

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

THAYS HELENA PEREIRA BORGES

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DAS
AMÊNDOAS DO BARU E ÓLEO DE BARU BRUTO
SUBMETIDO AO AQUECIMENTO**

Goiânia
2013

THAYS HELENA PEREIRA BORGES

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DAS
AMÊNDOAS DO BARU E ÓLEO DE BARU BRUTO
SUBMETIDO AO AQUECIMENTO**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título em Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Orientadora: Prof. Dr^a. Adriana Régia Marques de Souza
Co - orientador: Prof. Dr. José Alberto Cardoso Pereira

Goiânia
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

THAYS HELENA PEREIRA BORGES

**ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DAS
AMÊNDOAS DO BARU E ÓLEO DE BARU BRUTO
SUBMETIDO AO AQUECIMENTO**

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em de de 2013, pela Banca Examinadora constituída pelos membros:

Prof. Dr. Flávio Alves da Silva
EA/UFG – Membro interno

Prof. (ª) Dr. (ª). Rosângela Vera
EA/UFG – Membro externo

Prof. Dr. José Alberto Cardoso Pereira
Co-orientador – ESA/IPB – Membro externo

Prof. (ª) Dr. (ª). Adriana Régia Marques de Souza
Orientadora – EA/UFG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e toda força positiva do universo.

Agradeço minha família, Regina Helena, Atair Borges e Fabrício Henrique, pela compreensão, apoio incondicional em todas etapas desse trabalho.

À Juan Manuel Mantero Limón em especial pela paciência, amor e apoio. Obrigada por acreditar, apostar e me fazer persistir, a você e a minha mãe dedico esse trabalho.

À minha orientadora, pelos ensinamentos, por aceitar os desafios dessa orientação e superar os obstáculos da mesma.

À meu co-orientador, pelos ensinamentos, pelo acolhimento, pela disponibilidade, pela paciência e incentivo, enfim por me ensinar a desvencilhar e transpor as barreiras.

À Dr^a. Susana Casal, da Universidade do Porto pelo auxílio, gentileza e disponibilidade.

À Dr^a. Mara Silva Reis e Dr. Eduardo Asquieri pelo auxílio e por permitir que parte desse trabalho fosse executado nos laboratórios LANAL e de Tecnologia e Bioquímica de Alimentos.

Aos Técnicos, Sr. Jorge, Sra. Serafina Isabel, Sr. Thiago Dias pelo auxílio.

Aos meus amigos e colegas que ajudaram na execução desse trabalho, Anabela Sousa, Ana Isabel Alves, Fátima Fernandes, Ivo Oliveira, Jean Carlos, Nuno Rodrigues e em especial a Ricardo Malheiro. Obrigada a todos pelo conhecimento compartilhado e pelo auxílio durante as análises.

As minhas colegas de mestrado pela amizade e apoio, Aline, Beatriz, Camila, Pamela, especialmente a Lara Bueno.

Aos meus amigos da estadia em Bragança, em especial aos amigos Cláudio Ferreira, Carla Correia e Renato Conti pelo acolhimento.

À coordenação de Relações Internacionais da Universidade Federal de Goiás e do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal pelo auxílio fundamental.

À Pousada da Juventude de Bragança.

Enfim, a todos que auxiliaram na execução desse trabalho.

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas próprias árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver”

Amyr Klink

RESUMO GERAL

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente pelo estudo das espécies nativas de diferentes habitats. O Cerrado brasileiro, em particular, destaca-se pela predominância de espécies nativas de grande interesse e o barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma dessas espécies. Cada fruto do barueiro é constituído por uma única amêndoa comercializada e apreciada devido ao seu sabor agradável e a sua composição é rica em lípideos, proteínas, minerais e fibras. O elevado teor em lípideos da semente do baru a torna uma boa fonte energética e viável para extração de óleo. O óleo de baru extraído a frio é comercializado com alto valor e é considerado fonte de compostos bioativos e ácidos graxos insaturados, contudo não há conhecimento científico que comprove tais propriedades. Assim, dados sobre a caracterização e atividade antioxidante da amêndoa e do óleo de baru, bem como a estabilidade oxidativa do óleo abrem novas linhas de aplicação para as amêndoas de baru e óleo de baru a nível industrial e comercial, nos setores alimentício, farmacêutico e medicinal. Desta maneira, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar a amêndoa de baru (composição centesimal, cor, ácidos graxos, tocoferóis e esteróis), otimizar as condições de extração de antioxidantes e avaliar a atividade antioxidante da amêndoa de baru em comparação com outros frutos secos. Além disso, caracterizar o óleo e testar sua aplicação em condições reais de aquecimento (micro-ondas e aquecimento convencional). Os resultados obtidos indicam que amêndoa do baru possui propriedades químicas que a destacam como composição centesimal rica em proteínas, lípideos e elevada atividade antioxidante, contudo o óleo de baru (extração a frio) é pobre em compostos bioativos e tem baixa estabilidade oxidativa. Assim, o uso a frio (sem aquecimento) é mais indicado para o óleo de baru, visto que durante o aquecimento ocorrem processos degradativos que alteram muito as suas propriedades.

Palavras - Chave: *Dipteryx alata* Vog., amêndoa de baru, óleo de baru, caracterização, aplicação.

CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF BARU NUTS AND BARU CRUDE OIL UNDER HEATING CONDITIONS

ABSTRACT

Recently, the interest to study native species from different habitats has been growing. In particular, the Brazilian Cerrado stands out for the predominance of native species of great interest. Barueiro tree (*Dipteryx alata* Vog.) is one of those species. The interior of the fruit is constituted by a single nut marketed and appreciated because of their pleasant taste and composition rich in lipids, proteins, minerals and fibers. The high lipid content of the seed indicates that baru almond is a good and viable energy source also good for oil extraction. The baru oil is extracted by cold pressure and is traded at high commercial values and this oil is also acknowledge as a source of bioactive compounds and unsaturated fatty acids, but there is no scientific proof of such properties. Thus, data on the characterization and antioxidant activity of almond of baru and baru oil, like the stability of the oil, open new applications for baru nuts and baru oil at industrial and commercial, in the pharmaceutical, medicinal and food sectors. Thus, the objective of the present study is to characterize baru almond (proximate chemical composition, fatty acids profile and tocopherols content), optimize the extraction conditions of bioactive compounds and determine the antioxidant capacity of baru nuts. Furthermore, characterize the oil and test its application in real heating conditions (microwave and conventional). The results indicate that baru nuts possess interesting chemical properties, being rich in proteins, lipids and high antioxidant potential. However baru oil (cold extraction) is poor in bioactive compounds and has low oxidative stability. For this, and at the light of the results obtained, the use of unheated oil is more suitable for domestic use and the heating cause a drastic degradation on the properties of baru oil.

Keywords: baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.), baru oil, characterization, application.

LISTA DE FIGURAS

PARTE 1

Figura 1. **A** - Aspecto geral do barueiro (CARRAZA; CRUZ E ÁVILA, 2010); **B** - baru: fruto baru inteiro (maduro); endocarpo; sementes de baru comestíveis com casca (amêndoa de baru); sementes de baru comestíveis sem a casca marrom escuro (SOUZA et al., 2011)..... 18

PARTE 2

ARTIGO 1

Figura 1. Amostras estudadas: **A**- amêndoa de baru torrada A; **B**- amêndoa de baru torrada B; **C**- amêndoas de baru *in natura*..... 32

Figura 2. Cor das amêndoas de baru: **A** - amêndoa de baru torrada A, **B** - amêndoa de baru torrada B e **C** – amêndoa de baru *in natura* 39

Figura 3. Cromatograma do perfil em esteróis obtido por GC/FID, da amostra de baru A ... 43

ARTIGO 2

Figura 1. Amostras estudadas **A**- amêndoa de baru A, **B** - amêndoa de baru B, **C**- amêndoa de baru *in natura*, **D**-amendoim, **E**- castanha de caju torrada, **F**-castanha de caju *in natura*, **G**- castanha do Brasil, **H**-macadâmia 57

Figura 2. Efeito de atividade sequestrada de DDPH para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água: metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± EP; n=3) 63

Figura 3. Poder redutor para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água: metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± ED; n=3) 63

Figura 4. Teor em fenóis totais para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água:metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± EP; n=3) 64

Figura 5. EC₅₀ (mg de extrato/mL) para atividade sequestrada de DDPH e para o poder redutor para os diferentes frutos secos avaliados (média ± EP; n=3) 67

ARTIGO 3

Figura 1. Cor do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto submetidos a diferentes tempos (T) de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10, 15 minutos) 89

Figura 2. Estabilidade oxidativa para óleo de baru bruto e óleo de soja bruto sujeitos a diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos) (média ± EP; n=3, valores entre cada tempo de exposição com letras diferentes, $p < 0,05$) 94

Figura 3. Efeito de atividade sequestrada de DDPH no óleo de baru bruto e óleo de soja bruto sujeitos a diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos) (média ± EP; n=3, valores entre cada tempo de exposição com letras diferentes, $p < 0,05$) . 95

Figura 4. Análise de componentes principais, obtida através do uso dos dados dos parâmetros físicos e químicos, composição em tocoferóis, vitamina E total, parâmetros de cor a*, b* e L* medidas pelos métodos de CIELAB e HUNTER..... 97

ARTIGO 4

Figura1. Extração mecânica em prensa hidráulica (A);saída do óleo de baru a frio (B); óleo de baru bruto sem decantação (C) 109

Figura 2. Efeito do aquecimento contínuo e descontínuo no índice de ρ -anisidina para óleo de baru bruto (média ± EP) 116

LISTA DE TABELAS

PARTE 2

ARTIGO 1

Tabela 1. Composição centesimal das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (gramas por 100 g em peso fresco) (média±DP) 36

Tabela 2. Parâmetro de cor obtido para os métodos CIELAB e HUNTER para as amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoas de baru *in natura* (média ± DP)..... 38

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%) obtido do extrato lipídico (soxhlet) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média± DP).... 40

Tabela 4. Conteúdo em tocoferóis (mg/ 100 g de óleo) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média ± DP) 41

Tabela 5. Conteúdo em esteróis (mg/ 100 g de óleo) obtido do extrato lipídico (soxhlet) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média ± DP).... 44

ARTIGO 2

Tabela 1. Rendimento de extração (%), valores de EC₅₀ (mg/mL) para efeito da atividade sequestradora de radicais livres de DPPH e poder redutor nas diferentes condições de extração avaliadas (média ± DP; n=3 61

Tabela 2. Rendimento de extração (%) e fenóis totais (mg GAE/ g extrato) para os diferentes extratos avaliados (média ± DP; n=3)..... 66

ARTIGO 3

Tabela 1. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas nos parâmetros de qualidade acidez (%), índice de peróxido (mEq. O₂/kg), coeficientes de extinção específica K₂₃₂, K₂₇₀, e ΔK no óleo de baru bruto e óleo de soja bruto (média ± DP; n=3) 86

Tabela 2. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas na cor do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto avaliada pelos métodos CIELAB e HUNTER (média± DP; n=3). 88

