

Como resultante do processamento, geralmente executado a altas temperaturas, alguns produtos diméricos e triméricos oxidados são formados. Esses produtos aceleram o processo oxidativo. Alguns peróxidos lipídicos, resultantes desse processamento térmico, podem agir como pró-oxidantes, também em função de sua ação tensoativa (REDA, 2004).

2.3.1.4 Avaliação do grau de oxidação lipídica e da estabilidade oxidativa de óleos

A produção de um óleo em maiores escalas envolve a necessidade de caracterização de seu nível de oxidação. Vários métodos analíticos foram desenvolvidos com essa finalidade, porém cada um fornece informações relacionadas a um estado em particular desse processo. Tais correlações entre o material detectado pelo teste e a fase do processo de oxidação se baseiam em uma seqüência reacional que responde pela formação e desaparecimento de produtos característicos de cada etapa do processo auto-oxidativo. Inicialmente, observa-se a elevação no consumo, com conseqüente desaparecimento dos substratos reacionais (oxigênio e molécula lipídica insaturada), o aparecimento dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos e hidroperóxidos), e mais tarde o surgimento dos produtos secundários, como epóxidos, compostos carbonílicos, substâncias voláteis, etc. (GUNSTONE, 2004, CHOE; MIN, 2006).

Muitas técnicas químicas, instrumentais e sensoriais são comumente usadas para monitorar a oxidação dos alimentos, para predizer sua estabilidade e para avaliar a eficácia dos antioxidantes em diferentes sistemas lipídicos (NOGALA-KALUCKA *et al.*, 2005). A escolha é influenciada por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação às mudanças oxidativas e sua correlação com avaliação sensorial, tendo em vista que as alterações de natureza organoléptica constituem principal conseqüência da atividade oxidativa. Desta forma, os métodos usados podem ser objetivos ou subjetivos e estes buscam detectar as alterações físicas, químicas e sensoriais de um óleo durante a oxidação. É comum utilizar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras, porém, os resultados, sempre que possível, devem ser comparados com a percepção sensorial e a aceitabilidade do produto (WHITE, 2000, SHAHIDI, 1995).

Durante a oxidação lipídica, modificações primárias podem ser detectadas pela perda dos ácidos graxos insaturados, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou formação de hidroperóxidos e dienos conjugados. Modificações secundárias podem ser monitoradas pela detecção da presença de compostos carbonílicos, malonaldeído e outros aldeídos, hidrocarbonetos e produtos fluorescentes formados. Os métodos sensoriais são considerados como padrão ótimo para avaliar a qualidade de óleos e gorduras, porém são dispendiosos e demorados como análise de rotina (NOGALA-KALUCKA *et al.*, 2005).

O índice de peróxido (IP) é um método clássico para determinar os hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. O método mais utilizado para essa determinação é o iodométrico e baseia-se na medida do iodo (I_2) produzido por oxidação do iodeto de potássio (KI) pelos hidroperóxidos presentes no óleo. O índice de peróxido é geralmente expresso em termos de miliequivalentes de O_2 por quilograma do óleo (WAN, 2000). Para ser considerado fresco um óleo deve ter um IP menor que 1,0 mEq/kg de óleo (WHITE, 2000).

Entre as vantagens em utilizar tal técnica estão a rapidez, a simplicidade e a não utilização de equipamentos caros. Se realizado sob certas condições, o IP é razoavelmente exato, resultando em coeficiente de variação de menor que 1%. As desvantagens incluem problemas no procedimento, uma vez que, sendo o IP altamente empírico, a alteração do tempo e/ou temperatura das etapas pode resultar em um resultado errático. O iodo também pode ser liberado do iodeto de potássio por meio de reação com oxigênio presente na solução, resultando em uma superestimação do IP. Assim, somente um operador deve executar todas as análises em um teste (WHITE, 2000).

Para interpretar os resultados dos testes de IP, deve-se lembrar que os peróxidos são instáveis e formam componentes transitórios durante a oxidação. De fato, são os produtos intermediários que levam aos produtos reais da rancidez (oxidação) que atualmente causam *off-flavors*. Como resultado deste processo, o IP passa por um valor máximo em algum ponto durante a oxidação excessiva, quando a taxa de formação de hidroperóxidos é similar à taxa de decomposição dos mesmos. Após isto, este índice declina gradualmente e, assim, a medida periódica do IP durante a oxidação lipídica permite o reconhecimento dessas várias fases de formação e decomposição de peróxidos (WHITE, 2000).

Durante as primeiras etapas da oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre o deslocamento da posição das duplas ligações, resultando na produção de hidroperóxidos na forma de dienos conjugados (Figuras 2.5 e 2.7) que, por sua vez, demonstram uma absorção intensa a 232 nm. Os produtos secundários de sua oxidação, sobretudo cetônicos (Figura 2.6), apresentam absorção na faixa de 268 a 272 nm (HAMMOND *et al.*, 2005). Desse modo, uma análise por espectrofotometria UV permite não somente detectar e quantificar compostos de degradação, mas também diferenciá-los quanto ao estádio do processo oxidativo. O resultado da análise de extinção específica é descrito como coeficiente de extinção da amostra $E^{1\%}_{1cm}$ (AOCS, 2004).

A medida da extinção específica a 232 nm durante a oxidação de gorduras e óleos tem sido bastante correlacionada com o índice de peróxido, uma vez que, assim como este, quantifica produtos primários da oxidação (HAMMOND *et al.*, 2005, WHITE, 2000), porém

trata-se de uma análise mais rápida e simples e requer muito menos amostra. De acordo com Nawar (1985), o grau de mudança na absorbância só tem boa correlação com o estado oxidativo nos primeiros estádios, e por isso, segundo White (1995), seu valor se correlaciona bem com o índice de peróxido. Entretanto, os resultados obtidos por Hilst (1999), indicam baixa correlação linear entre o índice de peróxido e a extinção específica (r = 0,31-0,50), além de baixos coeficientes de correlação entre esse índice (extinção específica) e a avaliação sensorial (r = 0,53-0,78). Já outros estudos, como o de Wanasundara, Shahidi e Jablonski (1996) indicam boa correlação existente entre o valor da extinção específica a 232 nm e o índice de peróxido em óleos de soja (r = 0,989) e canola (r = 0,997), quando submetidos à estocagem a 65°C, no escuro.

Outros testes visam à detecção e quantificação de produtos secundários, a partir da reação destes com reagentes específicos, resultando na formação de compostos cromogênicos, posteriormente quantificados por espectrofotometria.

Um desses testes utiliza o ácido tiobarbitúrico (TBA) para reagir com o malonaldeído (MA), em meio ácido e a altas temperaturas, formando um complexo de cor vermelha, que absorve primariamente a cerca de 533 nm (Figura 2.9). Como, além do MA, outros produtos de degradação, alquenais e 2,4-dienais, reagem com o TBA, produzindo compostos cromogênicos, costuma-se referir a estes como substâncias que reagem com o TBA (TBARS). Os aldeídos correspondem a mais da metade dos voláteis produzidos durante a oxidação lipídica e muitos destes têm forte influência no sabor (TOMPKINS; PERKINS, 1999).

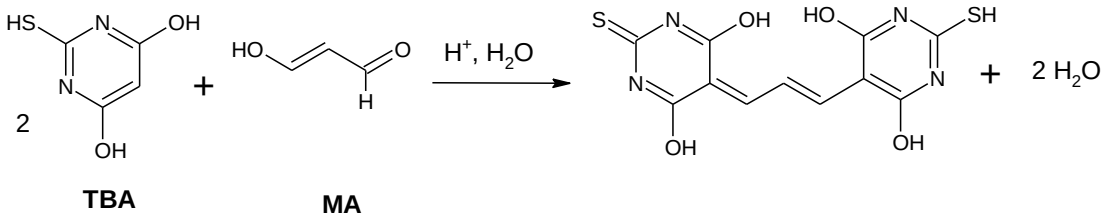


Figura 2.9: Reação do malonaldeído com o ácido 2-tiobarbitúrico.

Outro método que indica o nível de aldeídos presentes no óleo utiliza a p-anisidina, que no meio acético forma com estes, compostos de cor amarela. O índice de p-anisidina (IpA) costuma ser relacionado ao IP, gerando um valor total de oxidação (VTO ou Totox) considerado o produto de duas vezes o IP pelo IpA. Tal índice permite uma avaliação do potencial de alterações de caráter organoléptico, relacionadas aos peróxidos (IP), além das representativas de deterioração efetiva do óleo, relativas à presença de aldeídos (IpA) (GUNSTONE, 2004) .

O IpA tem sido bastante utilizado na avaliação da deterioração ocorrida em decorrência do processo de fritura, por sua boa correlação com o tempo de exposição do óleo a esse processo e com análises sensoriais e de produtos de degradação, porém não demonstrou correlação com o nonanal, aldeído resultante do processo de degradação do ácido oleico (TOMPKINS; PERKINS, 1999).

O acompanhamento da evolução do estado oxidativo de um óleo ao longo do tempo é fundamental para garantir sua qualidade. Normalmente as avaliações de estabilidade oxidativa são feitas com base no período de indução, objetivando a determinação do ponto crítico da oxidação que pode se caracterizar por mudanças organolépticas ou por uma brusca aceleração desse processo. Tais testes podem ser realizados em tempo real (que podem levar meses) ou acelerado, onde se incrementa o processo por meio de mecanismos indutores, estimando-se a partir daí, sua capacidade de resistência à oxidação ou eficácia de substâncias antioxidantes, por exemplo (NOGALA-KALUCKA *et al.*, 2005, AKOH, 1994). Neste caso, a amostra é submetida a um teste de oxidação acelerado sob condições padronizadas, e se estabelece um ponto final no qual encontram-se sinais de deterioração oxidativa, podendo para isso, se valer do acompanhamento dos resultados aos testes acima citados. Este parâmetro, conhecido como período ou tempo de indução (TI) é definido como o tempo requerido para atingir um ponto da atividade oxidativa correspondente a um nível de rancidez detectável ou a uma abrupta mudança na taxa de oxidação. Alguns parâmetros como temperatura, adição de metais, pressão de oxigênio, luz e agitação são utilizados para acelerar a oxidação nos óleos e emulsões, mas o aquecimento e o fluxo de ar são os meios mais utilizados e mais eficientes para este fim (AKOH, 1994).

OSI e Rancimat são aparelhos que realizam um teste acelerado baseado em um método condutimétrico de análise de produtos secundários de oxidação (BERSET; CUVELIER, 1996). Esses testes monitoram a formação dos compostos voláteis produzidos a partir de uma amostra de óleo aquecida sob fluxo constante de ar. Os ácidos voláteis (considerados produtos terciários de oxidação) produzidos pela maioria dos óleos são compostos principalmente de ácido fórmico e ácido acético, e são recolhidos em água, gerando alterações na condutividade elétrica da solução, cujo incremento significativo determina o TI do processo oxidativo (WAN, 1995, AKOH, 1994).

Estes testes acelerados têm sido questionados quanto à interpretação de seus resultados como forma de predição do tempo de prateleira, uma vez que utiliza condições drásticas, não extrapoláveis para as situações reais, bem como quanto à sua utilização para

comparação entre diversos tipos de óleos, sendo muito útil para avaliação de amostras de um mesmo óleo submetidas a condições diferentes (GUNSTONE, 2004).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

Foram recebidas da EMBRAPA Cerrados (Planaltina, DF) amostras de amêndoas de baru oriundas de sete matrizes diferentes. A colheita dos frutos ocorreu nos meses de setembro e outubro de 2008. Após sua abertura, as amêndoas foram devidamente separadas em três grupos, de acordo com suas diferentes condições: íntegras, fragmentadas ou atacadas por fungos.

Foram registrados os aspectos gerais das amêndoas (número de sementes de cada matriz, peso total e observações de aparência das amostras), e em seguida, estas foram imediatamente codificadas e congeladas. Todas as amostras foram mantidas sob congelamento durante todo o período da pesquisa, sendo retirada apenas a porção necessária para cada procedimento analítico.

As análises foram realizadas com as sementes que se encontravam inteiras, em estado íntegro (Figura 3.1), sendo, por esse motivo, codificadas com um número seguido da letra I. As amostras 2I, 3I e 4I são oriundas do município de Arinos, MG; a amostra 5I de Cristalina, GO; as de código 6I e 7I, de Formosa, GO; e a amostra 8I de Padre Bernardo, GO, municípios cuja localização pode ser visualizada no mapa, na figura 3.2.

Figura 3.1: Sementes de baru íntegras.

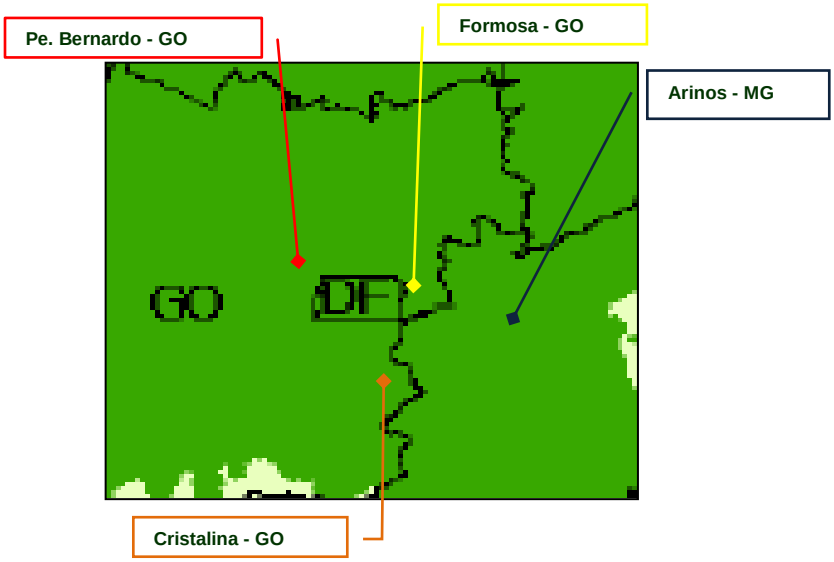


Figura 3.2: Localização dos municípios de origem das amostras analisadas.

3.2 Reagentes, gases, solventes e equipamentos

A tabela 3.1 descreve os equipamentos empregados nesta pesquisa. Os reagentes, gases e solventes utilizados estão especificados na tabela 3.2.

Tabela 3.1: Equipamentos utilizados

Equipamentos	Fabricante e Modelo
Balança analítica	Bioprecisa FA2104N
Balança analítica	Gehaka BG 200
Balança analítica	Shimadzu AX 200
Estufa de secagem	FANEM - 315 SE
Mufla	Fornitec 2.097
Destilador de Nitrogênio/Proteínas	Tecnal TE-0363
Bateria de extração tipo Sebelin (Soxhlet)	Tecnal TE-188
Espectrofotômetro	Shimadzu UV-Vis UV-mini 1240
Banho-maria	Logen Scientific
Cromatógrafo gasoso	Varian CP - 3800
Coluna Cromatográfica Carbowax 20M (30m x 0,53mm x 1,0 µm)	Chrompack
Mini-processador (moinho de facas)	Black & Decker HC-31
Prensa mecânica	OEKOTEC – IBG Monfortes, Tipo CAS9G
Refratômetro de Abbé	Cael
Rancimat	Metrohm – Pensalab 743
Reômetro	Brookfield LV – III ULTRA, modelo LVDV
Ultrassom	Unique Maxiclean 500

Tabela 3.2: Reagentes, gases e solventes utilizados

Reagente / Gás / Solvente	Fabricante	Grau de pureza
Ácido acético glacial	Proquimios, VETEC	PA
Ácido bórico	VETEC	PA
Ácido clorídrico	Proquimios, VETEC	PA
Ácido sulfúrico	Proquimios	PA
Ácido tiobarbitúrico	Sigma-Aldrich	PA
Ar sintético	Linde	99,9%
Amido solúvel	VETEC	PA
Bicarbonato de sódio	Carlo Erba	PA
Biftalato de potássio	VETEC	PA
Butanol	VETEC	PA
Cloreto de amônio	VETEC	PA
Clorofórmio	Proquimios	PA
Dicromato de potássio	ISOFAR, Carlo Erba	PA
Etanol	IMPEX, VETEC	PA
Éter etílico	IMPEX	PA
Hexano	VETEC	HPLC
Hidrogênio	Linde	99,9%
Hidróxido de potássio	Proquimios	PA
Hidróxido de sódio	Proquimios	PA
Iodeto de potássio	Proquimios	PA
Isoctano	Merck	PA
Metanol	IMPEX, ISOFAR, Merck	PA
Mistura reativa de selênio para análise de nitrogênio	Merck	PA
Nitrogênio	Linde	99,9%
Padrões de ésteres de ácidos graxos	AccuStandard	Mín. 99%
P-anisidina	Merck	PA
Tiossulfato de sódio	VETEC	PA

3.3 Análises de Composição Centesimal

Todas as amostras íntegras de sementes de baru foram trituradas em moinho de facas e partículas com diâmetro menor que 2 mm destas submetidos às análises de composição centesimal, em duplicata, conforme metodologia descrita a seguir.

3.3.1 Perda por dessecação (umidade)

A perda por dessecação (umidade) corresponde à diminuição da massa de um determinado material, após aquecimento em condições específicas nas quais a água neste contida é removida, podendo haver perda simultânea de outros compostos voláteis, sendo, por este motivo, mais apropriado o uso do termo abrangente "perda por dessecação". Para efeitos de simplificação, será adotado o termo "umidade" como referente a esse procedimento analítico.

A determinação de umidade das castanhas de baru foi realizada por secagem direta em estufa a 105ºC até peso constante, utilizando aproximadamente 5 gramas de cada amostra (método 012/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), em cápsulas previamente dessecadas e resfriadas em dessecador.

Cálculo:

$$U = \frac{Mi - Mf}{Mi} \times 100$$

Em que:

U = Umidade em porcentagem (m/m)

Mi = Massa inicial, em gramas

Mf = Massa final, em gramas

3.3.2 Cinzas

O resíduo por incineração, ou cinzas, é o resultado da submissão de determinado material a aquecimento a temperaturas em torno de 550-570ºC.

O teor de cinzas da castanha do baru foi determinado em aproximadamente 5 g de amostra pesados em cadinhos previamente mantidos em estufa a 105°C por 2 horas e levados à mufla (após queima em capela) sob temperatura de 550ºC por 5 horas (método 018/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Cálculo:

$$C = \frac{Mc}{Ma} \times 100$$

Em que:

C = Cinzas em porcentagem (m/m)

Mc = Massa de cinzas, em gramas

Ma = Massa da amostra em gramas

3.3.3 Protídios (proteína bruta)

A determinação de proteína bruta em alimentos baseia-se na quantificação do nitrogênio total e sua conseqüente conversão matemática em proteína através da multiplicação por um determinado fator (usualmente 6,25).

O valor de proteínas foi obtido pelo método de Kjeldahl modificado (método 037/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), utilizando mistura catalítica de selênio. A determinação foi realizada em cerca de 0,5 g da castanha, sendo a digestão feita até transparência da solução, seguida por destilação com recolhimento em ácido bórico e titulação com solução de HCl 0,01M (Figura 3.3a).

Para cálculo das proteínas a partir do nitrogênio total foi usado fator de conversão para oleaginosas semelhantes (como o amendoim e castanha-do-pará) correspondente a 5,46.

Cálculo:

$$P = \frac{V \times Fc \times 0{,}14 \times 5{,}46}{Ma} \times 100$$

Em que:

P = Protídios em porcentagem (m/m)

V = Volume (mL) consumido de HCl 0,01 M

Fc = Fator de correção da solução de HCl 0,01 M

Ma = Massa da amostra em gramas

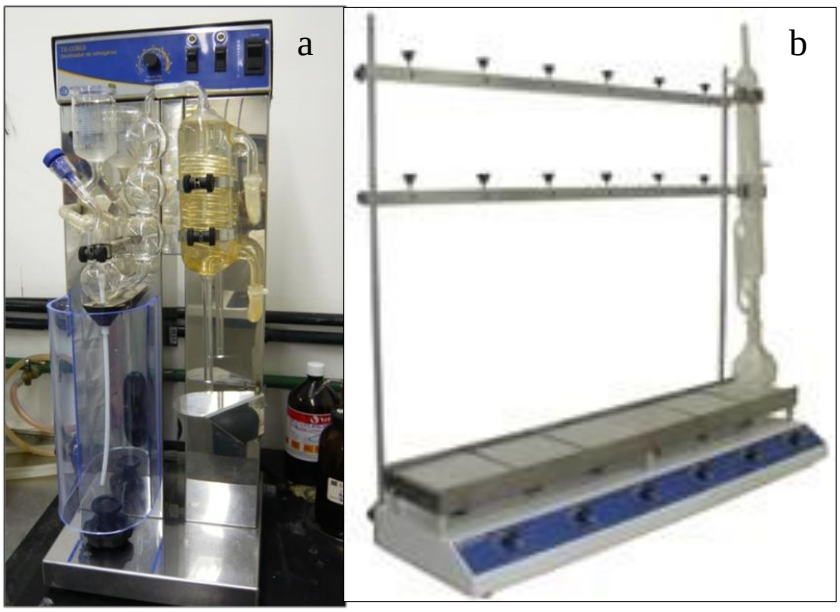


Figura 3.3: Destilador de nitrogênio (a) e Extrator contínuo (b).

3.3.4 Lipídios (extrato etéreo)

A determinação de lipídios em alimentos é feita, na maioria dos casos, pela extração com solventes apolares (éter etílico, éter de petróleo ou hexano) seguida da remoção, por evaporação ou destilação, do solvente empregado. O resíduo obtido constituído por todos os compostos que nas condições da determinação possam ser extraídos pelo solvente é também denominado extrato etéreo.

A técnica utilizada empregou a extração contínua com éter etílico no aparelho de Soxhlet (Figura 3.3b) de aproximadamente 3 g de amostra durante 6 horas, com temperatura em torno dos 35°C (método 032/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Cálculo:

$$L = \frac{Me}{Ma} \times 100$$

Em que:

L = Lipídios em porcentagem (m/m)

Me = Massa de extrato etéreo em gramas

Ma = Massa da amostra em gramas

3.4 Processamento

As amêndoas de baru foram submetidas à prensagem mecânica a frio em prensa contínua de pequeno porte (Figura 3.4). Os parâmetros do processamento estão descritos a seguir:

- Velocidade de prensagem: 1
- Primeira prensagem no parafuso n° 10.
- Segunda prensagem no parafuso n° 6.

Figura 3.4: Primeira prensagem da amostra 4I.

O rendimento e eficiência do processo extrativo foram calculados conforme as equações abaixo:

$$R = \frac{Mo}{Ma} \times 100$$

$$Y = \frac{R}{L} \times 100$$

Em que:

R = Rendimento percentual do processo extrativo

Mo = Massa de óleo obtido, em gramas

Ma = Massa de amêndoas submetidas à extração, em gramas

Y = Eficiência do processo extrativo

L = Lipídios (% m/m), conforme determinado pela análise de extrato etéreo

Os óleos obtidos de cada amostra foram submetidos à decantação (Figura 3.5), sendo com estes realizados inicialmente os testes de propriedades físicas e composição em ácidos graxos. Uma segunda extração foi conduzida posteriormente com as amêndoas armazenadas sob congelamento, sendo estes óleos destinados às análises de qualidade e estabilidade oxidativas. Todas as amostras de óleo foram mantidas sob congelamento, sendo trazidas à temperatura ambiente, antes da execução das análises descritas a seguir.

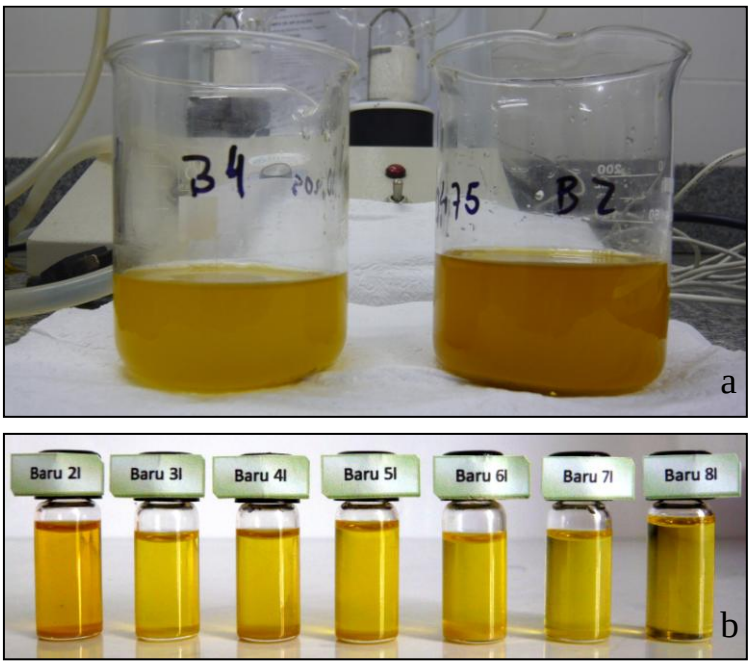


Figura 3.5: Amostras imediatamente após prensagem (a) e após decantação (b).

3.5 Análise dos óleos

3.5.1 Composição em ácidos graxos

A qualidade de um óleo depende, em primeira instância, de sua composição em ácidos graxos (AG), cuja determinação auxilia na avaliação de seu conteúdo nutricional, seu potencial industrial e também no estudo de fraudes e adulterações. A cromatografia gasosa é o procedimento analítico mais utilizado para análise destes constituintes e envolve sua prévia transformação em seus correspondentes ésteres metílicos.

Os processos de hidrólise e posterior metilação dos ácidos graxos do óleo de baru foram executados de acordo com a metodologia descrita por Hartman e Lago (1973). A análise dos ésteres de ácidos graxos foi executada em pelo menos três replicatas para cada amostra, sendo caracterizados qualitativamente pela comparação dos respectivos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos com os dos componentes das amostras; e quantitativamente por normalização de área integrada (método 344/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Os equipamentos e condições utilizados nas análises cromatográficas iniciais foram as seguintes:

- Cromatógrafo Gasoso Varian CP 3800, injetor ‘split/splitless’, coluna capilar Carbowax 30m x 0,53 mm x 1,0 µm, com detector de ionização por chama.
- Volume injetado: 1 µL
- Divisor de fluxo (‘split’): 1:10
- Temperatura do injetor: 220°C
- Gás de arraste: Nitrogênio. Condições médias:
  - Vazão da coluna: 2,4 mL/min.
  - Velocidade linear: 28 cm/seg.
  - Vazão total: 102,8 mL/mim.
  - Pressão na coluna: 1,7 psi.
- Temperatura da coluna nas análises:
  - 180°C (permanecendo 1 minuto)
  - 3°C/min. até 250°C (permanecendo por 10 minutos).
- Temperatura do detector: 260°C
- Tempo de corrida: 35 minutos

3.5.2 Propriedades Físicas

3.5.2.1 Densidade relativa e densidade de massa

A densidade de um óleo serve como critério de identidade e pureza, uma vez que depende de sua composição em ácidos graxos, bem como de outros componentes minoritários.

Foi realizada análise de densidade relativa das amostras de óleo, a 25°C em picnômetros previamente calibrados com água purificada, recentemente fervida e resfriada à mesma temperatura. As densidades relativa e de massa foram calculadas, conforme equações descritas abaixo (método V.2.5, FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 1988).

Cálculos:

$$d_{25}^{25} = \frac{Mo - M}{Ma - M}$$

$$\rho_{25} = 0{,}99587 \times d_{25}^{25} + 0{,}0012$$

Em que:

d^{25}_{25} = Densidade relativa do óleo (25°C)

Mo = Massa do picnômetro com óleo a 25°C

Ma = Massa do picnômetro com água a 25°C

M = Massa do picnômetro vazio

ρ_{25} = Densidade de massa do óleo a 25°C

3.5.2.2 Índice de refração

O índice de refração constitui um critério exato e preciso de avaliação de pureza e identidade para substâncias puras. No caso dos óleos, aceitam-se variações dentro de uma estreita faixa, em função de diferenças em suas composições (como o grau de saturação e teor de ácidos graxos livres). É definido como a razão das velocidades da luz no vácuo e em outro meio, sendo medido em refratômetro, que seleciona a partir da luz branca o comprimento de onda da raia D do sódio (589,3 nm).

As amostras foram analisadas em triplicata, de acordo com a Farmacopéia Brasileira (método V.2.6, 1988), em refratômetro de Abbé, devidamente estabilizado com água circulante na temperatura de 40°C.

3.5.2.3 Viscosidade

Viscosidade pode ser concebida, sob o ponto de vista físico-químico, como a resistência de um fluido ao escoamento e constitui um dos mais importantes parâmetros em tecnologia de processos, além de ser critério de avaliação da qualidade e estabilidade de um determinado sistema (STEFFE, 1996).

As amostras de óleo de baru foram analisadas em reômetro de Brookfield LV – III ULTRA, modelo LVDV, em temperaturas variando de 20°C a 50ºC, mantendo-se o torque acima de 10%. A partir dos resultados de viscosidade dinâmica versus temperatura, calculou-se a energia de ativação de acordo com a equação de Arrhenius linearizada (Eq. 3.1):

$$\ln\frac{\mu}{\mu o} = \frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{To}\right) \qquad \text{[Eq. 3.1]}$$

Em que:

μ = Viscosidade na temperatura T

μo = Viscosidade na temperatura de referência

Ea = Energia de ativação

R = Constante universal dos gases (8,3145 J/mol.K ou 1,987 cal/mol.K)

T = Temperatura (30°C, 40°C e 50°C)

To = Temperatura de referência (20°C)

3.5.3 Índices Analíticos

3.5.3.1 Índice de acidez (IA)

Definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres presentes em 1g de amostra. O índice de acidez é um bom indicativo do estado de conservação do óleo. A acidez pode ser expressa também em mL de solução normal por cento (v/m) ou em g de ácido oleico por cento (m/m).

Para determinação do índice de acidez foi seguido o método 325/IV descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), a partir de 1 a 2 g de amostra, utilizando-se solução de NaOH a 0,01 N. A análise foi executada em triplicata.

Cálculos:

$$IA = \frac{V \times Fc \times 0{,}561}{Ma}$$

$$A\% = \frac{V \times Fc \times 0{,}282}{Ma}$$

Em que:

IA = Índice de acidez em mg KOH / g de óleo

A% = Acidez percentual em ácido oleico

V = Volume (mL) consumido de NaOH 0,01 N

Fc = Fator de correção da solução de NaOH 0,01 N

Ma = massa da amostra em gramas

3.5.3.2 Índice de iodo (II)

O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem o óleo ou a gordura, uma vez que este reage com duplas ligações, clivando-as e incorporando-se à molécula. É convencionalmente expresso em massa de iodo que reage com 100 g de óleo ou gordura. No presente trabalho, o índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, conforme equação abaixo (método 330/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008):

Cálculo:

$$\begin{aligned} II = {} & (\%C_{16:1} \times 0{,}950) + (\%C_{18:1} \times 0{,}860) + (\%C_{18:2} \times 1{,}732) \\ & + (\%C_{18:3} \times 2{,}616) + (\%C_{20:1} \times 0{,}8175) + (\%C_{22:1} \times 0{,}7497) \end{aligned}$$

Em que:

II = Índice de iodo

% $C_{16:1}$ = Percentual de ácido palmitoleico encontrado

% $C_{18:1}$ = Percentual de ácido oleico encontrado

% $C_{18:2}$ = Percentual de ácido linoleico encontrado

% $C_{18:3}$ = Percentual de ácido linolênico encontrado

% $C_{20:1}$ = Percentual de ácido gadoleico encontrado

% $C_{22:1}$ = Percentual de ácido erúcico encontrado

3.5.3.3 Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação é uma expressão do comprimento médio das cadeias carbônicas de um determinado óleo, sendo definido como a quantidade de álcali necessária para saponificar uma determinada quantidade de amostra, e expresso como número de miligramas de KOH para 1 grama de óleo.

Neste estudo, o IS foi determinado por cálculo a partir da composição em ácidos graxos, conforme descrito por Dijkstra, Christie e Knothe (2007).

Cálculos:

$$MMo = (3 \times MM_{AG}) - 38$$

$$IS = \frac{168330}{MMo}$$

Em que:

IS = Índice de saponificação

MMo = Massa molecular relativa do óleo

MM_{AG} = Massa molecular relativa média dos ácidos graxos, sendo obtida a partir da soma das massas moleculares relativas de cada ácido graxo, por sua vez resultadas do produto da massa molecular de cada AG pela composição molar de seu correspondente éster metílico, após normalização do total para unidade.

3.5.4 Testes de qualidade e estabilidade oxidativas

3.5.4.1 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido é um parâmetro simples para determinação de rancidez oxidativa em suas primeiras fases em óleos e gorduras, baseado no poder oxidativo dos peróxidos orgânicos sobre o iodeto de potássio, sendo expresso em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra.

O índice de peróxido foi determinado em triplicata (método 326/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), utilizando 2,5 g de amostra para cada análise e solução de tiossulfato de sódio na concentração de 0,01N.

Cálculo:

$$IP = \frac{(Va - Vb) \times Fc \times 0{,}01}{Ma} \times 1000$$

Em que:

IP = Índice de peróxido

Va = Volume (mL) consumido de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 0,01N na titulação da amostra

Vb = Volume (mL) consumido de $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 0,01N na titulação do branco

Fc = Fator de correção da solução $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 0,01N

Ma = Massa da amostra em gramas

3.5.4.2 Índice de p-anisidina (IpA)

A p-anisidina (p-metoxi-anilina) reage com produtos secundários de degradação de materiais lipídicos (sobretudo 2-alquenais), produzindo compostos que absorvem em 350 nm. O índice de p-anisidina tem por definição o valor resultante de 100 (cem) vezes a absorbância detectada em solução de 1 (um) grama de óleo em mistura de solvente e reagente, em cubeta de 1 cm.

O teste de p-anisidina foi executado conforme método Cd 18b90 (AOCS, 2004).

Cálculo:

$$IpA = \frac{25 \times (1{,}2 \times As - Ab)}{Ma}$$

Em que:

IpA = Índice de p-anisidina

Ab = Leitura da absorbância da solução de óleo antes da reação com a p-anisidina

As = Leitura da absorbância da solução de óleo após a reação com p-anisidina

Ma = Massa da amostra em gramas

Pode-se calcular o valor total de oxidação (VTO ou TOTOX), relacionando-se o resultado obtido nesse teste com o encontrado como índice de peróxido, conforme equação abaixo:

$$VTO\ (Totox) = 2 \times IP + IpA$$

Em que:

VTO (Totox) = Valor total de oxidação

IP = Índice de peróxido

IpA = Índice de p-anisidina

3.5.4.3 Teste do ácido tiobarbitúrico (TBA ou TBARS)

Assim como o teste de p-anisidina, essa análise visa à caracterização do nível de compostos aldeídicos presentes em um óleo, correspondentes a mais da metade dos voláteis resultantes do processo oxidativo. Baseia-se na reação geradora de cor entre produtos de oxidação de ácidos graxos insaturados (TBARS) e o TBA, que resulta em absorção a 530 nm, sendo calculado e expresso como mg de malonaldeído por kg de óleo.

As análises foram executadas em triplicata, cada qual a partir de aproximadamente 200 mg de óleo, diluídos com butanol em balão de 25 mL sendo as leituras realizadas com cubetas de 10 mm, em espectrofotômetro UV-Vis (método 2.531, IUPAC, 1992).

Cálculo:

$$TBA = \frac{50 \times (Aa - Ab)}{Ma}$$

Em que:

TBA = Valor (número) de TBA

Aa = Leitura da absorbância da amostra após reação com TBA

Ab = Leitura da absorbância do branco

Ma = Massa de amostra em miligramas

3.5.4.4 Extinção específica por absorção em UV (K_{232} e K_{270})

A oxidação de ácidos graxos poliinsaturados gera hidroperóxidos com conseqüente deslocamento de duplas ligações e formação de dienos conjugados, que absorvem a 232 nm (Figuras 2.5 e 2.7). Alguns produtos secundários de degradação (como os trienos conjugados) absorvem a 270 nm. Este teste consiste em avaliar a absorbância de amostras de óleo solubilizadas com solvente apropriado, a 232 nm e 270 nm, permitindo avaliar o seu estado de oxidação.

As análises foram realizadas conforme descrição nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (método 343/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008), utilizando-se cerca de 0,25 g de óleo para cada uma de três replicatas, e diluições em balões volumétricos de 25 mL com isoctano como solvente, efetuando-se a leitura com cubeta de 10 mm em espectrofotômetro UV-Vis.

Cálculos:

$$K_{270} = \frac{A_{270}}{4 \times Ma}$$

$$K_{232} = \frac{A_{232}}{0{,}8 \times Ma}$$

Em que:

K_{232} = Extinção específica a 232 nm

K_{270} = Extinção específica a 270 nm

A_{232} = Leitura da absorbância a 232 nm

A_{270} = Leitura da absorbância a 270 nm

Ma = Massa da amostra em gramas

3.5.4.5 Índice de Estabilidade Oxidativa (IEO)

O índice de estabilidade oxidativa (IEO) refere-se a um critério de avaliação da resistência ou susceptibilidade de um óleo ao processo oxidativo. Pode ser obtido por meio da aceleração da atividade oxidativa no óleo (através do aumento de temperatura e influxo de ar), sob condições padronizadas, com determinação de um ponto final, relativo ao tempo decorrido antes que uma rápida deterioração deste ocorra, conhecido também como período ou tempo de indução (TI), normalmente mensurado em horas. Essa avaliação pode ser efetuada por intermédio de métodos não automatizados (AOM – 'Active Oxygen Method', 'Swift Test', 'Shaal Oven test'), ou por equipamentos (OSI e RANCIMAT) que medem o aumento na condutividade elétrica em vaso com água que recebe os voláteis (sobretudo ácidos carboxílicos) carreados por um fluxo de ar constante previamente borbulhado no óleo sob aquecimento. O IEO ou tempo de indução é determinado pelo ponto de interceptação das retas construídas a partir da curva de condutividade elétrica x tempo.

As análises dos óleos de baru foram realizadas em equipamento Rancimat. Para esta análise, foram utilizados 3 gramas do óleo bruto, a 110ºC, com fluxo de ar mantido a 10 L/h, e o tempo de indução foi determinado automaticamente pelo aparelho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das sementes de *Dipteryx alata* Vog. (baru)

As massas médias das sementes de baru variaram entre 1,10 g e 1,59 g, para as amostras 3I a 7I. A amostra 2I apresentou massa média inferior às demais (0,72 g), enquanto que a amostra 8I apresentou um resultado superior (2,41 g). Volpe e outros (2008) analisaram a morfometria de sementes de árvores situadas no município de Campo Grande, MS, em diferentes tipos de solos. Estes autores observaram que, embora haja diferença entre os valores médios encontrados para sementes de árvores em diferentes classes de solo, essa não é tão acentuada quanto à encontrada entre sementes de árvores situadas em uma mesma classe. Esses valores variaram entre 0,76 g e 2,38 g para solos arenosos, 0,65 g e 2,20 g para solos de característica intermediária, e 0,58 g a 2,07 g para solos argilosos. Sano, Ribeiro e Brito (2004) citam estudos com relatos de variações de 0,58 g a 2,14 g e de 0,87 g a 1,81 g. Dessa forma, os resultados encontrados nas amostras analisadas neste trabalho encontram-se dentro do padrão de amplitude característico da espécie.

A tabela 4.1 apresenta resultados de composição centesimal das sementes de baru comparados com dados reportados na literatura. Em todos os estudos, os principais componentes da semente de baru foram os lipídios e as proteínas.

De acordo com teste de Fisher para comparação de médias ($p<0,05$) pode-se afirmar que as amostras 2I e 4I apresentaram maior teor de lipídios com valores médios iguais a 36,40% e 37,64%, respectivamente. As médias para as amostras 3I, 5I, 6I e 7I não apresentam diferença estatística.

A amplitude (30,87 a 37,64%) e a média dos valores observados para os teores de lipídios obtidos nesta pesquisa encontram-se pouco acima dos relatados por Vera e outros (2009), porém inferiores aos demais relatados na literatura, entre 38,2 e 41,65%, como pode ser observado na tabela 4.1 (VALLILO; TAVARES; AUED, 1990 *apud* TOGASHI, 1993; TOGASHI, 1993; TAKEMOTO *et al*., 2001).

Quanto ao teor de proteínas, os valores encontrados estão na faixa de 17,88% a 21,21%. De acordo com teste de Fisher ($p<0,05$), as amostras 2I e 4I apresentaram menor teor proteico com médias respectivamente iguais a 18,45 % e 17,88 %, que as amostras 3I, 6I e 7I com médias iguais a 20,67%, 21,21% e 20,73%, respectivamente.

Para os cálculos dos teores proteicos foi utilizado o fator de conversão de nitrogênio total em proteína de 5,46, recomendado para matérias-primas ricas em lipídios (INSTITUTO

ADOLFO LUTZ, 2008). Este fator é inferior ao usado na literatura (6,25) e explica, parcialmente, os menores valores para teores de proteína, encontrados neste trabalho (Tabela 4.1). Para efeitos de comparação, a utilização do fator 6,25 para os cálculos resulta em teores de proteína entre 20,47 % a 24,28% (média: 22,57%), o que aproxima o resultado ao do valor médio (23,45%) obtido por Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993), mas ainda abaixo dos valores observados por Vera e outros (2009) e Togashi (1993).

Conforme mostrado na tabela 4.1, os resultados obtidos para cinzas encontram-se bem próximos dos reportados por outros autores. As análises de umidade apresentaram valor médio (7,19%) e amplitude (5,94 a 7,95%) acima dos observados em outras pesquisas, à exceção do estudo de Botezelli, Davide e Malavasi (2000), cujos valores médio (7,13%) e de amplitude (6,14 a 8,25%) apresentam-se similares.