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%) do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto, antes do aquecimento (0 min.) e após 15 minutos de aquecimento em micro-ondas (15 min.) (média ± DP; n=3). 90

Tabela 4. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas no teor de tocoferóis (mg/ 100 g) do óleo de baru e óleo de soja (média± DP; n=3)..... 93

ARTIGO 4

Tabela 1. Parâmetros físicos e químicos avaliados submetido ao aquecimento contínuo e descontínuo na acidez (%), índice de peróxido (mEq. O₂/kg), coeficientes de extinção específica K₂₃₂, K₂₇₀, e ΔK; índice de iodo (g I₂/kg), índice de saponificação (g KOH/g de óleo), índice de refração (η⁴⁰ D), viscosidade (cP) e densidade (g/cm³) no óleo de baru bruto controle e óleo de baru (média ± DP) 114

Tabela 2. Composição em ácidos graxos (%) do óleo de baru bruto controle e submetido ao aquecimento contínuo e descontínuo (4 horas) (média ± DP)..... 120

Tabela 3. Composição em tocoferóis (mg/ 100 g) do óleo de baru bruto controle e submetido ao aquecimento contínuo e descontínuo (média ± DP)..... 121

SÚMARIO

PARTE 1

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO BARUEIRO E BARU	17
2.2 AMÊNDOA DE BARU.....	18
2.3 ÓLEO DE BARU	19
2.4 EFEITO DO AQUECIMENTO SOB CONDIÇÕES REAIS (MICRO-ONDAS E AQUECIMENTO CONVENCIONAL).....	20
3 OBJETIVOS	21
3.1 OBJETIVO GERAL.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
REFERÊNCIAS.....	22

PARTE 2

ARTIGO 1

1 INTRODUÇÃO.....	29
2 MATERIAL E MÉTODOS	31
2.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
2.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL	31
2.3 DETERMINAÇÃO DA COR DAS AMÊNDOAS DE BARU.....	32
2.4 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA.....	32
2.5 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	32
2.6 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS	33
2.7 COMPOSIÇÃO EM ESTERÓIS	34
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL	35
3.2 COR.....	37
3.3 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	38
3.4 COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS	40
3.5 COMPOSIÇÃO EM ESTERÓIS	41
4 CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

ARTIGO 2

1 INTRODUÇÃO	53
2 MATERIAL E MÉTODOS	55
2.1 PADRÕES E REAGENTES	55
2.2 AMOSTRAS	55
2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	56
2.4 PODER REDUTOR	57
2.5 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH	58
2.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS	58
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	58
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
3.1 ESTUDO DA ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO	60
3.2 POTENCIAL ANTIOXIDANTE DAS AMÊNDOAS DE BARU E OUTROS FRUTOS SECOS DO BRASIL.....	64
4 CONCLUSÃO	69
REFERENCIAS	70

ARTIGO 3

1 INTRODUÇÃO	76
2 MATERIAL E MÉTODOS	78
2.1 AMOSTRAS: ÓLEO DE BARU E ÓLEO DE SOJA	78
2.2 PROCEDIMENTO DE AQUECIMENTO.....	78
2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	78
2.4 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	79
2.5 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS	79
2.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA (RANCIMAT).....	80
2.7 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH.....	81
2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	81
2.9 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	82
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	83
3.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	88
3.3 COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS	90

3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA (RANCIMAT).....	93
3.5 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH.....	94
3.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	95
4 CONCLUSÃO.....	99
REFERÊNCIAS.....	100
ARTIGO 4	
1 INTRODUÇÃO.....	106
2 MATERIAL E MÉTODOS	108
2.1 AMOSTRAS: ÓLEO DE BARU	108
2.2 PROCEDIMENTO DE AQUECIMENTO.....	108
2.2.1 Aquecimento contínuo.....	108
2.2.2 Aquecimento descontínuo	109
2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	109
2.4 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	110
2.5 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS	110
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	111
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	112
3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	112
3.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	117
3.3. COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS	119
4 CONCLUSÃO.....	122
REFERÊNCIAS.....	123
CONCLUSÃO GERAL	126

PARTE 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os biomas brasileiros são caracterizados por uma elevada biodiversidade e riqueza em espécies nativas únicas, que nas últimas décadas, vêm sendo intensamente investigadas. O Cerrado, em particular, destaca-se pela predominância de espécies nativas de grande importância.

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.), árvore da família *Leguminosae*, é uma das espécies nativas de importância no Cerrado. Esta planta tem como fruto o baru, cuja polpa possui um sabor doce que envolve uma amêndoa comestível (DA CRUZ et al., 2011).

A amêndoa de baru torrada tem sido usada na dieta como ingrediente de pratos doces e salgados, além de integrar recentemente a gastronomia regional. O “*flavor*” das amêndoas de baru é similar ao amendoim, contudo um pouco mais suave ao paladar. Por essa razão, tem aumentado sua popularidade (FERNANDES et al., 2010). Devido a sua predominância em lipídeos, as amêndoas de baru são utilizadas para extração do óleo de baru, obtido pelo método de extração a frio e comercializado nos grandes centros. Contudo, não há dados que reportem o comportamento desse óleo em condições reais de processamento tal como o aquecimento, com relação à qualidade e estabilidade, informações fundamentais para o estudo do perfil do óleo comercial. Além disso, as informações sobre as amêndoas de baru ainda são escassas.

Dessa forma, dados sobre a caracterização química, otimização das condições de extração e avaliação da atividade antioxidante da amêndoa e do óleo de baru, bem como a caracterização química e estabilidade oxidativa do óleo abrem novas linhas de aplicação para esses produtos no âmbito industrial e comercial no setor alimentício, farmacêutico e medicinal. Assim, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar a amêndoa de baru (composição centesimal, ácidos graxos, tocoferóis e esteróis), otimizar as condições de extração e avaliar a atividade antioxidante da amêndoa de baru, além de caracterizar o óleo e testar sua aplicação em condições reais de aquecimento (micro-ondas e aquecimento convencional).

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nos últimos anos, tem havido uma procura constante em termos de caracterização química de espécies de diferentes habitats bem como da avaliação do seu potencial biológico. Neste sentido, entre os biomas brasileiros, o Cerrado têm despertado grande interesse.

O Cerrado trata-se de um dos biomas ricos em biodiversidade e que ocupa grande parte do território brasileiro, principalmente no Brasil Central (BATLLE-BAYER; BATIES; BINDRABAN, 2010; DIAS, 2008). Estudos que ampliem o conhecimento das espécies do Cerrado vêm contribuindo para sua preservação, sugerindo alternativas de renda e demonstrando os benefícios nutricionais de seus frutos (VERA et al., 2009).

Dentre as espécies nativas que mais se destacam, tem-se o barueiro, *Dipteryx alata* Vog., espécie nativa do Cerrado que produz o baru. O baru possui uma única amêndoa (semente comestível) no interior de cada fruto, e vem se destacando na dieta e gastronomia regional. Diversos estudos têm caracterizado a amêndoa de baru como rica em lipídeos, proteína e minerais, e recentemente foi apontada com alto teor de compostos biotivos naturais. Além disso, dados mostram o potencial de uso do óleo de baru para fins alimentícios (DA CRUZ et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; LEMOS et al., 2012; SIQUEIRA et al., 2012; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO BARUEIRO E BARU

O barueiro (Figura 1) se destaca por sua ampla distribuição e alta produtividade, em média de 2.000 - 6.000 frutos por planta (SOARES JÚNIOR et al., 2007), apresentando uma altura média de 15 - 25 metros, copa alongada de 6 - 11 metros de diâmetro, casca do tronco cinza-claro. Sua colheita é manual e realizada nos meses de seca (julho a setembro) (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Apresenta frutos do tipo drupa, ovóides, levemente achatados e de coloração marrom, com uma única semente comestível, a amêndoa de baru (Figura 1). A amêndoa é comercializada nos grandes centros, sendo bastante apreciada pela população local (VERA et al., 2009). Além disso, apresenta polpa e endocarpo que possuem diversas finalidades (DA CRUZ et al, 2011; DE OLIVEIRA et al, 2011; FERNANDES et al, 2010; SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Entre os usos do barueiro e seu fruto estão: alimentar

(doces, licores, farinhas, óleos e outros), forrageiro (recobrimento de pastagens), madeireiro (uso na construção civil), medicinal (propriedades anti-reumáticas e reguladoras hormonais), farmacêutico (óleos e cosmética) e paisagístico (recuperação de áreas degradadas) (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).



Figura 1. A - Aspecto geral do barueiro (CARRAZA; CRUZ E ÁVILA, 2010); B- baru: fruto baru inteiro (maduro); endocarpo; sementes de baru comestíveis com casca (amêndoa de baru); sementes de baru comestíveis sem a casca marrom escuro (DE OLIVEIRA et al., 2011). Fonte: Carraza; Cruz e Ávila (2010); De Oliveira et al. (2011).

2.2 AMÊNDOA DE BARU

A amêndoa do baru é classificada como uma semente comestível, oriunda do fruto da família das leguminosas e apresenta características semelhantes aos frutos secos como: avelã, castanha do Brasil, castanha de caju, macadâmia e pecã, apesar da classificação botânica diferente (FREITAS; NAVES, 2010). A amêndoa do baru apresenta comprimento de 1 - 2,6 cm, a largura de 0,9 - 1,3 cm, espessura de 0,7 - 1,0 cm e massa de 0,9 - 1,6 g. A cor brilhante do tegumento varia de marrom amarelada ou avermelhada a quase preto, algumas apresentam fissuras transversais mostrando a cor branca a creme dos cotilédones (SANO; BRITO; RIBEIRO, 2006; SANO; VIVALDI; SPEHAR, 1999).

A amêndoa de baru caracteriza-se por ser rica em lipídeos (41 mg/ 100 g), proteínas (26 mg/ 100 g), alto teor de fibra total (11 mg/ 100 g) e minerais (3 mg/ 100 g). Em decorrência disso é considerada uma boa fonte energética, sendo alternativa para uma dieta saudável com vantagens nutricionais (DA CRUZ et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; TAKEMOTO et al., 2001).

A respeito da alta densidade em minerais destacam-se, principalmente : cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio, manganês, cobre, zinco e selênio (DE OLIVEIRA et al., 2011;

MARIN; ARRUDA; SIQUEIRA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001). O zinco e selênio são compostos bioativos relacionados a atividade antioxidante.

As sementes de baru cruas possuem fatores antinutricionais, que são os inibidores de tripsina, por esse motivo, as sementes devem passar por um processo de torrefação antes do consumo (KALUME; SOUSA; MORHY, 1995). Os dados mais recentes mostram um teor elevado de ácido fítico e taninos ($1073,6 \pm 114,9$ e $472,2 \pm 12,5$ mg/ 100 g) (MARIN; ARRUDA; SIQUEIRA, 2009). Outros estudos recentes mostram um elevado teor de compostos fenólicos das amêndoas de baru e elevada atividade antioxidante (LEMOS et al, 2012; SIQUEIRA et al, 2012); os mesmos autores relatam ainda que os compostos fenólicos estão presentes em teores elevados, tanto para amêndoas cruas quanto para torradas, sendo o ácido gálico o principal composto fenólico das amêndoa de baru. Embora a alta densidade de taninos seja considerada como fator antinutricional, os compostos fenólicos no geral são considerados bioativos, ou seja, antioxidantes naturais, sendo atribuído a esses, a capacidade de prevenção de diversas doenças crônico-degenerativas (IGNAT; VOLFF; POPA, 2011). Além desses compostos de grande interesse, o alto teor em lípideos sugere a utilização deste para extração de óleo de baru (TAKEMOTO et al, 2001).