Tabela 4.1: Composição química das sementes de *Dipteryx alata* Vog.

Composição centesimal	**Neste estudo**	**VALLILO; TAVARES; AUED[1]**	**TOGASHI[2]**	**TAKEMOTO *et al.*[3]**	**VERA *et al.*[4]**
Lipidios (%)	33,94 (30,87-37,64)	41,65[1]	40,27	38,2	33,28 (31,16-35,87)
Proteina (%)	19,72 (17,88-21,21)	23,45[1]	29,59	23,9	26,25 (25,16-27,69)
Umidade (%)	7,19 (5,94-7,95)	5,8[3]		6,1	3,99 (2,93-5,07)
Cinzas (%)	2,77 (2,50-2,96)	2,99[1]	2,83	2,7	
Carboidratos (%)*	36,44 (34,16-39,18)				

Fontes: [1]VALLILO; TAVARES, AUED, 1990, *apud* TOGASHI, 1993; [2]TOGASHI (1993); [3]TAKEMOTO *et al*.(2001); [4]VERA *et al*. (2009). *Por diferença

4.2 Processamento

Os rendimentos das extrações conduzidas por prensagem a frio em prensa semi-piloto foram todos acima de 30g/100g de amostra, com destaque para a extração da amostra 6I, cujo rendimento chegou a 38%. Estes resultados indicam que a amêndoa do baru apresenta potencial para industrialização como fonte de óleo vegetal, com rendimento superior ao conteúdo total lipídico de grãos de soja e sementes de algodão (18 a 20%) e ligeiramente inferior ao de sementes de girassol (35 a 45%), segundo O'Brien (2000a).

Os resultados indicam uma eficiência de extração acima de 89% em todos os casos analisados, percentual superior aos dados reportados por Rosenthal, Pyle e Niranjan (1996) para prensagem de grãos em escala comercial (75 a 85%).

4.3 Análise dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.

4.3.1 Composição em ácidos graxos

Nas tabelas 4.2 e 4.3 estão apresentados os resultados para composição em ácidos graxos das amostras de óleo pesquisadas, bem como os percentuais totais de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos insaturados (AGI), ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). Encontram-se registradas também as relações AGMI/AGPI e ácido oleico/ácido linoleico (C18:1/C18:2). Alguns cromatogramas podem ser visualizados no Anexo 1. A tabela 4.4 compara os resultados obtidos neste trabalho com os reportados em estudos anteriores.

O teor de ácido oleico das amostras, principal ácido graxo do óleo de *Dipteryx alata* Vog., encontra-se, tanto em média quanto em amplitude, muito semelhantes aos reportados por Vera e outros (2009) e por Garcia e outros (2007), conforme apresentado na tabela 4.4. Estes três estudos relatam teores acima dos observados por Togashi (1993) e abaixo dos constatados por Takemoto e outros (2001) e Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993).

Como se pode observar na tabela 4.4, os percentuais encontrados para o ácido linoleico são maiores que os registrados por Vera e outros (2009) e Garcia e outros (2007), porém semelhantes aos dos demais estudos. Uma vez que os teores de ácido gadoleico não diferem muito entre os dados reportados e os dos ácidos erúcico, linolênico, palmitoleico e vacênico são muito baixos, os resultados encontrados para o ácido linoleico definem as diferenças observadas nas relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico entre este estudo e os de Vera e outros (2009) e Garcia e outros (2007).

Óleos ricos em AG essenciais (linoleico e linolênico) têm sido relacionados à supressão da elastase de granulócito humano, enzima que degrada os tecidos em processos inflamatórios. O ácido oleico tem sido muito usado em cosmética, por suas propriedades emolientes e alta estabilidade (HERNANDEZ, 2005). Tais fatos credenciam o óleo de baru como matéria-prima potencial para uso na indústria farmacêutica e de cosméticos. Além disso, estudos de espectroscopia fotoacústica realizados com este óleo demonstram que ele possui banda de absorção no ultravioleta próximo, entre 300 nm e 400 nm, e por esse motivo, apresenta excelente potencial de uso como protetor solar (RODRIGUEZ *et al*., 2008).

Tabela 4.2: Composição em ácidos graxos e relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico dos óleos 2I a 5I*.

Ácidos graxos	Baru 2I	Baru 3I	Baru 4I	Baru 5I
16:0 (ác. palmítico)	5,07 ± 0,17	5,08 ± 0,16	5,20 ± 0,29	5,61 ± 0,18
17:0 (ác. margárico)	0,09 ± 0,00	0,08 ± 0,11	ND	0,11 ± 0,00
18:0 (ác. esteárico)	4,43 ± 0,11	4,34 ± 0,05	4,62 ± 0,10	4,14 ± 0,02
18:1 (ác. oleico)	48,60 ± 0,54	49,22 ± 0,23	47,62 ± 0,19	47,75 ± 0,03
18:2 (ác. linoleico)	28,81 ± 0,56	28,60 ± 0,17	28,40 ± 0,59	28,91 ± 0,09
18:3 (ác. linolênico)	0,12 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,015	0,13 ± 0,02
20:0 (ác. araquídico)	1,23 ± 0,03	1,15 ± 0,04	1,18 ± 0,05	1,28 ± 0,03
20:1 (ác. gadoleico)	2,64 ± 0,05	2,70 ± 0,08	3,01 ± 0,13	2,86 ± 0,04
22:0 (ác. behênico)	3,52 ± 0,12	3,81 ± 0,12	4,66 ± 0,40	3,89 ± 0,18
22:1 (ác. erúcico)	0,28 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,46 ± 0,12	0,30 ± 0,02
23:0 (ác. tricosanóico)	0,04 ± 0,04	ND	0,09 ± 0,07	0,12 ± 0,00
24:0 (ác. lignocérico)	5,26 ± 0,26	4,60 ± 0,21	4,68 ± 0,45	5,05 ± 0,20
AGS	19,56 ± 013	19,03 ± 0,37	20,43 ± 0,64	20,04 ± 0,23
AGI	80,44 ± 0,13	80,97 ± 0,37	79,57 ± 0,64	79,96 ± 0,23
AGMI	51,51 ± 0,66	52,24 ± 0,24	51,09 ± 0,32	50,91 ± 0,12
AGPI	28,93 ± 0,65	28,73 ± 0,20	28,48 ± 0,72	29,05 ± 0,12
AGMI / AGPI	1,78	1,82	1,79	1,75
18:1 / 18:2	1,69	1,72	1,68	1,65

*Valores expressos com média percentual ± desvio-padrão
** ND = Não detectado

Hu e Stampfer (1999) creditam boa parte dos efeitos saudáveis da ingestão de castanhas e seus óleos aos altos teores de C18:1. A substituição de AGS por AGMI em dietas hipo-lipídicas resultou em aumento da sensibilidade a insulina (VESSBY *et al.*, 2001) e tem sido evidenciada uma relação entre ácido oleico a regulação hipotalâmica da homeostase da glicose (WANG *et al.*, 2006). O mecanismo anorexígeno (supressão do apetite) relacionado à

ingestão de C18:1 tem sido relacionado à regulação direta, por β-oxidação em neurônios do hipotálamo (YOUNG-HWAN *et al.*, 2009).

Tabela 4.3: Composição em ácidos graxos e relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico dos óleos 6I a 8I*.

Ácidos graxos	Baru 6I	Baru 7I	Baru 8I
16:0 (ác. palmítico)	5,38 ± 0,07	5,32 ± 0,15	5,48 ± 0,17
17:0 (ác. margárico)	ND	ND	ND
18:0 (ác. esteárico)	5,57 ± 0,03	4,39 ± 0,03	4,95 ± 0,07
18:1 (ác. oleico)	47,65 ± 0,16	45,73 ± 0,40	47,82 ± 0,11
18:2 (ác. linoleico)	28,81 ± 0,04	30,66 ± 0,29	28,48 ± 0,18
18:3 (ác. linolênico)	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,00
20:0 (ác. araquídico)	1,46 ± 0,00	1,20 ± 0,04	1,41 ± 0,07
20:1 (ác. gadoleico)	2,23 ± 0,06	2,64 ± 0,09	2,32 ± 0,13
22:0 (ác. behênico)	4,06 ± 0,06	4,51 ± 0,26	4,21 ± 0,25
22:1 (ác. erúcico)	0,18 ± 0,02	0,33 ± 0,04	0,26 ± 0,04
23:0 (ác. tricosanóico)	0,07 ± 0,07	0,09 ± 0,00	0,08 ± 0,01
24:0 (ác. lignocérico)	4,48 ± 0,07	5,05 ± 0,44	5,05 ± 0,42
AGS	21,00 ± 0,10	20,53 ± 0,73	21,13 ± 0,43
AGI	79,00 ± 0,10	79,47 ± 0,73	78,87 ± 0,43
AGMI	50,06 ± 0,10	48,70 ± 0,38	50,33 ± 0,18
AGPI	28,94 ± 0,03	30,77 ± 0,35	28,54 ± 0,28
AGMI / AGPI	1,73	1,58	1,76
18:1 / 18:2	1,65	1,49	1,68

*Valores expressos com média percentual ± desvio-padrão
** ND = Não detectado

Estudos epidemiológicos em países mediterrâneos com alto consumo dietético de AGMI apontam correlações com menor incidência de câncer de mama (MARTIN-MORENO *et al.*, 1994), e uma avaliação recente mostrou que o ácido oleico promove apoptose de

células de mama cancerosas (MENENDEZ *et al.*, 2005). Adicionalmente, tem sido demonstrada inibição da agregação de proteínas amilóides (associadas a doenças degenerativas, como Parkinson, Huntington e Alzheimer) por ácido oleico (FANG *et al.*, 2006) e outras pesquisas relacionam sua proteção contra o declínio cognitivo com a melhoria da qualidade das membranas biológicas, menos susceptíveis à oxidação e propagação da peroxidação lipídica e com fluidez funcional ótima (SOLFRIZZI *et al.*, 1999). Este também seria o principal motivo pelo qual óleos com altos teores em C18:1 (como oliva e amendoim geneticamente enriquecido em oleico) implicariam na redução de riscos de acidentes coronarianos e de incidência de várias afecções relacionadas aos perfis lipídicos plasmáticos (O'BYRNE; KNAUFT; SHIREMAN, 1997, PARTHASARATHY *et al.*, 1990, DE LORGERIL; SALEM, 2000, ROS; MATAIX, 2006).

Esses motivos reforçam a importância dada às novas modificações genéticas em óleos que visam ao seu enriquecimento em C18:1 para melhorar a resistência à oxidação. Mas, acima disso, ressaltam a importância do conhecimento de novas fontes nobres e naturalmente ricas em ácido oleico para nutrição humana, como é o caso do óleo de baru, cujo perfil (à exceção do teor de ácido linolênico) muito se aproxima do recomendável para prevenção de doenças cardiovasculares (> 50% C18:1, > 17% C18:2 e > 7% C18:3), segundo Arnoldi, 2004.

Os teores de C16:0 (ácido palmítico) e C18:0 (ácido esteárico) encontrados são menores do que os relatados por outros estudos, à exceção do ácido esteárico, em Vallilo, Tavares e Aued (1990), *apud* Togashi (1993) enquanto que os valores para os ácidos behênico e lignocérico se aproximam mais dos observados por Garcia e outros (2007).

Dos ácidos graxos que se apresentam com teores menores que 1%, não foi detectada a presença dos ácidos mirístico e heneicosanóico ou dos ácidos palmitoleico e vacênico, observadas por Vera e outros (2009) e Garcia e outros (2007), respectivamente. Considerando as condições em que foram realizadas as análises, tais componentes, se presentes, encontram-se abaixo dos limites de detecção (0,05%). Foi verificada a presença de ácido margárico em três das sete amostras, enquanto que o ácido tricosanóico foi encontrado em seis destas. Todos os demais componentes listados foram detectados nas sete amostras, sendo que os teores de ácido linolênico situaram-se numa pequena faixa acima de 0,1% e os teores de ácido erúcico não ultrapassaram 0,5%.

Tabela 4.4: Composição em ácidos graxos e relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico de óleos de baru encontrados em diversos estudos

	Neste Estudo	**VALLILO; TAVARES; AUED[1]**	**TOGASHI[2]**	**TAKEMOTO *et al.*[3]**	**GARCIA *et al.*[4]**	**VERA *et al.*[5]**
$C_{14:0}$ (miristico)	ND	--	--	--	--	0,03 (0,02-0,05)
$C_{16:0}$ (palmítico)	5,31 (5,07-5,61)	7,40	7,16	7,6	7,8	6,10 (5,14-6,58)
$C_{16:1}$ (palmitoleico)	ND	--	--	--	0,1	--
$C_{17:0}$ (margárico)	0,04 (0-0,11%)	--	--	--	0,1	0,06 (0,06-0,08)
$C_{18:0}$ (esteárico)	4,63 (4,14-5,56)	3,12	5,33	5,4	6,2	5,27 (3,96-6,41)
$C_{18:1}$ (oleico)	47,77 (45,73-49,21)	50,17	44,53	50,4	46,8	47,15 (45,57-48,98)
$C_{18:1}$ (vacênico)	ND	--	--	--	0,1	--
$C_{18:2}$ (linoleico)	28,95 (28,40-30,66)	30,70	31,70	28	24,3	25,51 (22,82-29,70)
$C_{18:3}$ (linolênico)	0,12 (0,11-0,13)	--	2,23	--	0.1	0,13 (0,10-0,16)
$C_{20:0}$ (araquídico)	1,27 (1,15-1,46)	0,82	1,40	1,07	1,6	1,39 (1,14-1,65)
$C_{20:1}$ (gadoleico)	2,63 (2,23-3,01)	--	--	2,7	3,1	2,71 (2,25-3,17)
$C_{21:0}$ (heneicosanoico)	ND	--	--	--	--	0,09 (0,03-0,24)
$C_{22:0}$ (behênico)	4,09 (3,52-4,66)	2,12	3,19	2,6	4,5	4,39 (3,12-5,82)
$C_{22:1}$ (erúcico)	0,30 (0,18-0,46)	--	--	--	0,4	0,05 (0,01-0,09)
$C_{23:0}$ (tricosanóico)	0,07 (0-0,12%)	--	--	--	--	0,13 (0,06-0,25)
$C_{24:0}$ (lignocérico)	4,88 (4,48-5,26)	--	3,93	2,1	4,8	5,42 (3,84-6,74)
AGS	20,25 (19,03-21,13)	13,5	21,0	18,8	25,0	22,92 (19,84-25,73)
AGI	79,75 (78,87-80,97)	80,9	78,46	81,1	74,8	75,58 (73,46-79,19)
AGMI	50,69 (48,70-52,24)	50,17	44,53	53,1	50,4	49,91 (48,11-51,26)
AGPI	29,06 (28,48-30,77)	30,7	33,93	28	24,3	25,64 (22,92-29,84)
AGMI / AGPI	1,75 (1,58-1,82)	1,63	1,31	1,90	2,07	1,95 (1,62-2,20)
18:1 / 18:2	1,65 (1,49-1,72)	1,63	1,40	1,80	1,93	1,85 (1,53-2,09)

*Valores em percentuais. **ND = Não detectado. Fontes: [1]VALLILO; TAVARES, AUED, 1990, *apud* TOGASHI, 1993; [2]TOGASHI (1993); [3]TAKEMOTO *et al.*(2001); [4]GARCIA *et al.* (2007); [5]VERA *et al.* (2009).

Os teores de ácido linolênico encontram-se muito próximos dos demais reportados (entre 0,10% e 0,16%), à exceção de Togashi (1993), cujo percentual (2,23%) relatado situa-

se bem acima, e provavelmente refere-se ao ácido gadoleico, estando os picos C18:3 e C20:0 sobrepostos, em função das limitadas condições analíticas utilizadas. Os teores de ácido erúcico encontram-se semelhantes aos observados por Garcia e outros (2007), porém acima do verificado por Vera e outros (2009). O ácido erúcico tem sido motivo de controvérsia com relação ao seu potencial tóxico para humanos. Em ratos de laboratório, o uso dietético de óleos em que este AG constitui de 30 a 60% do total de ácidos graxos (como mostarda e colza – *Brassica* spp.) foi associado a lesões cardíacas, enquanto que experimentos em um número de espécies observaram correlação entre sua utilização e a ocorrência de lipidose miocárdica. O óleo de canola, resultado de melhoramentos que reduziram o teor de ácido erúcico a menos de 2%, é reconhecido nos Estados Unidos como seguro (GRAS), e pesquisas de avaliação de risco e revisão toxicológica na Austrália e Nova Zelândia concluíram que mesmo grandes consumidores só correriam o risco de exceder o limite diário de consumo potencialmente tóxico, caso o percentual desse ácido graxo ultrapassasse esse valor máximo. Desta forma, mesmo os maiores teores de ácido erúcico encontrados em óleo de baru nesta pesquisa situam-se bem abaixo desses limites (PRZYBYLSKI *et al.*, 2005, FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND, 2003).

Os óleos testados apresentaram cerca de 20% de ácidos graxos saturados (AGS) e 80% de insaturados (AGI), com pequena variação entre as amostras, valores estes próximos (e intermediários) aos observados por Togashi (1993) e Takemoto e outros (2001), porém com diferenças médias de 3% a 5% com relação ao observado por Vera e outros (2009) e Garcia e outros (2007). Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993) reportaram 4,94% como sendo referentes a “outros” ácidos graxos e, portanto não permitem comparação neste aspecto.

Os teores médios de AGS observados para as amostras 6I a 8I (20,9%) muito se assemelham aos reportados por Togashi (1993), que trabalhou com amostras oriundas da mesma localidade. A amostra 7I, em particular, foi a que apresentou menor teor de ácido oleico e o maior em linoleico, resultando nos menores valores para as relações AGMI/AGPI e oleico/linoleico.

4.3.2 Propriedades Físicas

4.3.2.1 Densidade e índice de refração

Os resultados de densidade relativa e densidade absoluta, assim como os de índice de refração das amostras de óleo de baru estão apresentados na tabela 4.5. De acordo com teste de Fisher ($p < 0,05$) não se observou diferença significativa entre as amostras analisadas. A

tabela 4.6 compara os valores de densidade e índice de refração obtidos neste estudo, para o óleo de baru, com dados reportados para outros óleos vegetais.

Os resultados de densidade obtidos neste trabalho apresentaram-se compatíveis com os observados para óleos vegetais (faixa de 0,91 a 0,93) e muito semelhantes aos de outras castanhas com perfis de AG semelhantes (tabela 4.6). Esperava-se, no entanto, uma menor amplitude nos valores encontrados, e tais variações podem ser devidas à presença de umidade em concentrações variáveis nas amostras, uma vez que estas não foram dessecadas.

Tabela 4.5: Índices de refração (40°C), densidades relativa e densidades de massa (25°C) das amostras de óleo de *Dipteryx alata* Vog.

	η^{40}_{D}	d^{25}_{25}	ρ_{25} (g/cm^3)
Baru 2I	1,4622	0,9103	0,9102
Baru 3I	1,4623	0,9102	0,9101
Baru 4I	1,4623	0,9140	0,9140
Baru 5I	1,4624	0,9098	0,9097
Baru 6I	1,4623	0,9165	0,9164
Baru 7I	1,4625	0,9100	0,9099
Baru 8I	1,4625	0,9121	0,9120

Pode-se afirmar, pela tabela 4.6, que o índice de refração depende do nível de insaturação geral do óleo. Óleos e gorduras com baixo índice de iodo (II), como coco e manteiga de cacau (6 a 11 e 32 a 40, respectivamente) apresentam valores de índice de refração mais baixos que os de óleos mais insaturados, como os de algodão, milho ou soja (100 a 115, 107 a 128 e 124 a 139, respectivamente). Além disso, o índice de refração também varia de modo proporcional ao comprimento da cadeia carbônica, o que possivelmente explica as diferenças nos valores encontrados para óleos com II semelhantes (O'BRIEN *et al.*, 2005). Os índices de refração a 40°C dos óleos de baru estão entre 1,4622 e 1,4625, similares ao valor 1,4610 observado por Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Drummond (2008) para o óleo de baru. Tais resultados são compatíveis com o perfil de II obtido neste trabalho (93-95, tabela 4.9), e muito próximos aos observados em óleos de outras castanhas ou nozes ricas em ácido oleico, como amendoim, castanha-de-caju, avelã e amêndoa (II entre 79 e 101).