2.3 ÓLEO DE BARU

O óleo de baru é extraído das amêndoas por processo de extração mecânica a frio. Esse óleo bruto tem sido comercializado nos grandes centros como produto rico em compostos bioativos como antioxidantes, vitamina E, ω -6 e ω -9. Os estudos publicados caracterizam a fração lipídica de amêndoas de baru *in natura* extraídas por Soxhlet usando o hexano ou éter etílico como solventes de extração (GARCIA et al, 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990). O perfil lipídico das amêndoas é majoritariamente monoinsaturado com alto teor de ácido oléico com aproximadamente 51%, um elevado teor em ácido graxo linoléico cerca de 28% e alta porcentagem de poliinsaturados aproximadamente 30%. Apresenta baixo teor em tocoferóis, sendo o α -tocoferol (5 mg/ 100 g) o mais elevado seguido do γ - tocoferol (4,3 mg/ 100 g) com um teor médio total de tocoferóis de 14 mg/ 100 g (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SHAGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Apesar dos dados relacionados ao óleo de baru sugerirem grande potencialidade para ampliar a sua comercialização e consumo, alguns fatores devem ser determinados. A qualidade e estabilidade são os principais fatores que influenciam o seu potencial comercial e aceitação dos consumidores. Vários métodos para testar a estabilidade oxidativa dos óleos têm sido desenvolvidos e estudados (NAGHSHINEH et al., 2009). Recentemente, testes sob aquecimento em condições reais foram usados para determinar a estabilidade oxidativa de óleos comestíveis e inferir sobre o seu comportamento em geral. Dentre esses, a submissão ao aquecimento prolongado em aquecimento e micro-ondas têm sido muito utilizados (ALBI et al., 1997; CASAL et al., 2010; DOBARGANES; MARQUEZ-RURIZ; VELASCO, 2010; MALHEIRO et al., 2009; MALHEIRO et al., 2012).

2.4 EFEITO DO AQUECIMENTO SOB CONDIÇÕES REAIS (MICRO-ONDAS E AQUECIMENTO CONVENCIONAL)

No geral, são fundamentais os estudos do comportamento dos óleos vegetais sob práticas reais de culinária a fim de fornecer uma informação concisa do comportamento nutricional, tecnológico e pontos de vista sanitário. O aquecimento do óleo em condições convencionais e em micro-ondas envolvem reações complexas, sendo vários os parâmetros usados na detecção das alterações ocorridas (MALHEIRO et al., 2011).

A degradação dos óleos vegetais submetidos ao aquecimento convencional e/ou micro-ondas, incluem a oxidação, hidrólise e polimerização, isomerização e ciclização e produz compostos voláteis e não voláteis. Mais de 400 compostos químicos diferentes têm sido identificados como produtos da deterioração de óleos (CHOE; MIN, 2007; QUILES et al., 2002; PAUL; MITTAL; CHINNAN, 1997).

Essas mudanças podem ser avaliadas por parâmetros físicos e químicos como: acidez, atividade antioxidante, coeficiente de extinção específica, composição em tocoferóis, composição em ácidos graxos, cor, densidade, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, estabilidade oxidativa, viscosidade, entre outros (CASAL et al., 2010; LIU et al., 2007; MALHEIRO et al., 2012; KALOGIANNI; KARAPANTSIOS; MILLER, 2011; TABEE et al., 2008; TSUZUKI et al., 2010).

Dessa forma, considerando a literatura existente referente à amêndoa e ao óleo de baru há ainda necessidade de explorar vários aspectos a fim de conhecer as condições que melhor beneficiam o seu consumo e incentivem a exploração industrial.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar as propriedades físicas e químicas da amêndoa de baru e as propriedades físicas e químicas do óleo de baru bruto submetido ao aquecimento em micro-ondas e aquecimento convencional.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a amêndoa de baru quanto a composição centesimal, cor, composição em ácidos graxos, teor em tocoferóis e esteróis;
- Otimizar as condições de extração e avaliar a atividade antioxidante da amêndoa de baru;
- Comparar a atividade antioxidante das amêndoas de baru com as nozes mais comercializadas Brasil tais como: amendoim (*Arachis hypogaea* L.), macadâmia (*Macadamia integrifolia*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* Humb. & Bonpl.), castanha de caju torrada e *in natura* (*Anacardium occidentale* L.);
- Caracterizar o óleo de baru comercial (bruto) e aplicar a condições reais de uso em micro-ondas em comparação com óleo de soja comercial (bruto);
- Caracterizar o óleo de baru (bruto), simulando as condições de extração comercial e aplicar a condições reais de uso em convencional.