Tabela 4.6: Índices de refração e densidades relativas de óleos e gorduras vegetais

	η^{40}_{D}	d^{25}_{25}	d^{15}_{15} * e d^{20}_{20}**
Amêndoa[2] (***Prunus dulcis***)	1,462-1,466	0,910-0,916	
Algodão[1] (***Gossypum* spp.**)	1,458-1,466		0,918-0,916**
Avelã[2] (***Corylus avellana***)	1,456-1,463	0,908-0,915	
Amendoim (***Arachis hypogaea***)	1,460-1,465[1] (1,462-1,464)[3]	0,912-0,920[3]	0,914-0,917[1]**
Castanha-de-caju[2] (***Anacardium occidentale* L.**)	1,462-1,464		0,911-0,918*
Castanha-do-pará[2] (***Bertholletia excelsa***)	1,458-1,462	0,910-0,912	
Coco[1] (***Cocus nucifera***)	1,448-1,450		0,908-0,921 (d^{40}_{20})
Pistache[2] (***Pistacia vera***)	1,460-1,466		0,915-0,920*
Noz[2] (***Juglans regia***)	1,469-1,471	0,923-0,925	
Manteiga de cacau[1] (***Theobroma cacao***)	1,456-1,458	0,973-0980	
Milho[1] (***Zea mays***)	1,465-1,468		0,917-0,925**
Soja[1] (***Glycine max***)	1,466-1,470		0,919-0,925**
Baru[4] (***Dipteryx alata* Vog.**)	1,4622-1,4625	0,9124-0,9191	

Fontes: [1]GUNSTONE, 2004, [2]FIRESTONE, 2006, [3]USP 30-NF 25, 2007, [4]Este estudo.

4.3.2.2 Viscosidade

Os resultados observados para viscosidade dos óleos de baru (tabela 4.7) mostram que há diferenças significativas entre as amostras de acordo com teste de Fisher ($p<0,05$). Na faixa de temperatura analisada (20°C a 50°C) os menores valores foram registrados para a amostra 2I e os maiores para a amostra 8I. As pequenas heterogeneidades observadas na composição em ácidos graxos das amostras não justificam as diferenças nos valores encontrados para viscosidade. Porém, o fator composição em ácidos graxos não é o único que pode interferir na viscosidade dos óleos. Tais diferenças podem estar relacionadas a outros componentes (como por exemplo, fosfatídios e umidade) não pesquisados neste estudo e que, presentes em diferentes proporções na fração lipídica, podem modificar seus perfis de escoamento. Em particular, a amostra 2I mostra-se com viscosidade bem abaixo das demais, além de ser o óleo com menor resultado para energia de ativação, fatos que provavelmente devem-se à umidade presente nesta amostra.

Tabela 4.7: Viscosidades e Energias de ativação dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.

	Temperatura	Baru 2I	Baru 3I	Baru 4I	Baru 5I	Baru 6I	Baru 7I	Baru 8I
Viscosidade média (cP)	20°C	22,12	41,69	57,59	64,87	61,99	65,68	69,15
	30°C	14,69	27,16	34,15	41,51	40,01	42,99	44,84
	40°C	10,00	16,63	26,76	28,55	27,02	29,59	29,74
	50°C	7,62	9,73	16,67	20,28	18,80	20,78	20,85
Energia de ativação (E_A)	(kJ/mol.K)	28,82	36,72	32,03	30,93	31,49	30,34	31,70
	(kcal/mol.K)	6,88	8,77	7,65	7,39	7,52	7,25	7,57

Como esperado, os valores de viscosidade dos óleos decresceram exponencialmente com o aumento da temperatura. A figura 4.1 registra este comportamento para as sete amostras analisadas. Os resultados de energia de ativação (Tabela 4.7) indicam que a amostra 3I foi a mais sensível ao aumento de temperatura.

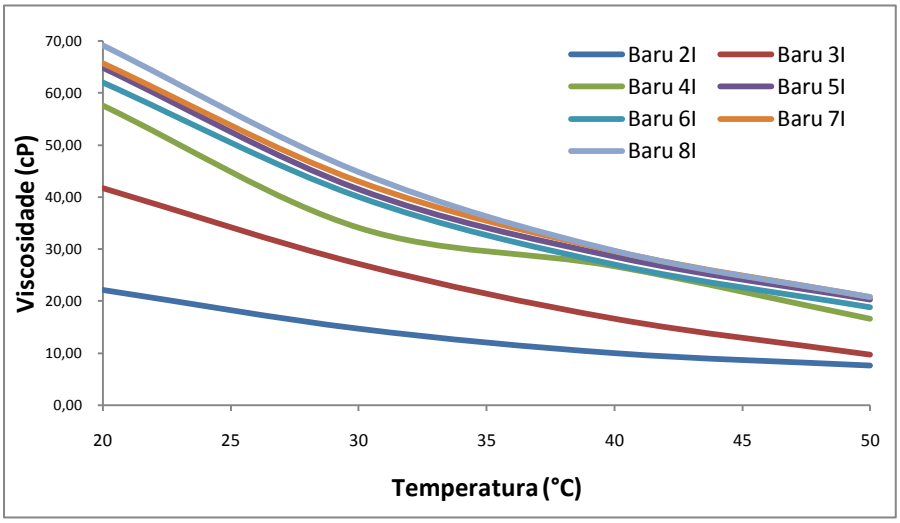


Figura 4.1: Comportamento da viscosidade dos óleos de *Dipteryx alata* Vog. em função da temperatura.

Os valores de energia de ativação encontrados para o óleo de baru são bastante semelhantes aos reportados na literatura para outros óleos vegetais (tabela 4.8). Os valores de viscosidade, por sua vez, encontram-se abaixo dos relatados para outros óleos.

Tabela 4.8: Viscosidades e Energias de ativação de óleos vegetais

	Viscosidade (cP)		Energia de ativação (kJ/mol.K)
	20°C	50ºC	
Açafrão[1]	62,60	22,32	29,3
Amêndoa[1]	81,92	26,88	31,7
Amendoim[1]	83,99	27,45	33,3
Avelã[1]	85,71	27,40	32,0
Buriti[2]	75,04	25,14	--
Canola[1]	78,74	25,78	31,6
Castanha-do-pará[2]	70,83	22,59	--
Gergelim[1]	74,75	24,83	30,7
Girassol[1]	75,53	25,04	30,7
Macadâmia[2]	80,39	24,72	--
Milho[1]	67,95	23,26	30,0
Nozes[1]	59,00	21,20	28,7
Oliva[1]	86,62	27,18	31,9
Semente de uva	60,04[2] / 76,00[1]	20,74[2] / 25,27[1]	31,9
Soja[1]	69,83	23,58	31,1
Baru[3]	54,73 ± 16,96	16,39 ± 5,50	31,72 ± 2,45

Fontes: [1]FASINA *et al.* (2006), [2]CERIANI *et al*. (2008), [3]Este estudo

Considerando que a viscosidade depende da composição em ácidos graxos, alguns estudos visam estabelecer correlações entre esses dois fatores (BOYACI *et al*., 2002). A viscosidade de um óleo tem relação direta com algumas das características químicas dos lipídios, como grau de insaturação e tamanho da cadeia carbônica. Por esse motivo, Abramovič e Klofutar (1998) pesquisaram alguns destes fatores e encontraram resultados razoáveis relacionando índice de iodo e viscosidade para alguns óleos vegetais. Juyoung e outros (2010) também encontraram R^2 = 0,71 para conteúdo em ácido linoleico e energia de ativação dos óleos vegetais pesquisados. Tais correlações não foram verificadas para as amostras analisadas no presente estudo. Isto ocorre, pois estas correlações se aplicam usualmente para óleos refinados. O teor de fosfolipídios, ceras e outros componentes insaponificáveis têm efeito relevante na viscosidade dos óleos brutos.

4.3.3 Índices analíticos

4.3.3.1 Índice de iodo (II) e Índice de saponificação (IS)

Os índices de iodo e saponificação foram calculados a partir do resultado da análise de composição em ácidos graxos, e encontram-se registrados na tabela 4.9.

Os resultados para índice de saponificação apresentam-se intermediários aos obtidos experimentalmente por Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993) e Togashi (1993), respectivamente 180,6 e 190,0 mg KOH/g . Como as diferenças nos tamanhos das cadeias carbônicas dos ácidos graxos encontrados são mínimas, as variações observadas provavelmente devem-se a questões analíticas.

Tabela 4.9: Índices de iodo e saponificação dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.

	2I	**3I**	**4I**	**5I**	**6I**	**7I**	**8I**	**Média ± D.P.**
Índice de Iodo (II)	94,28	94,55	93,14	93,96	93,09	95,02	92,78	93,83 ± 0,85
Índice de saponificação (IS)	187,30	187,50	187,08	187,30	187,55	187,12	187,25	187,30 ± 0,18

Os valores de índice de iodo para óleo da baru reportados por Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993) e Togashi (1993) foram respectivamente 84,8 e 91,6. Ambos encontram-se abaixo do calculado neste estudo, muito embora tenha sido observado um teor médio menor de AGPI e um valor intermediário de AGI (Tabela 4.4). Tais resultados confirmam estudos que demonstram que os valores calculados de II são maiores que os obtidos experimentalmente pelo método de Wijs, uma vez que os cálculos não incorporam pequenas diferenças nas massas moleculares ou de componentes da matéria insaponificável, altamente insaturados, como carotenóides, por exemplo. Novos cálculos utilizando a fórmula proposta por Kyriakidis e Katsiloulis (2000), com os coeficientes determinados para o azeite de oliva (o único dos óleos testados ricos em C18:1), resultou em II médio de 87,57 ± 0,72, valor intermediário aos reportados pelos autores supra-citados.

4.3.3.2 Índice de acidez (IA)

Os valores de acidez dos óleos de baru, analisados cerca de três dias após a segunda extração, variaram entre 0,071 e 0,098% (tabela 4.10). Estes resultados são considerados muito baixos, sobretudo por se tratar de um óleo bruto. Dentre as exigências para classificação de óleo de oliva como extravirgem, uma delas é a de acidez livre (expressa em ácido oleico) menor que 1% (FIRESTONE, 2005) ou 0,8% (BRASIL, 2005). Para o óleo de amendoim, prensado a frio, não deve exceder 4 mg KOH/g (PATTEE, 2005), valor máximo igual ao permitido para óleos prensados a frio e não refinados, pela legislação brasileira (BRASIL, 2005). Esses limites estão bem acima do encontrado na amostra mais ácida de óleo de baru (8I), cujo valor, por sua vez foi mais de duas vezes superior aos das demais amostras (tabela 4.10), e pode ser explicada pelo fato de ter sido conduzida após armazenamento do óleo por oito meses, diferentemente dos demais, analisados poucos dias após a segunda atividade extrativa. Este resultado indicou que o óleo da amêndoa foi preservado após a colheita, nas condições de armazenamento, sem necessidade de qualquer tratamento para inativação enzimática.

A acidez percentual reportada por Vallilo, Tavares e Aued (1990) *apud* Togashi (1993) de 0,85% é quase quatro vezes maior que a encontrada na amostra mais ácida (8I). Tal fato provavelmente deve-se ao processo de extração em Soxhlet usado por estes autores, resultando em aceleração da atividade oxidativa no óleo, o que inviabiliza uma comparação apropriada.

Tabela 4.10: Índice de acidez e acidez percentual dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.

	Índice de acidez (mg KOH/g)	**Acidez** (% em ácido oleico)
Baru 2I	0,183 ± 0,044	0,092 ± 0,022
Baru 3I	0,195 ± 0,083	0,098 ± 0,042
Baru 4I	0,142 ± 0,045	0,071 ± 0,023
Baru 5I	0,143 ± 0,005	0,072 ± 0,002
Baru 6I	0,167 ± 0,023	0,084 ± 0,012
Baru 7I	0,177 ± 0,095	0,089 ± 0,048
Baru 8I	0,454 ± 0,322	0,228 ± 0,162

4.3.4 Testes de qualidade e estabilidade oxidativas

Os resultados obtidos nos testes de grau oxidativo encontram-se registrados na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Índices de grau oxidativo dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.*

	IP (mEq O_2/kg)	IpA	TBARS	$E^{1\%}_{1cm}$ ($K_{232\ nm}$)	$E^{1\%}_{1cm}$ ($K_{270\ nm}$)
Baru 2I	2,65 ± 0,42	-2,44 ± 1,08	0,012 ± 0,003	2,259 ± 0,197	0,496 ± 0,040
Baru 3I	5,50 ± 0,91	-2,92 ± 1,13	0,013 ± 0,003	2,906 ± 0,360	0,454 ± 0,029
Baru 4I	2,73 ± 0,45	-0,35 ± 0,66	0,013 ± 0,002	2,700 ± 0,206	0,384 ± 0,020
Baru 5I	1,69 ± 0,05	-0,32 ± 0,11	0,019 ± 0,007	2,384 ± 0,064	0,366 ± 0,043
Baru 6I	2,55 ± 0,50	-1,73 ± 0,61	0,012 ± 0,002	2,470 ± 0,253	0,386 ± 0,034
Baru 7I	3,03 ± 0,51	-0,56 ± 0,91	0,017 ± 0,004	2,468 ± 0,174	0,332 ± 0,038
Baru 8I	2,57 ± 0,37	-0,22 ± 0,25	0,023 ± 0,006	2,576 ± 0,104	0,522 ± 0,044

*Valores expressos com média ± desvio-padrão

4.3.4.1 Índice de peróxido (IP)

A amostra 3I apresentou um IP maior que as demais, seguida pela amostra 7I. O menor valor foi observado na amostra 5I. Como, à exceção da amostra 8I, todos os demais óleos haviam sido extraídos recentemente, e por um processamento pouco agressivo sob o ponto de vista oxidativo, pode-se creditar as diferenças observadas a reações ocorridas ainda nas sementes. A legislação nacional estabelece que óleos prensados a frio e não refinados podem apresentar IP de até 15 mEq O_2/kg (BRASIL, 2005), estando, portanto, todas as amostras abaixo deste limite.

4.3.4.2 Índice de p-anisidina (IpA)

O índice de p-anisidina tem sido amplamente utilizado, e a ele tem sido creditada boa correlação com análises sensoriais. Porém, os resultados observados no teste de p-anisidina não esclarecem o estado oxidativo dos óleos em questão, pois foram obtidos, em todas as amostras, valores negativos para essa análise.

Osawa (2005) também observou alguns resultados negativos para este teste, mesmo após custosas e infrutíferas tentativas de reduzir a umidade dos reagentes e solventes aos

valores máximos exigidos de 0,1%, uma vez que este fator interfere no resultado analítico, que tende a ser mais baixo. Apesar de irreais, a partir dos resultados negativos pode-se inferir, no entanto, que as amostras não se encontram em estado oxidativo avançado, situação na qual os valores lidos como As (absorbância da solução de óleo após a reação com p-anisidina, conforme equação em 3.5.4.2) seriam suficientemente altos para resultar em valores positivos de IpA.

4.3.4.3 TBARS

Os resultados para substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) variaram entre 0,012 e 0,023. Estes resultados encontram-se bem abaixo dos valores reportados para óleo bruto de canola (entre 0,07 e 0,21), utilizando a mesma metodologia (POKORNY; DIEFFENBACHER, 1989), e um pouco acima dos observados por Jeung e outros (2006) para azeite de oliva extravirgem (entre 0,006 e 0,008). Valores tão abaixo da unidade sequer permitem diferenciar as amostras, além do que, resultados para este teste só têm boa significância quando comparam-se exemplares de um mesmo material em diferentes estádios de oxidação (GRAY, 1978). Adicionalmente, o óleo de baru encaixa-se no perfil oleico-linoleico, cujos produtos de oxidação não respondem a este teste com boa sensibilidade, uma vez que este se adéqua mais à detecção em AGPI com três ou mais insaturações (JANEIRO, 1990 *apud* FRANKEL, 1993, GRAY, 1978). Não foram encontradas correlações (R^2) maiores que 0,41 entre este teste e outros.

4.3.4.4 Extinção específica a 232nm e 270 nm (K_{232} e K_{270})

Os resultados para K_{232} situam-se entre 2,26 e 2,91, e os de K_{270} entre 0,33 e 0,52. Não existe menção na legislação brasileira de limites para resultados neste teste, porém esta análise é critério internacional para qualificação do azeite de oliva. Segundo Clodoveo e outros (2007), os valores máximos permitidos para K_{232} e K_{270} de azeite de oliva extravirgem são respectivamente 2,50 e 0,20. Os valores observados para K_{270} situam-se todos acima deste limite, sendo que, apresentam-se com valores acima deste limiar de K_{232} as amostras 3I, 4I e 8I (ligeiramente). Os demais óleos também não registraram valores muito abaixo desse patamar.

Os mesmos autores testaram amostras de azeite de oliva extravirgem (acidez em torno de 0,25%) armazenados por trinta dias, que demonstraram aumento dos valores de K_{232},

mesmo a 5°C. Apesar de mantidas sob congelamento, as análises dos óleos de baru foram realizadas cerca de oito meses após sua extração, o que sugere que estes valores poderiam ser menores, imediatamente após a extração. Análises com óleo prensado de semente de maconha (*Cannabis sativa*) apresentaram valores de K_{232} entre 3,50 e 4,18 e de K_{270} entre 0,95 e 1,43 (ANWAR; LATIF; ASHRAF, 2006); com óleo de *Moringa concanensis* (teor de C18:1 = 68%) extraída em Soxhlet, foram reportados valores de 3,17 e 0,65 para K_{232} e K_{270}, respectivamente (MANZOOR *et al.*, 2007). Foram também relatados valores de K_{232} para várias amostras de óleos de castanhas extraídas com solventes (amêndoa, castanha-do-pará, avelã, pistache, etc.) entre 0,5 e 2,6 (MIRALIAKBARI; SHAHIDI, 2008).

De qualquer forma, uma vez que não se conhecem outros componentes do óleo de baru que absorvam nessa faixa como, por exemplo, carotenóides, estes resultados não podem ser tomados como definitivos na avaliação do estado oxidativo dos óleos analisados. Wan (2000) afirma que a análise de K_{232} depende fortemente do perfil de AG e que não se deve estabelecer comparações entre óleos com diferentes composições químicas. Segundo Gutierrez e outros (1997) os resultados das determinações de extinção específica a 232 nm não informam o grau de deterioração do óleo, pois o efeito da oxidação sobre diferentes ácidos graxos insaturados varia em qualidade e magnitude, não podendo ser usado para comparação direta do estado oxidativo das diferentes espécies de óleos e gorduras. Como resultado, este método deve ser usado como uma medida relativa da oxidação em um óleo somente quando a composição em ácidos graxos é conhecida (HAMMOND *et al.*, 2005, KULÅS; ACKMAN, 2001).

Considerando que, assim como a absorbância a 232 nm, o IP também detecta os produtos primários do processo oxidativo, verificou-se a correlação entre os dois resultados, que apresentou $R^2 = 0,6034$.

Os valores de K_{270}, por sua vez, relacionam-se a produtos secundários de oxidação, porém não foram encontradas correlações entre este teste e os demais (IpA e TBARS) executados com essa finalidade, porém chama a atenção a amostra 8I, que apresentou os maiores valores para estes três testes, sendo também a amostra mais ácida de todas. Correlações entre IA e TBARS e entre IA e K_{270} estão em torno de 0,5 (R^2).

4.3.4.5 Índice de estabilidade oxidativa (IEO)

Os resultados para o teste realizado no Rancimat (tabela 4.12) apresentaram variações para as diferentes amostras entre 2,1 e 6,2 horas. Os tempos de indução foram registrados

automaticamente pelo aparelho, porém a análise dos gráficos suscita dúvidas quanto à exata determinação do ponto de inflexão da curva, sobretudo para a amostra 3I (Anexo 2). Neste caso, em particular, nas três replicatas, o perfil dos gráficos é semelhante, e quase linear, dificultando qualquer tratamento posterior, mesmo que manualmente.

Tabela 4.12: Índices de estabilidade oxidativa (tempos de indução) dos óleos de *Dipteryx alata* Vog.

	Baru 2I	**Baru 3I**	**Baru 4I**	**Baru 5I**	**Baru 6I**	**Baru 7I**	**Baru 8I**
TI (h)	5,60	2,13	5,75	4,45	6,22	3,61	5,83

Comparações entre resultados de estabilidade oxidativa em Rancimat para diferentes óleos vegetais são prejudicadas pelas diferentes condições analíticas empregadas nos diversos estudos realizados, com temperaturas variando principalmente entre 90°C e 150°C, massas de amostra entre 2 g e 12 g, e fluxo de ar de 10 a 20 L/h. Fahroosh (2007) observou que com amostras de menor tamanho (até 3 gramas), fluxos de ar mais altos podem, ao contrário de promover maior oxidação, reduzir essa atividade reacional, diminuição essa provavelmente causada pela turbulência do meio que resulta em maior escape de O_2 do que o necessário para a oxidação lipídica. Observa o autor não haver diferenças para amostras de 6 gramas com fluxos de ar entre 10 e 20 L/h, nem para amostras de 3 gramas com fluxos de ar entre 10 e 15 L/h. No entanto, qualquer variação na temperatura de análise muda severamente as condições de promoção de oxidação no meio. Por este motivo, para efeito de comparação, alguns resultados para outros óleos utilizando mesma temperatura de análise são reportados a seguir.

Frega, Mozzon e Lercker (1999) relataram TI = 3,7 horas para óleo de semente de uva (110°C, 20 L/h). Savage, McNeil e Dutta (1997) e Savage, Dutta e McNeil (1999) reportaram TI entre 15,6 e 25,3 horas para diferentes cultivares de avelãs, com teores de oleico entre 74% e 80%, e entre 3,9 e 7,8 horas para nozes (extração com solventes e 110°C, 15 L/h).

Além disso, o processamento também interfere nos valores de TI: Oliveira, Rodrigues e Bernardo-Gil (2002) observaram que óleo de nozes obtido por extração supercrítica com CO_2 (110ºC, 20 L/h) apresentou TI quase três vezes menor do que o extraído com hexano. Análises de Rancimat com óleos extraídos por Soxhlet de outras amêndoas, como macadâmia e pistache (este último com teores de C18:1 e C18:2 pouco acima dos observados para o baru), nas mesmas condições analíticas utilizadas neste estudo, apresentaram resultados de TI entre 13,7 e 37,4 para macadâmia e entre 30,2 e 34,2 para pistache, valores bem acima dos encontrados para o baru (SOUZA *et al.*, 2007). Farhoosh, Tavakoli e Khodaparast (2008)

também reportaram altos índices de estabilidade oxidativa para pistache (entre 8,7 e 14,3 horas a 120°C, 15 L/h). Uma vez que estes óleos não possuem elevadas concentrações de tocoferóis que justifiquem essa alta estabilidade, credita-se tal resultado (assim como no caso do azeite de oliva) aos compostos fenólicos presentes em grande quantidade (SOUZA *et al.*, 2007). Estes antioxidantes naturais têm sido reportados como os principais responsáveis por altos valores de TI, conforme observaram Baccouri O. e outros (2008) e Baccouri B. e outros (2008), ao testarem correlações entre IEO por Rancimat e teores de vários antioxidantes em azeite de oliva.

Outros estudos de Rancimat em 'commodities' reportam valores de TI que não se mostram muito diferentes dos observados para os óleos de baru. Foram reportados valores entre 7,1 e 8,5 horas para óleos de canola, entre 4,5 e 5,1 horas para girassol (110°C, 10 L/h), 5,2 h para soja e 5,8 h para algodão (110°C, 20 L/h), além de óleo de milho (II = 131) com TI de 9 horas a 110°C (20 L/h), cujas variedades com altos teores de C18:1 (em torno de 65%, II = 97), porém, apresentaram estabilidade duas vezes superior. Também foram reportados TI para óleo de amendoim de 7,25 horas a 110°C e 14,18 a 100°C (ANWAR; BHANGER; KAZI, 2003, TABEE *et al.*, 2008, WARNER; KNOWLTON, 1997, LAUBLI; BRUTTEL, 1986).

As semelhanças do amendoim com o baru, que se estendem das peculiaridades organolépticas das sementes torradas às características químicas e de estabilidade oxidativa de seus óleos indicam que este pode vir a ser caracterizado como óleo de cozinha. O'Brien (2000b) cita que o amendoim possui um óleo de cozinha e fritura 'premium' devido ao seu sabor agradável e estabilidade à fritura, uma vez que este (e não a torta) é o recipiente do 'flavor' desta leguminosa.

Apesar das variações nas condições analíticas, pode-se concluir que os óleos de baru apresentam razoável estabilidade, com valores de TI, entre cerca de quatro e seis horas no geral, próximos aos dos óleos mais comercializados no Mundo. Além disso, os resultados obtidos neste estudo são pontuais e pesquisas mostram que variações sazonais implicam em diferentes resultados para testes de estabilidade, uma vez que os constituintes químicos do óleo tem seus teores alterados (SALVADOR; ARANDA; FREGAPANE, 1999).

A estabilidade de um óleo depende de uma série de características intrínsecas e extrínsecas; por esse motivo torna-se bastante difícil estabelecer correlações entre os resultados de IEO e apenas um destes fatores. Apesar de não terem sido realizados testes de umidade nos óleos, poder-se-ia associar a maior estabilidade do óleo 6I à menor presença de água observada nas sementes desta amostra. Porém, o óleo que demonstrou maior estabilidade

oxidativa depois deste, foi o da amostra 8I, cujas sementes apresentaram o maior teor de umidade dentre todas. Portanto, as diferenças encontradas entre as amostras podem ser explicadas por quaisquer variações nestas de um dos fatores citados em 2.3.1.3, como também por uma associação destes.

Uma vez que não houve diferenças no processamento e armazenagem das amostras, os fatores a eles relacionados, como incidência de luz e temperatura não são considerados como possíveis interferentes.

O índice de acidez apresenta valores baixos e pequenas variações entre as amostras (à exceção da amostra 8I, cujo teste de IEO foi realizado no mesmo período pós-extração da demais) e, portanto, não se pode considerar que o teor de ácidos graxos livres tenha interferido nos resultados de IEO.

O teor inicial de peróxidos num óleo (IP) indica processo oxidativo inicial, o que pode refletir nos resultados de IEO. A correlação (R^2) encontrada foi de 54,61%.

Houve variação no grau de insaturação das amostras. A correlação entre o índice de iodo (II) e os tempos de indução (TI) de todas as amostras apresentou R^2 = 0,5939, que sobe para 0,6978, ao desconsiderar a amostra 3I. Vários autores não encontram correlação entre esses dois índices, e justificam que a estabilidade oxidativa depende mais da natureza das insaturações (tabela 2.4) do que do número destas e do peso molecular, e sugerem novos índices de equivalentes às posições alílicas e bis-alílicas (APE e BAPE) como melhores preditores da resistência à oxidação. A soma dos índices APE e BAPE (KNOTHE, 2002) das amostras apresentou melhor correlação com seus respectivos TI (R^2 = 0,6501) do que o II. Tais correlações podem corroborar a importância do grau e qualidade das insaturações presentes em um óleo e sua respectiva estabilidade oxidativa, porém, diante de amostras tão próximas em sua composição química, qualquer diferença prevista no desvio-padrão dos resultados representa mudanças significativas. Um percentual médio 0,5% menor de ácido linoleico na amostra 2I, por exemplo (28,81 ± 0,57) resulta em alterações nas respectivas correlações (R^2) acima citadas para 70,80%, 84,78% e 75,23%.

Além desses fatores, a presença de metais no óleo tem grande influência. A semente de baru apresenta teores relativamente altos de macroelementos e especialmente de Cu e Fe, importantes interferentes no processo oxidativo de óleos, a tal ponto em que pequenas variações na concentração destes no óleo podem resultar em valores bem diferentes de IEO.

Segundo Gupta (2005), o nível de AGL em um óleo aumenta rapidamente em condições de fritura, se este tiver concentrações de cálcio, magnésio ou ferro maiores que 0,3 ppm, e fósforo maior que 1 ppm. Gordon e Mursi (1994) analisaram óleo de colza em

Rancimat a 100ºC (15 L/h), e observaram que o TI cai de 14,4 h para 10 h com o acréscimo de 0,14 ppm de Fe, e para 6,4 h com a adição de apenas 0,05 ppm de Cu. Esses valores diminuem à medida em que se aumenta a concentração destes metais no óleo. Testes realizados com metil-oleato confirmam que Cu possui um efeito catalisador mais pronunciado que outros metais (KNOTHE; DUNN, 2003). Óleos brutos de diferentes vegetais apresentam teores relativamente altos e variados destes metais, podendo ser até 6 vezes maior para Fe e 600 vezes maior para Cu do que os níveis aceitáveis para óleos refinados (SHAHIDI, 2005, PEHLIVAN *et al.*, 2008).

A matéria insaponificável, outro fator relevante, não foi caracterizada qualitativa nem quantitativamente nas amostras de óleo de baru. Vários componentes desta porção lipídica, como fosfolipídios, esteróis, clorofilas, carotenóides e tocoferóis interferem em maior ou menor grau na estabilidade oxidativa do óleo, refletindo em seu IEO, sendo que alguns destes apresentam os maiores índices de correlação com TI, conforme observado acima.

De acordo com Gunstone (2004), análises de estabilidade oxidativa têm valor limitado para predição da estabilidade de uma gama de óleos, sendo um instrumento útil para avaliação comparativa de amostras repetidas de um mesmo óleo. Além disso, o mecanismo oxidativo difere bastante entre temperaturas mais baixas, como a ambiente, e temperaturas acima dos 60ºC, quando as reações se tornam mais dependentes da concentração de O_2 no óleo, uma vez que sua solubilidade neste diminui consideravelmente. Por esse motivo, não se pode extrapolar os resultados obtidos nestes testes acelerados como forma de estimar o tempo de prateleira de um óleo, já que tal correlação ainda não foi confirmada (MANCEBO-CAMPOS; SALVADOR; FREGAPANE, 2007).

Uma mais completa avaliação da questão estabilidade do óleo de baru implica em novos estudos de caracterização dessa fração insaponificável, bem como na ampliação dos conhecimentos que já estão disponíveis. Só há registros de dois estudos analisando teores de tocoferóis em óleo de baru, e esses dados são insuficientes para avaliá-lo sob este aspecto. Antioxidantes apresentam grande importância adaptativa, de tal forma que, mesmo que haja pequena variabilidade genética nesta espécie, podem ser encontradas variações nos teores em função da temperatura média local, exposição à luz, constituintes do solo, estresse aquoso, dentre outros (BACELAR *et al.*, 2006).

Almeida (1998, *apud* SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004) afirma que o óleo de baru é produzido artesanalmente a partir da semente previamente torrada. Alguns óleos de sementes torradas mostram-se mais estáveis em determinadas condições de torrefação, do que seus correspondentes brutos, como é o caso do gergelim (HWANG, 2005), damasco (DURMAZ *et*

al., 2010), canola e mostarda (WIJESUNDERA *et al.*, 2008), característica essa explicada pela ação sinérgica entre compostos de Maillard formados a partir deste processamento com outros antioxidantes presentes. Torna-se importante, conseqüentemente, pesquisar a estabilidade do óleo da semente torrada.

Assim como a castanha-do-pará, a semente do baru possui valor bastante alto, e a fabricação de seu óleo em escala comercial tem sido feita a partir das amêndoas quebradas, que não se destinam à torrefação e outras finalidades. (SHAHIDI; MIRALIAKBARI, 2005, PIMENTEL, 2008). Sementes fragmentadas estão mais expostas a reações oxidativas, diminuindo a estabilidade do óleo, e por esse motivo, torna-se importante avaliar também a qualidade e estabilidade oxidativas do óleo obtido de sementes nestas condições.

5 CONCLUSÕES

A caracterização das sementes e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) permite concluir que:

- As diferentes amostras apresentam poucas variações em relação à composição centesimal. Os teores de lipídios e proteínas encontram-se pouco abaixo da maioria dos resultados anteriormente reportados, caracterizando a uniformidade genética da espécie.

- A extração das amêndoas de baru por prensagem a frio apresenta rendimento e eficiência elevados (acima de 89%), evidenciando seu potencial para produção do óleo em escala comercial.

- A composição em ácidos graxos dos óleos revela semelhanças das amostras analisadas entre si e em comparação com os reportados por estudos anteriores. Os teores dos ácidos graxos oleico e linoleico encontrados confirmam o potencial funcional, farmacêutico e cosmético do óleo de baru.

- As propriedades físicas do óleo de baru confirmam sua semelhança com outros óleos vegetais, sobretudo com os obtidos de castanhas e nozes.

- Os índices calculados de iodo e saponificação encontram-se dentro do esperado, por não se constatarem diferenças significativas entre a composição dos óleos analisados e a dos anteriormente reportados. Os baixos teores de acidez indicam boa estabilidade hidrolítica do óleo de baru prensado a frio.

- Os índices de estado oxidativo indicam que o óleo recém-extraído de baru apresenta reduzida alteração oxidativa.

- O óleo de baru apresenta índices de estabilidade oxidativa semelhantes aos observados nas principais ‘commodities’, e características que o credenciam ao uso como óleo de cozinha.

6 SUGESTÕES

A partir dos resultados observados neste estudo, sugere-se:

- Pesquisa dos constituintes da fração insaponificável do óleo de baru
- Análise dos minerais presentes no óleo
- Avaliação das características físico-químicas e da estabilidade de óleos de baru produzidos a partir de amêndoas fragmentadas e previamente torradas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOVIČ, H.; KLOFUTAR, C**.** The temperature dependence of dynamic viscosity for some vegetable oils. **Acta Chim. Slov.**, v. 45, n.1, p. 69-77, 1998.

ACKMAN, R.G. The gas chromatograph in practical analyses of common and uncommon fatty acids for the 21st century. **Analytica Chimica Acta,** v. 465 n.1-2, p. 175-192, 2002.

AFONSO, S.R., ÂNGELO, H. Mercado dos produtos florestais não-madeireiros do cerrado brasileiro**. Ciência Florestal**, Santa Maria, v.19, n.3, p. 315-326, jul./set. 2009.

AGÊNCIA DE INFORMAÇÃO EMBRAPA . Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_34_911200585233.html. Acesso em 19 de junho de 2009.

AKOH, C.C. Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method**. J. Am. Oil Chem. Soc.,** v.71, n.2, p.211-216, 1994.

ALMEIDA, A.N. *et al.* Evolução da produção e preço dos principais produtos florestais não madeireiros extrativos do Brasil. **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 3, p. 282-287, jul./set. 2009.

ANWAR, F.; BHANGER, M. I.; KAZI, T. G. Relationship Between Rancimat and Active Oxygen Method Values at Varying Temperatures for Several Oils and Fats **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 80, n. 2, p. 151-155, 2003.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M. Analytical Characterization of Hemp (Cannabis sativa) Seed Oil from Different Agro-ecological Zones of Pakistan. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 83, n. 4, p. 323-329, 2003.

AOCS. **American Oil Chemists' Society.** Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5. ed. Champaign, IL, 1998.

ARAKAKI, A. H. *et al*. O baru (*Dipteryx alata* Vog.) como alternativa de sustentabilidade em área de fragmento florestal do Cerrado, no Mato Grosso do Sul. **Interações**, v. 10, n. 1, p. 31-39, jan./jun 2009.

ARNOLDI, A. Grain legumes and the prevention of cardiovascular disease. In: ____ (Ed.). **Functional Foods, Cardiovascular Disease and Diabetes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2004. ch.20, p. 426.

BACCOURI, B. *et al.* Composition, quality and oxidative stability of virgin olive oils from selected wild olives. **Grasas y Aceites**, v. 59 (4), p. 346-351, 2008.

BACCOURI, O. *et al.* Chemical composition and Oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. **Food Chemistry**, v.109, p. 743-754, 2008.

BACELAR, E.A. *et al.* Immediate responses and adaptative strategies of three olive cultivars under contrasting water availability regimes: Changes on structure and chemical composition of foliage and oxidative damage. **Plant Science**, v.170 (3), p. 596-605, 2006.

BERSET, C.; CUVELIER, M.E. Méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxidant. **Sciences des Aliments**, v.16, p. 219-245, 1996.

BOTEZELLI, L.; DAVIDE, A. C.; MALAVASI, M. M. Características dos frutos e sementes de quatro procedências de baru, *Dipteryx alata* Vogel (baru). **Cerne**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 9-18, 2000.

BOYACI, I. H. *et al.* Viscosity estimation of vegetable oils based on their fatty acid composition. Journal of food lipids v.9 (3), p.175-183, 2002.

BRASIL , **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.** Disponível em: http://e-legis. anvisa. gov.
br /leisref/public/showAct.php?id=18829&word= Acesso em 27/01/2010.

BUCHGRABER, M.; ULBERTH, F.; ANKLAM, E. Determination of Trace Amounts of Fatty Acids in Edible Oils by Capillary Gas–Liquid Chromatography. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 77, n. 6 , p. 653-657, 2000.

CACERES , N.C. *et al.* Determinação de atividade de inibidores de tripsina fitato em amêndoas de baru processadas (*Dipteryx alata* Vog.). In: IX SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO e II SIMPÓSIO INTERNACIONAL SAVANAS TROPICAIS, Brasília, 2008.

CENTRAL DO CERRADO. Disponível em:
http://www.centraldocerrado.org.br/categoria/frutos/. Acesso em: 15 de julho de 2009.

CERIANI, R. *et al.* Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value **J. Chem. Eng. Data,** v. 53, p. 1846–1853, 2008.

CHOE, E.; MIN, D.B. Mechanisms and facts for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,** v.5, p. 169-186, 2006.

CLODOVEO, M.L. *et al*. Effect of different temperatures and storage atmospheres on *Coratina* olive oil quality. **J. Food Chemistry,** v.102, p.571-576, 2007.

CORREA, G. C. *et al.* Caracterização física de frutos de baru (*Dipteryx alata* Vog.) em três populações nos cerrados do estado de Goiás**. Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 30, n. 2, p. 5–11, 2000.

COUPLAND, J.N.; McCLEMENTS, D.J. Physical Properties of Liquid Edible Oils **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 74, n. 12, p. 1559-1564, 1997.

CROWE, T.D., WHITE, P.J.. Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon dioxide. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v.80, n.6, p. 575–578, 2003.

DE LORGERIL M.; SALEN P. Modified cretan mediterranean diet in the prevention of coronary heart disease and cancer. **World Rev. Nutr. Diet.**, v. 87, p. 1-23, 2000.

DENISOV, E. T.; AFANAS'EV. I.B. **Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology.** Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2005. cap 1, 2.

DIJKSTRA, A.J., CHRISTIE,W.W., KNOTHE, G. Analysis. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. (Ed.) **The Lipid Handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2007. ch. 6.

DRUMMOND, A.L. **Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de baru – síntese e caracterização. 2008. 137 f. Dissertação** - Mestrado - UnB. Brasília, 2008.

DURMAZ *et al*. Roasting related changes in oxidative stability and antioxidant capacity of apricot kernel oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 87, p. 401-409, 2010.

FANG Y. Jr *et al.* Oleic Acid Inhibits Amyloid Formation of the Intermediate of α-Lactalbumin at Moderately Acidic pH. **J. Mol. Biol.,** v. 362, p. 821–834, 2006.

FARHOOSH, R. The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 84. p. 205-209, 2007.

FARHOOSH, R.; TAVAKOLI, J.; KHODAPARAST, M.H.H. Chemical Composition and Oxidative Stability of Kernel Oils from Two Current Subspecies of *Pistacia atlantica* in Iran. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 85, p. 723-729, 2008.
FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4.ed. São Paulo: Atheneu, 1988.

FASINA, O.O. *et al.* Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 83, n. 10 p. 899-903, 2006.

FELFILI, J.M. *et al.* Projeto biogeografia do bioma cerrado: vegetação e solos. In: **Cadernos de Geociências**, Rio de Janeiro, v.12, p. 75-165, 1994.

FILGUEIRAS, T. de S.; SILVA, E. Estudo preliminar do baru (Leg. Faboideae). **Brasil Florestal**, Brasília, DF, v. 6, n. 22, p. 33-39, 1975.

FIRESTONE, D. Olive Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 7.

____. **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes.** 2. ed. Washington, D.C.: AOCS Press, 2006.

FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND. Erucic acid in food: a toxicological review and risk assessment. Technical report series n. 21, 2003. Disponível em: http://www.foodstandards.gov.au. Acesso em 18 de fevereiro de 2010.

FREGA, N.; MOZZON, M.; LERCKER, G. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v.76, p. 325-329, 1999.

GARCIA *et al*. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **J. Therm. Anal. Cal.,** v. 87 (3), p. 645-648, 2007.

GORDON, M; MURSI, E. A comparison of oil stability based on the Metrohm Rancimat with storage at 20°C. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v.71, p. 649-651, 1994.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 55, p. 539-546, jun. 1978.

GROB, R.L.; BARRY, E.F. **Modern practice of gas chromatography.** 4. ed. . New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

GUNSTONE, F.D. **The Chemistry of Oils and Fats – Sources, Composition, Properties and Uses.** Oxford: Blackwell Publishing Ltd., CRC Press, 2004. Ch. 1, 5, 6, 7.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L. Occurrence and Characterisation of Oils and Fats. In: ____; ____.; DIJKSTRA, A.J. (Ed.) **The Lipid Handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2007. ch. 2.

GUPTA, M.K. Frying Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.4. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch.1.

_____. Oil quality improvement through processing. In: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (Ed.). **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS press, 2000, ch. 19, p.371-382.

HAMILTON, R.J. The chemistry of rancidity in foods. In: ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J., Rancidity in foods. 3.ed. London: Blackie Academic & Professional. 1994. p. 1–21.

HAMMOND, E.G *et al.* Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 13

HARTMAN, L; LAGO, R.C.A. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v.22, n.8, p.475-476, 1973.

HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2000, p. 563-576.

HERNANDEZ, E. Pharmaceutical and Cosmetic use of lipids. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.6. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch.12, p. 401,402.

HILST, M. A. S. **Avaliação da Estabilidade de óleo de soja acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik**. **1999, 101f. Dissertação** - Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

HU, F. B.; STAMPFER, M. J. Nut consumption and risk of coronary heart disease: a review of epidemiologic evidence. **Curr. Atheroscler.Rep.,** v. *3*, p. 204–209, 1999.

HWANG, L.S. Sesame Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products.**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 12.