REFERÊNCIAS

- ALBI, T.; LANZON A.; GUINDA A.; LEON, M.; PEREZ-CAMINO, M.C. Microwave and conventional heating effects on thermo-oxidative degradation of edible fats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, n.10, p. 3795-3798, 1997.
- BATLLE-BAYER, L.; BATIES, N.H.; BINDRABAN, P.S. Changes in organic carbon stocks upon land use conversion in the Brazilian Cerrado: A review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.137, n. 1-2, p. 47-58, 2010.
- CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.48, n.10, p.2972-2979, 2010.
- CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n.5, p.R77-R86, 2007.
- CARRAZA, L.R.; CRUZ E ÁVILA, J.C. **Manual Tecnológico Aproveitamento Integral do fruto de Baru (*Dipteryx alata*)**. 2.ed. Instituto Sociedade, População e Natureza. Brasília, DF, 2010. p.10.
- DIAS, B. F. S. Conservação da biodiversidade no bioma Cerrado: histórico dos impactos antrópicos no bioma Cerrado. In: FALEIRO, F. G.; FARIAS NETO, A. L. (Eds.). **Savanas: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais**. Planaltina, DF: EMBRAPA Cerrados, 2008. p. 303-333.
- DA CRUZ, K.S.; DA SILVA, M.A.; DE FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.91, p. 2006-2012, 2011.
- DE OLIVEIRA, A. G. S.; FERNANDES, D. C.; ALVES, A. M.; FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2319-2325, 2011.
- DOBARGANES, C.; MARQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J. Interactions between fat and food during deep-frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim ,v.102, n.8-9, p.521-528, 2000.
- FERNANDES, D. C.; FREITAS, J. B.; CZEDER, L. P.; NAVES, M. M. V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 90, n. 10, p. 1650-1655, 2010.
- FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 269-279, 2010.
- GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007.

IGNAT, I.; VOLF, T.; POPA, V.I. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, **Food Chemistry**, London, v.126, n.4, p.1821–1835, 2011.

KALOGIANNI, E.P.; KARAPANTSIOS, T.D.; MILLER, R. Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.105, n.1, p.169-179, 2011.

KALUME, D.R.; SOUSA, M.V.; MORHY, L. Purification, Characterization, Sequence Determination and Mass Spectrometric Analysis of a Trypsin Inhibitor from Seeds of the Brazilian Tree *Dipteryx alata* (Leguminosae). **Journal of Protein Chemistry**, New York, v.14,n.8, p.685-693.

LEMONS, M.R.B.; SIQUEIRA, E.M.A.; ARRUDA, S.F.; ZAMBIAZI, R.C. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, Barking, v.48, n.2, p.592-597, 2012.

LIU, W.H.; STEPHEN INBARAJ, B.; CHEN, B.H. Analysis and formation of *trans* fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. **Food Chemistry**, Oxford, v.104, n.4, p.1740-1749, 2007.

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

MALHEIRO, R.; CASAL, S., RAMALHOSA, E., PEREIRA, J.A. Microwave heating: a time saving technology or a way to induce vegetable oils oxidation? In: Grundas, S. (Ed.), **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials. InTech**, Rijeka, p. 597-614, 2011.

MALHEIRO, R.; OLIVEIRA, I.; VILAS-BOAS, M.; FALCÃO, S.; BENTO, A.;PEREIRA, J.A. Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of olive oil. **Food Chemical and Toxicology**, Oxford, v.47, n.1, p.92-97, 2009.

MARIN, A. M. F.; SIQUEIRA, E. M. A.; ARRUDA, S. F. Minerals, phytic acid and tannin contents of 18 fruits from the Brazilian savanna. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 60, n.7, p. 180-190, 2009.

NAGHSHINEH, M.; ARIFFINI, A.A.; GHAZALI, H.M.; MIRHOSSEINI, H.; MOHAMMAD, A.S.; KUNTOM, A.. Influence of partial replacement of olive oil on frying performance of palm olein, **Journal of Food Lipids**, Westport, v. 16, n.4, p.554-568, 2009.

PAUL, S.; MITTAL, G. S.; CHINNAN, M.S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.37, n.7, p. 635-662, 1997.

QUILES, J. L.; RAMIREZ-TORTOSA, M. C.; GÓMEZ, J. A.; HUERTAS, J. R.; MATAIX, J. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ERS of virgin olive oil and sunflower oils after frying. **Food Chemistry**, London, v. 76, n. 4, p. 461-468, 2002.

- SANO, S. M.; VIVALDI, L. J.; SPEHAR, C. R. Diversidade morfológica de frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 4, p.513-518, 1999. p.51.
- SANO, S. M.; RIBEIRO, J. P.; BRITO, M. A. **Baru: biologia e uso**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004.
- SANO, S.M.; BRITO,M.A.; RIBEIRO,J.F. **Baru. In: Frutas Nativas da Região Centro-Oeste do Brasil**, Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia,p. 75-100, 2006.
- SIQUEIRA, E.M.A.; MARIN, A.M. F.; ARRUDA, S. F.; CUNHA, M. S. B.; FUSTINONI, A.M.; DOURADO, L.P. Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, Barking, v. 45, n.1, p. 427- 433, 2012
- SOARES JÚNIOR, M. S.; CALIARI, M.; TORRES,M.C.L.; VERA, R.; TEIXEIRA, J.S.; ALVES, L.C. Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 37, n. 1, p. 51-56, 2007.
- TABEE, E.; AZADMARD-DAMIRCHI, S.; JÄGERSTAD, M.; DUTTA, P.C. Effects of α -Tocopherol on oxidative stability and phytosterol oxidation during heating in some regular and high-oleic vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n.9, p. 857- 867, 2008.
- TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.
- TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 85-95, 1994.
- TSUZUKI, W.; MATSUOKA, A.; USHIDA, K. Formation of trans fatty acids in edible oils during the frying and heating process. **Food Chemistry**, Oxford, v.123, n.4, p. 976–982, 2010.
- 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.
- VERA, R.; SOARES JUNIOR, M. S.; NAVES, R. V.; SOUZA, E. R. B.; FERNANDES, E. P.; CALIARI, M.; LEANDRO, W. M. Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 112-118, 2009.

PARTE 2

ARTIGO 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMÊNDOAS DE BARU: ESTUDO PRELIMINAR

Caracterização física e química das amêndoas de baru: Estudo preliminar. Situação: a submeter.

RESUMO

A crescente demanda por produtos ricos em vitaminas, proteínas, ácidos graxos essenciais, entre outros, tem incentivado a busca e caracterização de produtos alternativos. O cerrado como um dos principais biomas do Brasil tem se destacado na predominância de produtos nativos de interesse como por exemplo, a amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.) já comercializada nos grande centros urbanos. Dessa forma, o presente estudo teve por objetivo contribuir para a caracterização das amêndoas de baru comerciais torradas e comparando-as com a amêndoa de baru *in natura* em relação aos parâmetros de composição centesimal, cor, composição em ácidos graxos, composição em tocoferóis e composição em esteróis. Em geral, foi obtido um perfil similar nos parâmetros avaliados, sendo as sementes de baru maioritariamente constituídas por lipídeos (entre 37,16%, e 40,14%). A sua composição em ácidos graxos é maioritariamente monoinsaturada com uma predominância do ácido oléico. Os teores em tocoferóis estão compreendidos entre 0,49 e 1,00 mg/ 100 g de amostra. O teor em esteróis variou entre 4,81 e 6,70 mg/ 100 g de amostra, sendo o β -sitosterol o mais expressivo, representando cerca de 70% do total de esteróis. As amostras avaliadas mostraram ser uniformes quanto aos quesitos avaliados de composição centesimal e composição em ácidos graxos, contudo as amostras torradas apresentaram maior quantidade de tocoferóis e esteróis.

Palavras - Chave: amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.); composição centesimal; composição em ácidos graxos; composição em tocoferóis; composição em esteróis.

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BARU NUTS:
PRELIMINARY STUDY**

ABSTRACT

The increasing demand for products rich in vitamins, proteins, essential fatty acids, among others, has stimulated the search and characterization of alternative products. The cerrado as one of the major biomes of Brazil and is predominated by native products of interest such as almond baru (*Dipteryx alata* Vog.) already marketed in urban centers. Thus, the present study aimed to contribute to the characterization of roasted nuts baru commercial and compare them with fresh almond of baru regarding the parameters of composition, color, fatty acid composition, tocopherols composition and sterol composition. In general, a similar profile was obtained in all parameters evaluated and the seeds baru mainly constituted by lipids (between 37.16% and 40.14%). The composition fatty acid is mostly monounsaturated with a predominance of oleic acid. The amounts of tocopherols are between 0.49 and 1.00 mg / 100 g of sample. The sterol content ranged between 4.81 and 6.70 mg / 100 g sample and the β -Sitosterol the most significant, accounting for 70% of total sterols. The samples tested were shown to be uniform as to the questions assessed proximate composition and fatty acid composition, however toast samples showed higher amounts of tocopherols and sterols.

Keywords: baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.), proximate composition, fatty acids, tocopherols, sterols.

1 INTRODUÇÃO

O Cerrado brasileiro é uma das savana mais ricas em biodiversidade do mundo, ocupando principalmente o Brasil Central (BATLLE-BAYER et al., 2010; DIAS, 2008). Além disso, apresenta mais de 50 espécies nativas frutíferas que alimentam a população local e a fauna silvestre (SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004). Estudos que ampliem o conhecimento das espécies do Cerrado tem contribuído para sua preservação e geração de alternativas de renda para as populações locais, por demonstração dos benefícios nutricionais e para a saúde, principalmente dos seus frutos e sementes (VERA et al., 2009).

Dessa forma, o “barueiro” (*Dipteryx alata* Vog.), é definido como uma das espécies nativas do Cerrado com elevado potencial de exploração, sustentável a curto prazo (VIEIRA et al.; 2006). Esta planta produz o fruto baru, que possui no seu interior uma única semente (amêndoa) e que tem sido alvo de particular atenção devido à sua composição química. Alguns estudos relatam a amêndoa de baru como rica em lipídeos, proteínas e minerais, e rica em compostos com atividade antioxidante, que lhe conferem um elevado poder bioativo (DA CRUZ et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; LEMOS et al., 2012; SIQUEIRA et al., 2012; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Embora, já exploradas economicamente, vários aspectos da sua composição são ainda pouco conhecidos, principalmente em relação à fração lipídica, como a composição em tocoferóis e teor em esteróis das amêndoas de baru.

Os esteróis, em particular, são componentes da fração insaponificável dos óleos e gorduras, com importantes funções nutricionais. Os esteróis, que nos vegetais são nomeados de fitoesteróis, se assemelham ao colesterol em função e estrutura. São predominantes nos cereais, leguminosas como feijão, em nozes, nos óleos vegetais e nas sementes em geral (CHEIKH-ROUHOU et al., 2008). Entre as suas funções, os esteróis vegetais são relacionados a redução dos níveis de colesterol em humanos, redução do risco de doenças cardiovasculares e propriedades anti-inflamatórias, anti-bacterianas, e anti-cancerígenas (ZARROUKA et al., 2009; CHEIKH-ROUHOU et al., 2008). Por outro lado, os tocoferóis são extensivamente relacionados a alta capacidade antioxidante, principalmente como sequestradores de radicais livres impedindo a propagação da peroxidação lipídica nos alimentos e sistemas biológicos (ZARROUKA et al., 2009). Assim, a determinação dessas frações é de suma importância.