IASC (International Association of Seed Crushers). Types of Oils. 2007. Disponível em: http://www.iasc-oils.org/types%20of%20Oils.htm. Acesso em 18/02/2010.

IBGE, 1993 *apud* MACHADO, R.B., *et al*. Estimativas de perda da área do Cerrado brasileiro. Relatório técnico não publicado. Conservação Internacional, Brasília, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. 1. ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Standard methods for the analysis of oils**, **fats and derivatives**. 7. ed. 1. sup. Oxford: Blackwell Sci.Pub., 1992.

JANEIRO, D. R. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 9, p. 515-540, 1990 *apud* FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 4, p. 220-225, jul. 1993.

JEUNG. H.L. *et al.* Antioxidant evaluation and oxidative stability of structured lipids from extravirgin olive oil and conjugated linoleic acid. **J. Agric. Food Chem.,** v.54, p. 5416-5421, 2006.

JUYOUNG, K. *et al*. Correlation of Fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry,** v. 118, p. 398-402, 2010.

KANNER, J.*et al*. Initiation of Lipid Peroxidation in biological systems. **Critical reviews in Food Science and Nutrition,** v. 25(4), p. 317-355, 2002.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 79, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; DUNN, R. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 80 n.10, p. 1021-1026, 2003.

KOCHEVAR I.E. *et al*. Photosensitized production of singlet oxygen. **Methods Enzymol.,** v. 319, p. 20–8, 2000.

KULÅS, E.; ACKMAN, R.G. Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. **J. Agric. Food Chem.,** v. 49, p.1724-1729, 2001.

KYRIAKIDIS, N.B.; KATSILOULIS T. Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: comparison with the relevant American oil chemists society method. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 77, n. 12, p. 1235-1238, 2000.

LÄUBLI, M. W.; BRUTTEL, P. A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 63, n.6, p.792-795, 1986.

LEE Y.C. *et al.* Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. **Food Chemistry,** v.84, p. 1–6, 2004.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** 2.ed. Nova Odessa: Plantarum, v.1, 1998. 368 p.

MACHADO, R.B., *et al*. Estimativas de perda da área do Cerrado brasileiro. Relatório técnico não publicado. **Conservação Internacional**, Brasília, 2004.

MANCEBO-CAMPOS, V.; SALVADOR, M.D.; FREGAPANE, G. Comparative study of virgin olive oil behavior under rancimat accelerated oxidation conditions and long-term room temperature storage. J. Agric. Food Chem., v. **55** (20), p. 8231–8236, **2007.**

MANZOOR *et al.* Physico-chemical characterization of *Moringa concanensis* seeds and seed oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 84, p. 413-419, 2007.

MARINOVA E.M. *et al*. Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. **J. Sci. Food Agric.**, v. 60, p. 313–8, 1992.

MARTIN-MORENO J.M. *et al*. Dietary fat, olive oil intake and breast cancer risk. **Int J Cancer.** v. 58, p. 774–780, 1994.

MENENDEZ, J. A. *et al*. Oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, suppresses Her-2/neu (erb B-2) expression and synergistically enhances the growth inhibitory effects of trastuzumab (Herceptine) in breast cancer cells with Her-2/neu oncogene amplification. **Annals of Oncology,** v. 16, p. 359–371, 2005.

MIN, D.B.; BOFF, J.M. Lipid oxidation of edible oil. In: AKOH, C.C., MIN, D.B**., Food lipids.** New York: Marcel Dekker. 2002a. p. 335–63.

____; ____. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. **Comprehensive reviews in food science and food safety**. v.1, p. 58-72, 2002b.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Biodiversidades e Florestas. Biodiversidade Brasileira. Cerrado e Pantanal. In: **Avaliação e identificação de áreas prioritárias para a conservação, utilização sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade brasileira.** Brasília, p.176-214, 2002.

MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. Oxidative stability of tree nut oils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, p. 4751-4759, 2008.

MISTRY B.S. *et al*. Prooxidant effects of monoglycerides and diglycerides in soybean oil. **J Food Sci.**,v. 53, p.1896–1897, 1988.

NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc., 1985. p. 139-244.

NEPOMUCENO, D. L. M. G. **O extrativismo de Baru (Dipteryx alata Vog) em Pirenópolis (GO) e sua sustentabilidade** . **2006. 116 p. Dissertação** (Mestrado) – Universidade Católica de Goiás, Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável, Goiânia, 2006.

NOGALA-KALUCKA, M. *et al.* Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylgliycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, v. 93, p.227-235, 2005.

O'BRIEN, R.D. Fats and Oils: An Overview. In: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (eds.) **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS press, 2000a. ch. 1, p. 3.

_____. Liquid Oils Technology. In: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (eds.) **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS press, 2000b. ch. 24.

O'BRIEN, R.D. *et al*. Cottonseed Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 5.

O'BYRNE, D.J.; KNAUFT, D.A.; SHIREMAN, R.B. Low Fat–Monounsaturated Rich Diets Containing High-Oleic Peanuts Improve Serum Lipoprotein Profiles. **Lipids**, v. 32, n. 7, p. 687-695, 1997.

OLIVEIRA, R.; RODRIGUES, M. F.; BERNARDO-GIL, M. G. Characterization and Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Walnut Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 79, n.3, p. 225-230, 2002.

OSAWA, C.C. **Testes rápidos (kits) para a avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS. 2005, 403 f. - Dissertação** - Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005.

PARTHASARATHY S. *et al.* Low density lipoprotein rich in oleic acid is protected against oxidative modification: implications for dietary prevention of atherosclerosis. **Proc. Nat. Acad. Sci.,** v. 87, p. 3894–8, 1990.

PATTEE, H.E. Peanut Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience , 2005. ch. 9.

PEHLIVAN *et al*. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). **Grasas Y Aceites**, v. 59 (3), p. 239-244, 2008.

PIKE, O. A. Fat Characterization. In: NIELSEN, S. S. **Food Analysis**. 3. ed. New York: Kluwer Acad. / Plenum Pub. 2003. p. 234, 235.

PIMENTEL, N. M. P**rocesso produtivo para o aproveitamento dos produtos florestais não-madeireiros do baru (*Dipteryx alata* Vog.). 2008. 107 f. Dissertação.** Mestrado em Ciências Florestais, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

POKORNY J.; DIEFFENBACHER A. Determination of 2-thiobarbituric acid value: direct method - results of a collaborative study and the standardised method. **Pure & Appl. Chem.** v. 61(6), p. 1165—1170, 1989.

POTT, A.; POTT, V. J. Espécies de fragmentos florestais em Mato Grosso do Sul. In: COSTA, R. B. (Org.). **Fragmentação florestal e alternativas de desenvolvimento rural na Região Centro-Oeste.** Campo Grande: UCDB, 2003. p.1-25.

PRZYBYLSKI, R. T. *et al.* Canola Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 2.

RAMALHO, V.C. *et al*. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quim. Nova**, v. 29(4), p. 755-760, 2006.

REDA, S. Y**. Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico. Dissertação. 2004. 153 f.** Mestrado em Avaliação Tecnológica de Matérias-primas) – Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

RIBEIRO, S.M.R. *et al*. A formação e os efeitos das espécies reativas de oxigênio no meio biológico. **Biosc. J.,** v. 21(3), p. 133-149, 2005.

RIBEIRO, R. A.; RODRIGUES, F. M. Genética da conservação em espécies vegetais do cerrado. **Revista Ciências médicas e biológicas**, v. 5, n. 3, p. 253-260, 2006.

RODRIGUEZ, A.F.R. *et al*. Photoacoustic spectroscopy of Baru – *Dipteryx alata* Vog. **Eur. Phys. J. Spec.Top.,** v.153, p.543-546, 2008.

ROS, E.; MATAIX,J. Fatty acid composition of nuts – implications for cardiovascular health. **British Journal of Nutrition**, v. 96, p. S29-S35, 2006.

ROSENTHAL, A.; PYLE L.D.; NIRANJAN, K. Aqueous and enzimatic processes for edible oil extraction. **Enzyme Microbiology Technology,** v. 19, p. 402-420, 1996.

ROVELLINI, P., CARTESI, N. FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse,** v. 74, n.5, p.181-189, 1997.

SALVADOR, M. D.; ARANDA, F.; FREGAPANE, G. Contribution of chemical components of Cornicabra virgin olive oils to oxidative stability. A study of three successive crop seasons. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 76, n. 4, p. 427-432, 1999.

SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.; BRITO, M. A. **Baru: biologia e uso**. (Documentos - 116), Planaltina: Embrapa Cerrados 2004. 52 p.

SANO, S. M.; SIMON, M.F. Produtividade de baru (*Dipteryx alata* Vog.) em ambientes modificados, durante 10 anos. In: IX SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO e II SIMPÓSIO INTERNACIONAL SAVANAS TROPICAIS, Brasília, 2008.

SAVAGE, G. P.; DUTTA, P. C.; McNEIL, D. L. Fatty acid and tocopherol contents and oxidative stability of walnut oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 76, n. 9, p. 1059-1063, 1999.

SAVAGE, G. P.; McNEIL, D. L.; DUTTA, P. C. Lipid composition and oxidative stability of oils in hazelnuts (*Corylus avellana* L.) grown in New Zealand. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 74, n. 6, p. 755-759, 1997.

SCHAICH, K.M. Lipid oxidation: Theoretical Aspects. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.1. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 7.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty acids. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.1. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 1. p. 1-5.

SEBRAE, Disponível em: http://www.sebrae.com.br/setor/fruticultura/o-setor/frutas/baru. Acesso em 28 de outubro de 2009.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils. In: ____. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.1. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 14.

_____. Stability of fats and oils. In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBIT ON FATS AND OILS PROCESSING, 6., Campinas, 1995. **Proceedings.** Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995. p.47-54.

SHAHIDI F.; MIRALIAKBARI, H. Tree Nut Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6.ed. v.1. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ch. 7.

SHANLEY, P.; PIERCE, A.; LAIRD, S. **Além da Madeira: a certificação de produtos florestais não-madeireiros.** Bogor, Indonésia: Centro de Pesquisa Florestal Internacional (CIFOR), 2005. 153p.

SIKORSKI, Z.E.; KOŁAKOWSKA, A. **Chemical and functional properties of food lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2003. ch. 1, 4, 8, 9, 11.

SOARES JUNIOR, M.S. *et al*. Avaliação da qualidade sensorial de biscoitos de baru (*Dipteryx alata* Vog.) para merenda escolar. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2003, Campinas. **Anais ...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2003.

SOLFRIZZI V. *et al.* High monounsaturated fatty acids intake protects against age-related cognitive decline. **Neurology**, v. 52, p. 1563–9, 1999.

SOUZA, D.F.S. *et al.* Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **B.Ceppa**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 141-156, jan./jun. 2007.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman Press, 1996. 428p.

TABEE *et al.* Effects of α-tocopherol on oxidative stability and phytosterol oxidation during heating in some regular and high-oleic vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 85, p. 857-867, 2008.

TACO - Tabela Brasileira De Composição de Alimentos – Versão 2, 2. ed. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2006. 113 p.

TAKEMOTO, E. *et al.* Composição química da semente e do óleo de baru (Dipteryx alata Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v.2, n.60, p.113-117, 2001.

TOGASHI, M. **Composição e caracterização química e nutricional do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.). 1993. 108 f. Dissertação.** (Mestrado) - Universidade de Campinas, Campinas, 1993.

TOMPKINS, C.; PERKINS, E. G. The evaluation of frying oils with the p-anisidine value. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 76, n. 8, p. 945-947, 1999.

USP 30 – NF 25. United States Pharmacopoeia. 30. ed. National Formulary 25. ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention, 2007.

VALLILO, M. I.; TAVARES, M.; AUED, S. Composição química da polpa e da semente do fruto de cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.). Caracterização do óleo e da semente. **Revista do Instituto Florestal,** São Paulo, v. 2, n. 2, p. 115-125, 1990 *apud* TOGASHI, M. **Composição e caracterização química e nutricional do fruto do baru (*Dipteryx alata* Vog.). 1993. 108 f. Dissertação.** (Mestrado) – Universidade de Campinas, Campinas, 1993.

VALLILO, M. I.; TAVARES, M.; AUED, S. Composição química da polpa e da semente do fruto de cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.). Caracterização do óleo e da semente. **Revista do Instituto Florestal,** São Paulo, v. 2, n. 2, p. 115-125, 1990 *apud* DRUMMOND, A.L. **Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de baru – síntese e caracterização. 2008. 137 f. Dissertação** - Mestrado - UnB. Brasília, 2008.

VAZ, U.L. *et al*. Qualidade de sementes de baru de diferentes idades. In: IX SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO e II SIMPÓSIO INTERNACIONAL SAVANAS TROPICAIS, Brasília, 2008.

VERA, R. *et al* . Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 31, n.1, Mar. 2009 .

VESSBY, B. *et al.* Substituting dietary saturated for monounsaturated fat impairs insulin sensitivity in healthy men and women: The KANWU study. Diabetologia v. 44, p. 312-319, 2001.

VOLPE, E. *et al*. Morfometria de frutos e sementes de árvores de baru situadas em três classes texturais de solo, em Campo Grande, MS. In: IX SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO e II SIMPÓSIO INTERNACIONAL SAVANAS TROPICAIS, Brasília, 2008.

WAN, P.J. Accelerated stability methods. In: WARNER, K. W.; ESKIN,N.A.M. (Ed.). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champain: AOCS Press, 1995, p.179-189.

_____. Properties of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (Ed.). **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS press, 2000, ch. 2.

WANASUNDARA, U.N.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. R. Comparison of standard an NMR methologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry,** v.73, n.2, p 157-166, 1996.

WANG, R. *et al.* Effects of Oleic Acid on Distinct Populations of Neurons in the Hypothalamic Arcuate Nucleus Are Dependent on Extracellular Glucose Levels. **J. Neurophysiol.,** v. 95, p. 1491-1498, 2006.

WARNER, K.; KNOWLTON, S. Frying quality and oxidative stability of high-oleic corn oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v. 74, p. 1317-1321, 1997.

WHITE, P. J. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses, In: WARNER, K. W.; ESKIN, N. A. M., (Ed.). **Methods to assess quality and stability of oils and fat containing foods.** Champain: AOCS Press. 1995, p.159-178.

_____. Flavor quality of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (Ed.). **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS press, 2000, ch. 18.

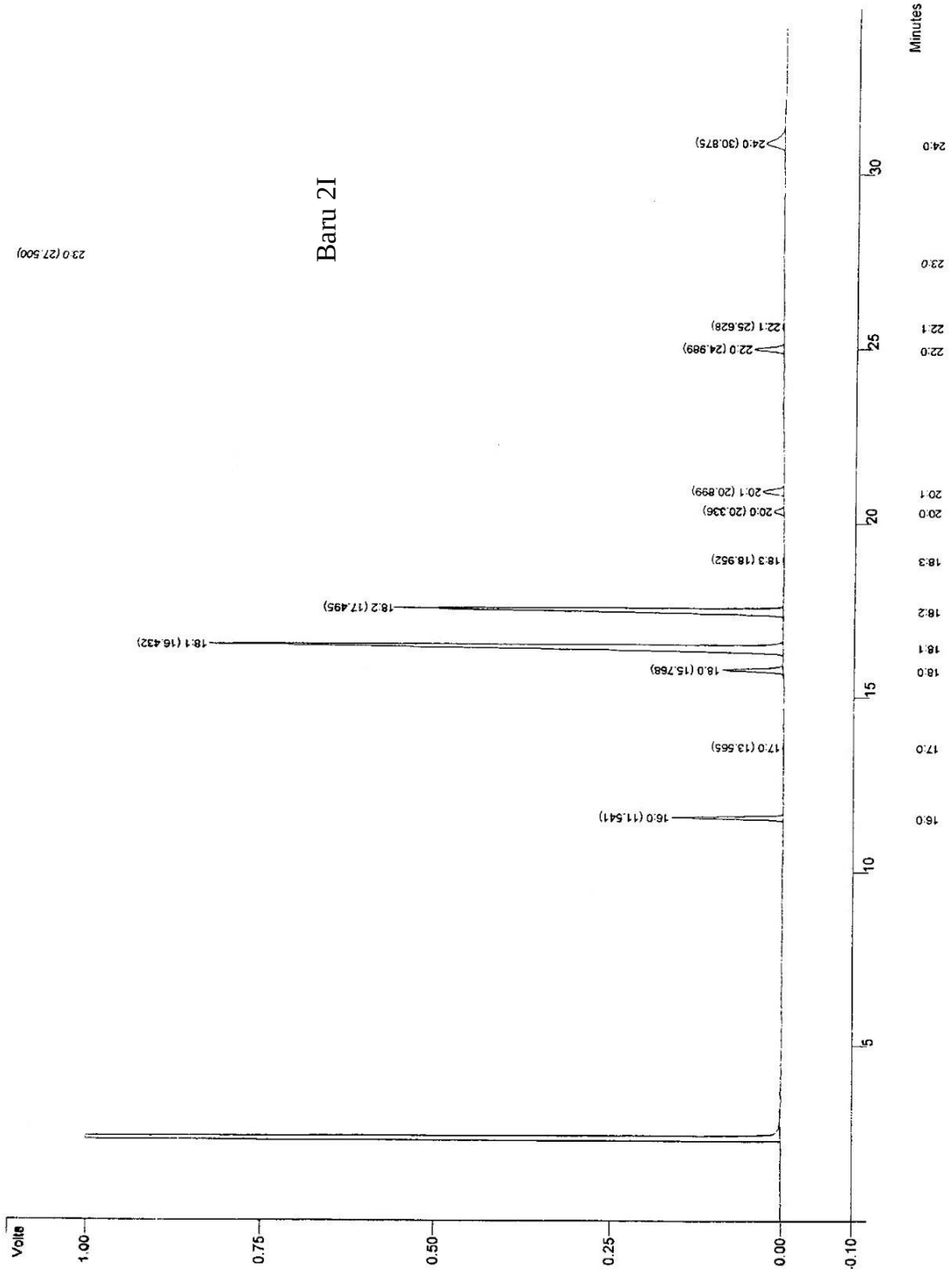
WIJESUNDERA, C. *et al.* Seed roasting improves the oxidative stability of canola (*B. napus*) and mustard (*B. juncea*) seed oils. **Eur. J. Lip. Sci. Tech.** v. 110 (4), p. 360 – 367, 2008.

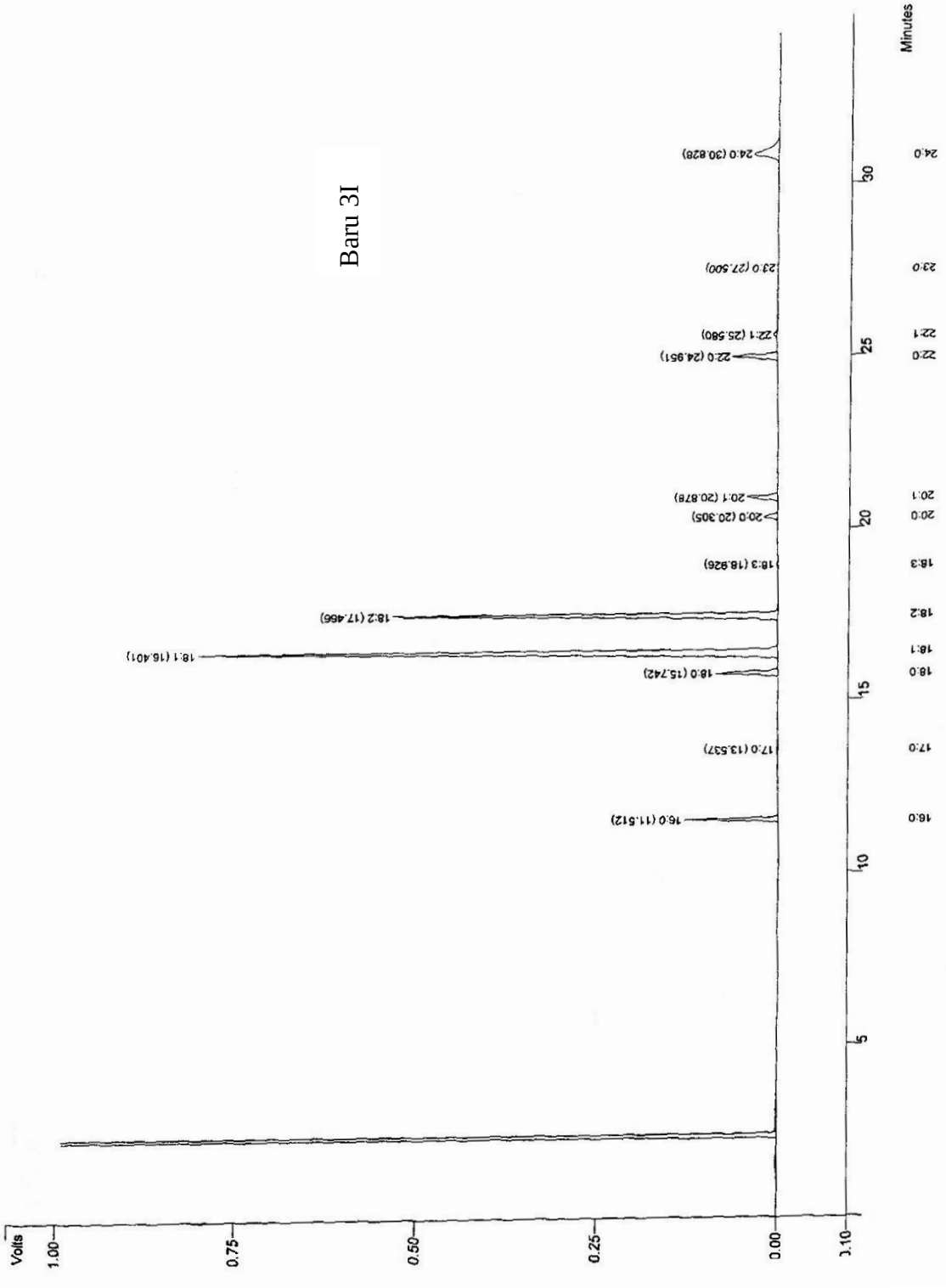
YOON, S.H.; MIN, D.B. Roles of phospholipids in the flavor stability of soybean oil. **Korean J. Food Sci. Tech.,** v. 19, p. 23–28, 1987.

YOUNG-HWAN J. *et al.* Oleic Acid Directly Regulates POMC Neuron Excitability in the Hypothalamus **J. Neurophysiol.,** v. 101, p. 2305-2316, 2009.

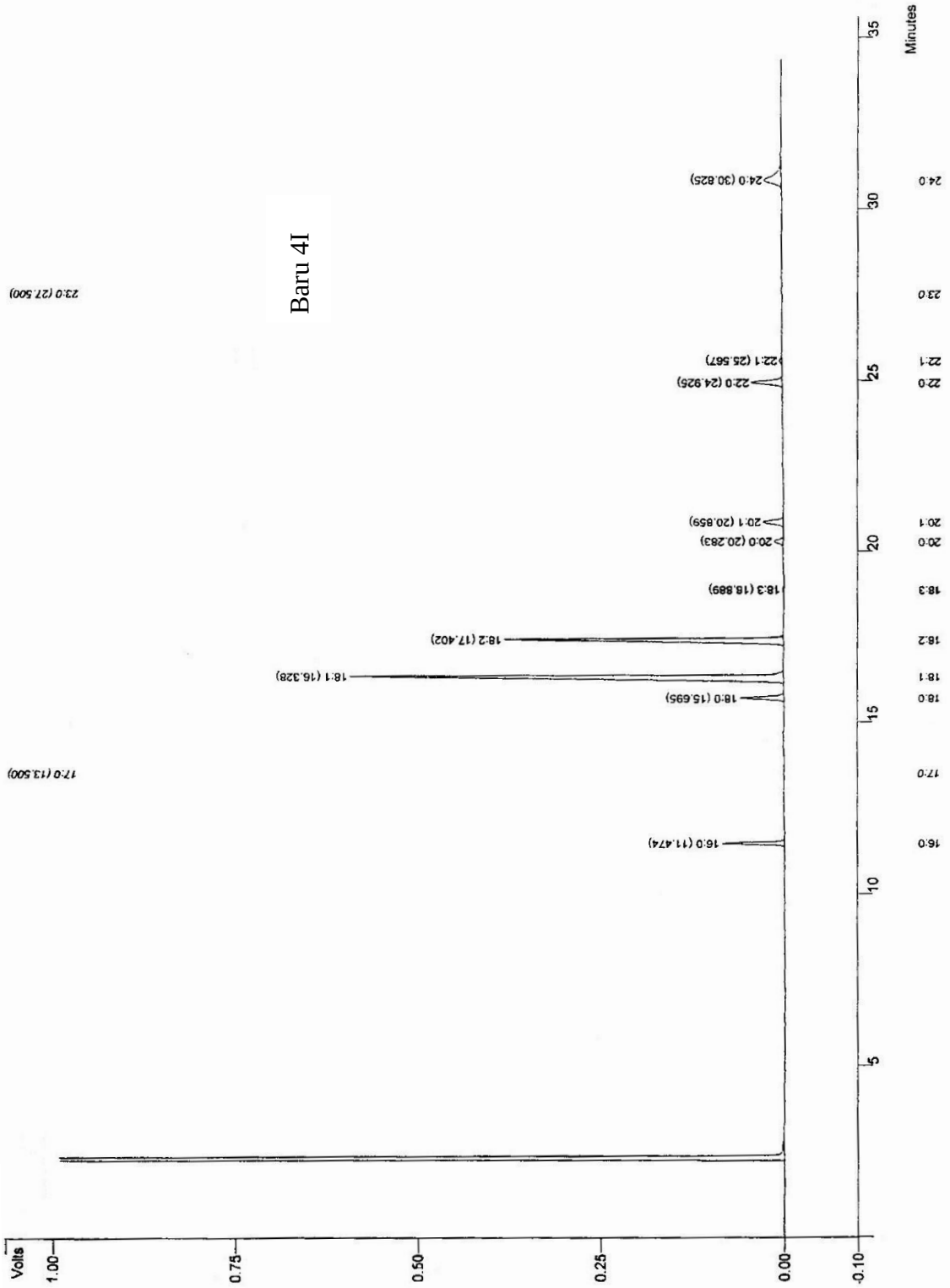
ANEXO 1

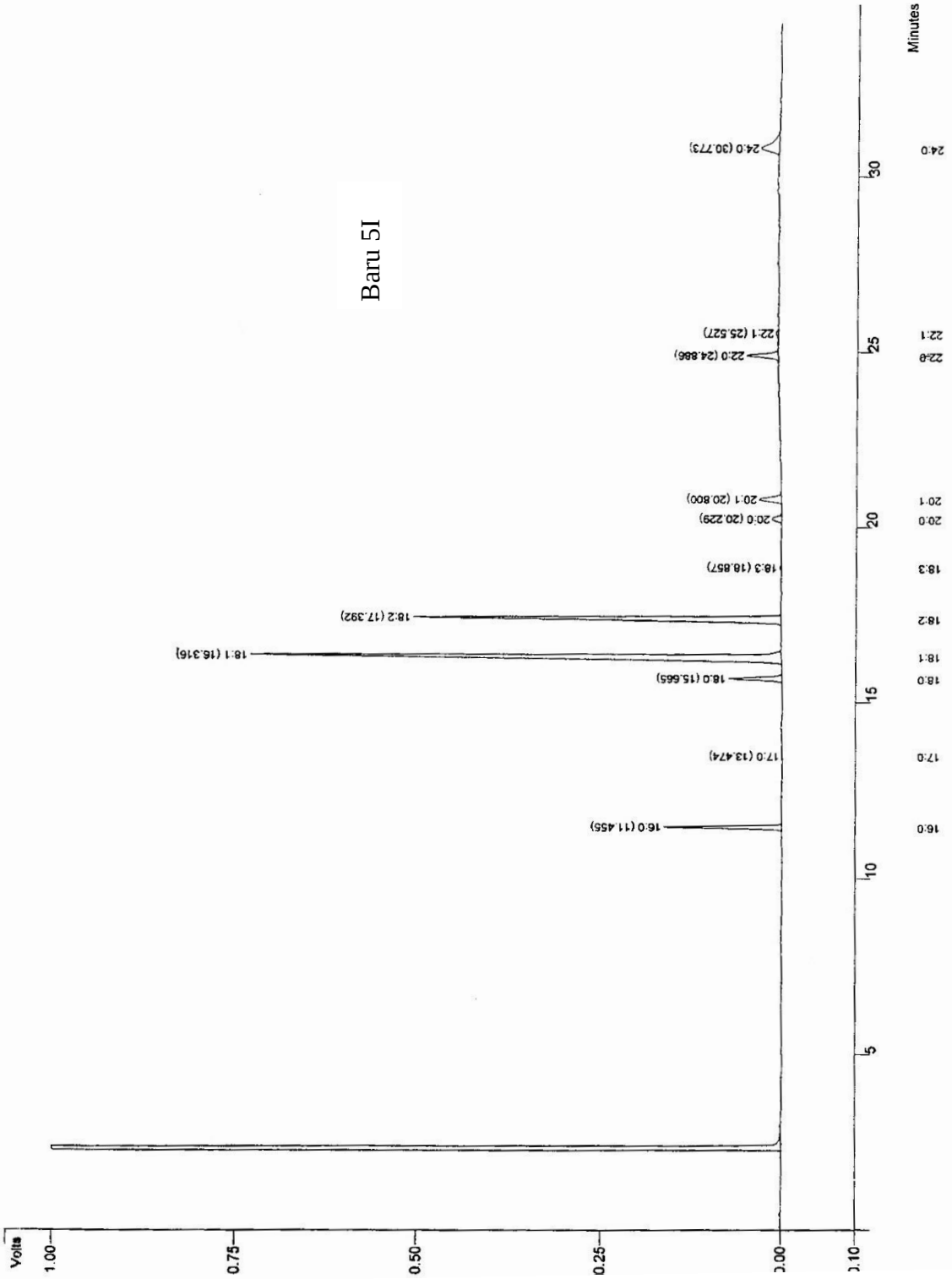
Cromatogramas

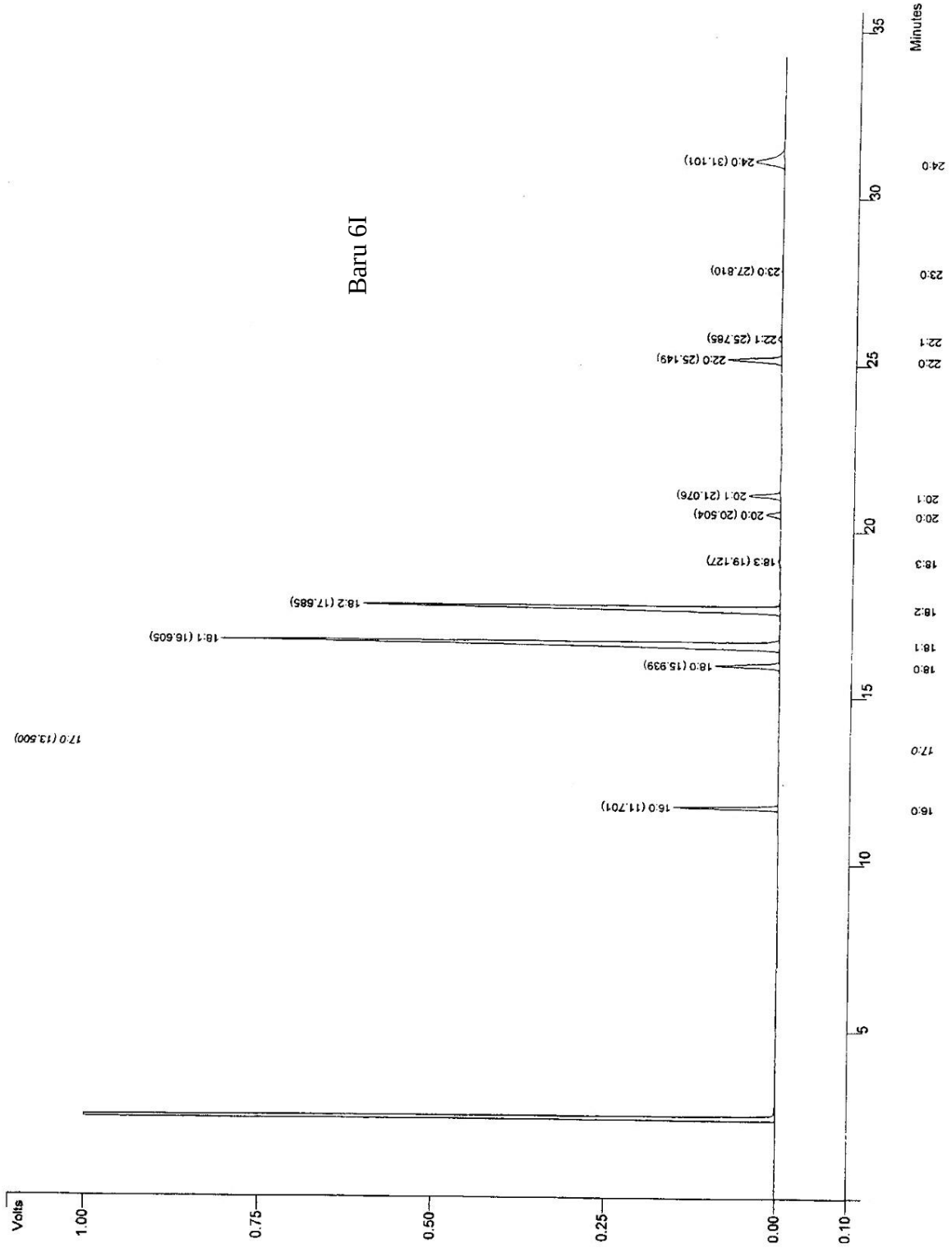


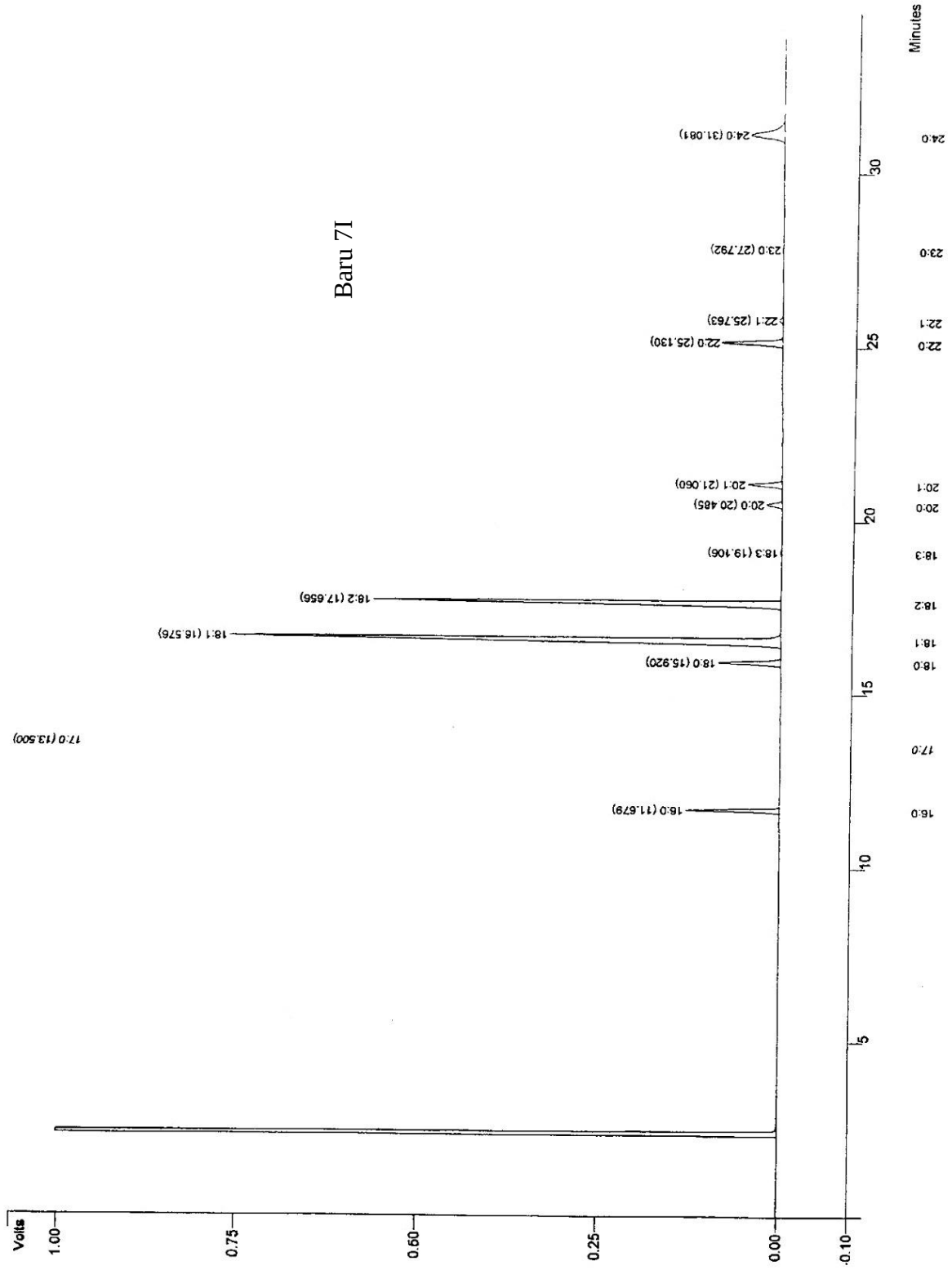

Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.10
5
10
15
20
25
30
Minutes
16:0 (11.512)
17:0 (13.537)
18:0 (15.742)
18:1 (16.401)
18:2 (17.466)
18:3 (18.826)
20:0 (20.305)
20:1 (20.878)
22:0 (24.951)
22:1 (25.580)
23:0 (27.500)
24:0 (30.828)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
23:0
24:0

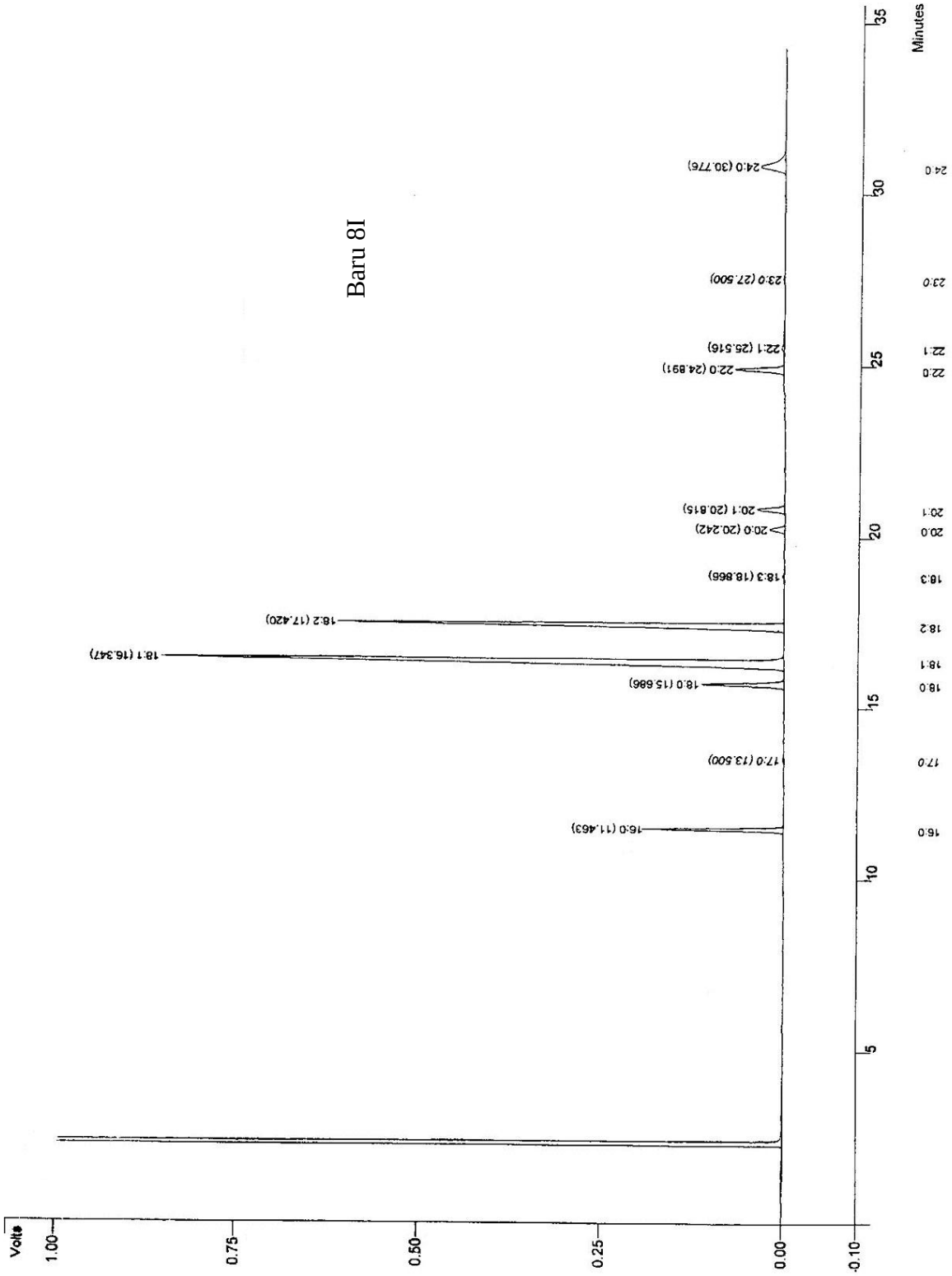
Baru 3I


Baru 4I
Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.10
5
10
15
20
25
30
35
Minutes
16:0 (11.474)
17:0 (13.500)
18:0 (15.695)
18:1 (16.328)
18:2 (17.402)
18:3 (18.889)
20:0 (20.283)
20:1 (20.859)
22:0 (24.925)
22:1 (25.567)
23:0 (27.500)
24:0 (30.825)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
23:0
24:0


Baru 5I
Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
0.10
Minutes
5
10
15
20
25
30
16:0 (11.455)
17:0 (13.474)
18:0 (15.665)
18:1 (16.316)
18:2 (17.392)
18:3 (18.857)
20:0 (20.229)
20:1 (20.800)
22:0 (24.886)
22:1 (25.527)
24:0 (30.773)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
24:0

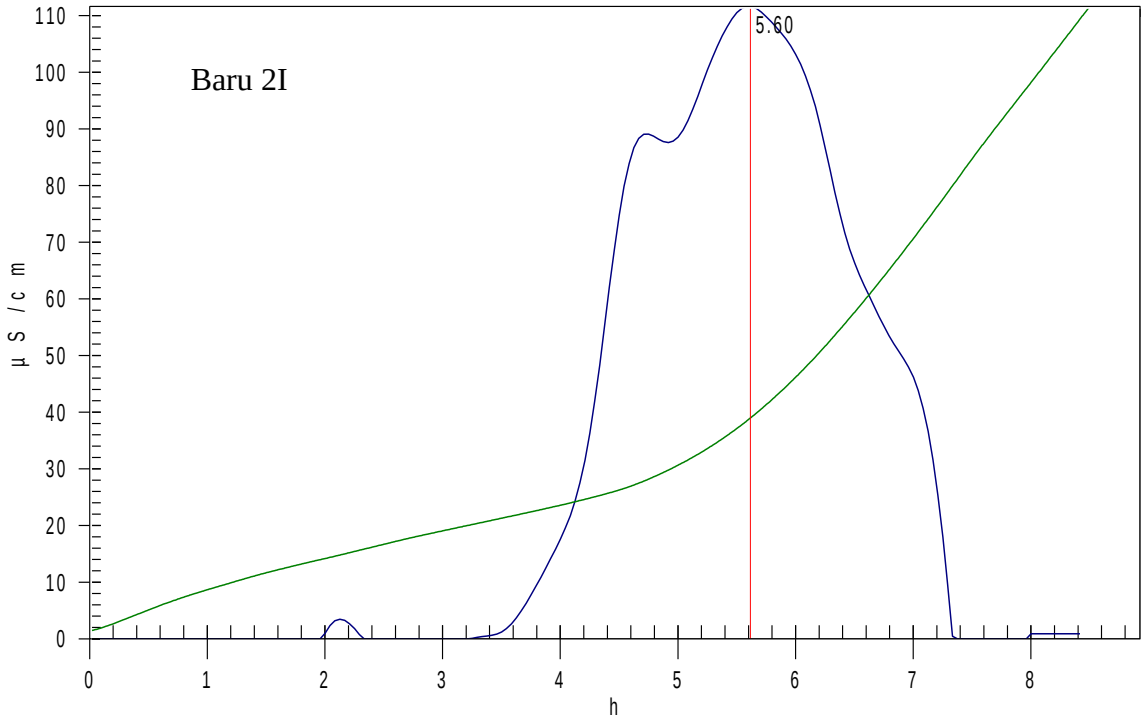

Baru 6I
Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
0.10
5
10
15
20
25
30
35
Minutes
16:0 (11.701)
17:0 (13.500)
18:0 (15.939)
18:1 (16.605)
18:2 (17.685)
18:3 (19.127)
20:0 (20.504)
20:1 (21.076)
22:0 (25.149)
22:1 (25.785)
23:0 (27.810)
24:0 (31.101)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
23:0
24:0

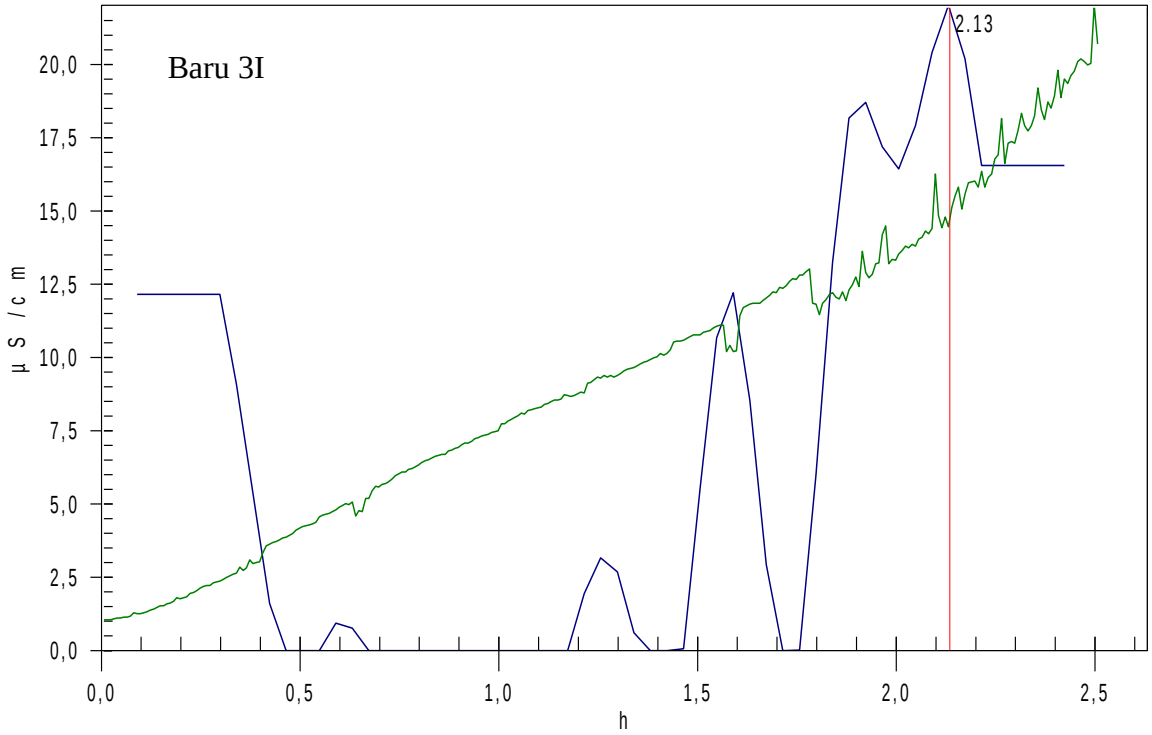

Baru 7I
Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.10
Minutes
5
10
15
20
25
30
16:0 (11.679)
17:0 (13.500)
18:0 (15.920)
18:1 (16.576)
18:2 (17.656)
18:3 (19.106)
20:0 (20.485)
20:1 (21.060)
22:0 (25.130)
22:1 (25.763)
23:0 (27.792)
24:0 (31.081)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
23:0
24:0

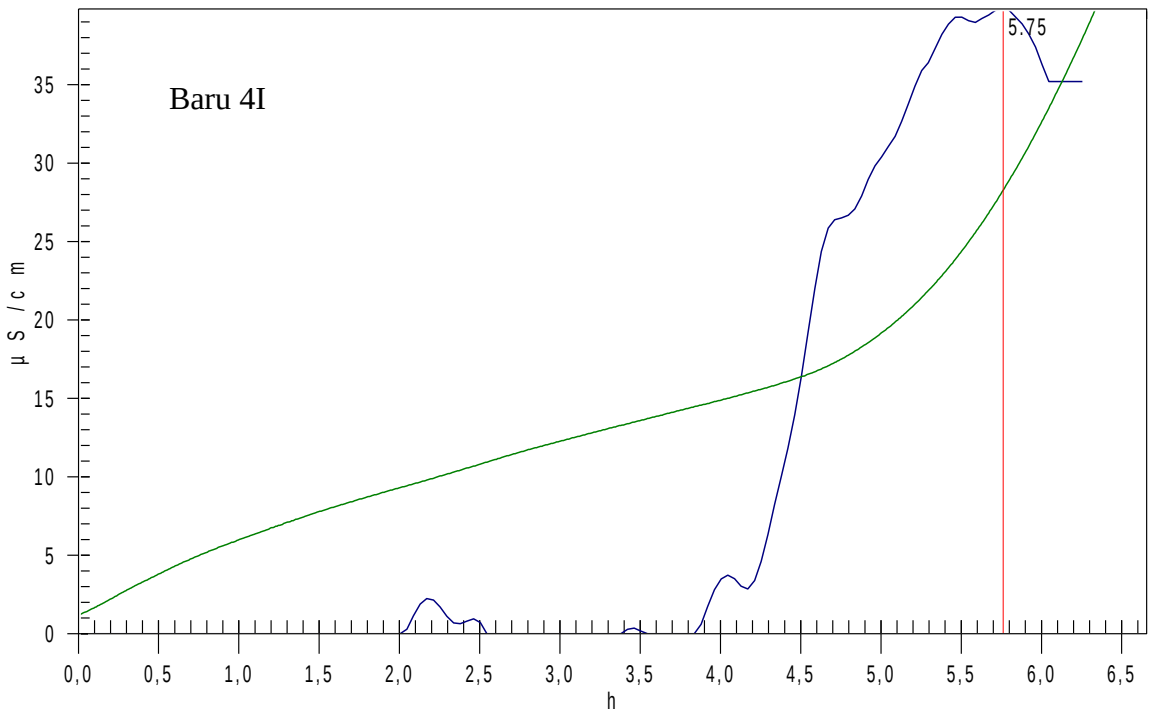

Baru 8I
Volts
1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
-0.10
5
10
15
20
25
30
35
Minutes
16:0 (11.463)
17:0 (13.500)
18:0 (15.686)
18:1 (16.347)
18:2 (17.420)
18:3 (18.866)
20:0 (20.242)
20:1 (20.815)
22:0 (24.891)
22:1 (25.516)
23:0 (27.500)
24:0 (30.776)
16:0
17:0
18:0
18:1
18:2
18:3
20:0
20:1
22:0
22:1
23:0
24:0

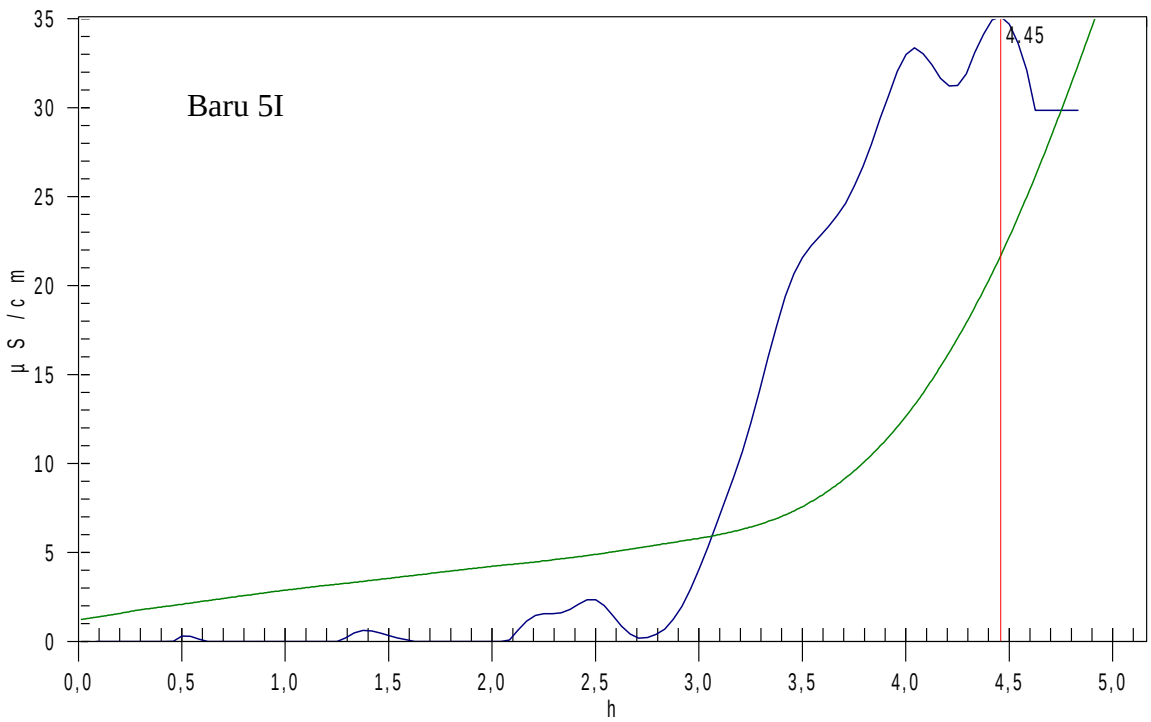
ANEXO 2

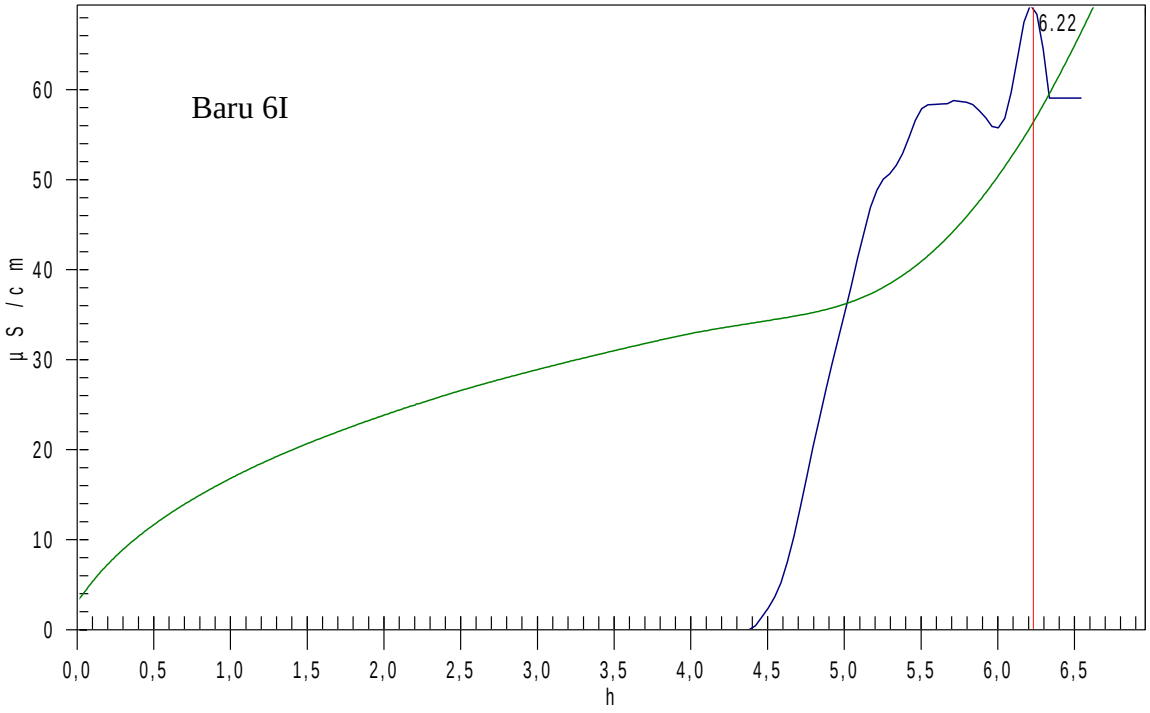
Gráficos de Condutividade (µS/cm) x Tempo (h) – Análises em Rancimat

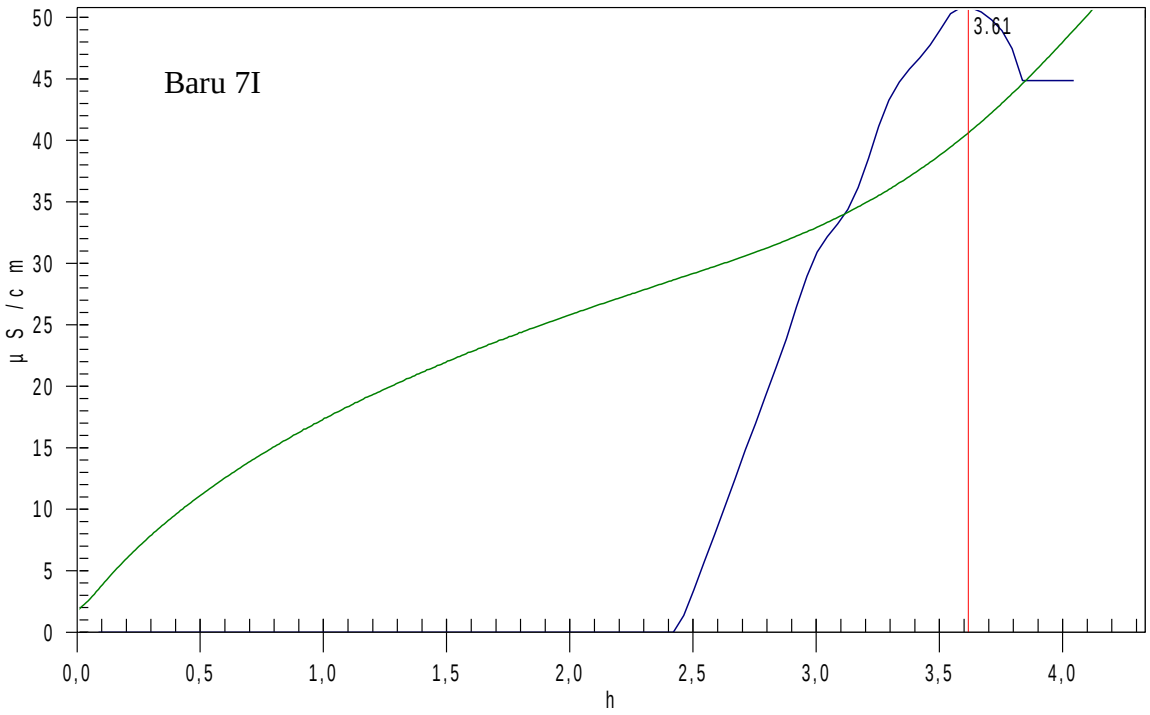


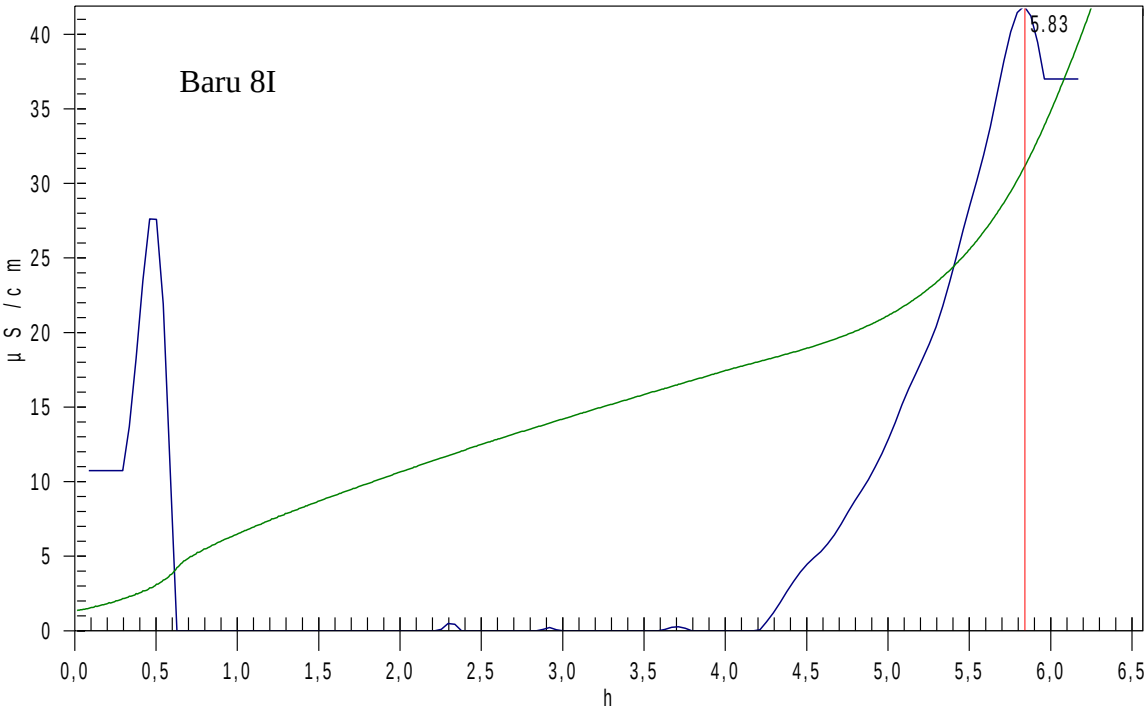



Baru 4I
5.75
µ S / c m
h
0
5
10
15
20
25
30
35
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0
6,5


Baru 5I
4.45
µ S / c m
h
0
5
10
15
20
25
30
35
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0


Baru 6I
6.22
µS/cm
0
10
20
30
40
50
60
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0
6,5
h


Baru 7I
3.61
µS/cm
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
h


Baru 8I
5.83
µ S / c m
h
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0
6,5