Dessa forma, o objetivo desse estudo foi caracterizar duas marcas comerciais de amêndoas de baru torradas e comparar a amêndoa de baru *in natura* em relação aos parâmetros de composição centesimal, cor, composição em ácidos graxos, composição em tocoferóis e composição em esteróis.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram adquiridas duas amostras comerciais de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) torradas (1 kg), designadas baru torrado A (Jussarra) e torrado B (Pirenópolis) no mercado local de Goiânia safra 2011. Foi também utilizada uma amostra de amêndoas de baru *in natura* cedida de um produtor local (1 kg) de Orizona safra 2011 (Figura 1). Estas foram subdivididas em três sub-amostras, tendo-se procedido às avaliações em cada uma das sub amostras.

Imediatamente antes das determinações uma quantidade de amêndoas de baru (~100 g) foram trituradas (~20 mesh). Durante a ocorrência dos ensaios as amêndoas trituradas foram estocadas a 4 °C em recipiente protegido da luz até o uso.

As análises foram realizadas no laboratório de Agrobiotecnologia da Escola Superior Agrária, do Instituto Politécnico de Bragança e no laboratório de Bromatologia e Hidrologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Portugal.



Figura 1. Amostras estudadas: **A-** amêndoa de baru torrada A; **B-** amêndoa de baru torrada B; **C-** amêndoas de de baru *in natura*. Fonte: Próprio autor.

2.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

As amostras preparadas foram utilizadas para a determinação da composição centesimal, tendo sido determinada a umidade (AOAC, 1995); as cinzas (AOAC, 2000); as proteínas por conteúdo total de nitrogênio (método Kjeldahl) (AOAC, 2000) e o total de lipídeos por Soxhlet usando éter de petróleo como solvente (AOAC, 2000).

Os carboidratos totais, incluindo as fibras, foram estimados por diferença de acordo com a seguinte expressão:

$Carboidratos (\%) + Fibras (\%) = 100 - (\%umidade + \% proteína + \% lipídeo + \% cinzas)$

O valor energético foi determinado de acordo com Merrill; Watt (1973), em Kcal usando:

$$Energia (kcal) = 4 \times (g \text{ proteína} + g \text{ carboidrato}) + 9 \times (lipídeo)$$

2.3 DETERMINAÇÃO DA COR DAS AMÊNDOAS DE BARU

O parâmetro de cor foi mensurado com colorímetro Konica Minolta modelo CR-400 pelos métodos CIELAB e HUNTER estimando os valores de a^* , b^* e L^* . Todos os resultados foram obtidos em triplicata para cada uma das sub-amostras.

2.4 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA

Para a obtenção da fração lipídica das sementes de baru foram preparados cartuchos, em duplicata, com cerca de 6 g de amostra e sulfato de sódio anidro. A extração realizou-se em dispositivos de Soxhlet, usando éter de petróleo como solvente e um tempo de extração de 4 horas. Para a preservação das amostras foi adicionado ao solvente foi adicionado 0,01% de BHT, e cobertos os balões com folha de alumínio para evitar a penetração da luz. O excesso de solvente foi retirado em evaporador rotativo e o extrato obtido foi transferido para tubos eppendorf de 1,5 mL recobertos de folha de alumínio. Posteriormente, foram congelados a -20°C até à determinação da composição em ácidos graxos, composição em tocoferóis e composição em esteróis.

2.5 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Avaliou-se a composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa pela determinação dos ésteres metílicos dos ácido graxos após transesterificação alcalina a frio com uma solução de hidróxido de potássio metanólico de acordo com a Comissão Europeia de Regulação (1991) e extração com n-heptano. Colocaram-se 2 mL de n-heptano num *vial* de 4 mL, adicionaram-se 50 μL de extrato lipídico e agitou-se para homogeneizar a solução.

Adicionaram-se 200 μ L de solução de KOH 2M em metanol, agitou-se durante cerca de 1 minuto e deixou-se repousar até que a fase superior ficasse límpida. Transferiu-se cerca de 1 mL da fase orgânica para um vial adaptável ao injetor automático do cromatógrafo gasoso (GC).

Foi utilizado para determinação da composição o aparelho de cromatografia gasosa CP Chrompack 9001 equipado com um injetor split-splitless, detetor de ionização em chama (FID), auto-amostrador Chrompack CP-9050 e coluna capilar de sílica fundida ID de 50 m x 0,25 mm revestida com um filme de 0,19 μ CP-Sil 88 (Varian). Outros parâmetros utilizados foram: gás hélio como gás de arraste sob pressão interna de 110 kPa, temperaturas do detector e injetor foram de 250°C e 230°C respectivamente, a razão de separação foi de 1:50 e o volume injetado foi de 1 mL. Os resultados foram expressos em percentagem relativa de cada um dos ácidos graxos, calculado por normalização interna da área do pico cromatográfico eluindo entre ésteres metílicos mirístico e lignocérico. A amostra de controle (azeite 47118, Supelco) e a mistura metil ésteres de ácidos graxos foram utilizadas como padrão (Supelco 37 Mix FAME) para a identificação e calibração (Sigma, Espanha).

2.6 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS

Avaliou-se a composição em tocoferóis por cromatografia líquida (HPLC) de acordo com a norma internacional ISO 9936 (2006), com algumas modificações, como descrito por Malheiro et al. (2012). Os padrões de tocoferóis (α , β , γ e δ) foram obtidos à Calbiochem (La Jolla, San Diego, CA) e Sigma (Espanha), o padrão interno de 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil) cromano-6-ol (tocol) foi obtido à Matreya Inc. (Pleasant Gap, PA). Primeiramente, as amostras foram filtradas e pesaram-se 80 mg dos extratos lipídicos obtido por soxhlet, posteriormente misturou-se a uma quantidade apropriada da solução de padrão interno (tocol) e 1,5 mL de n-hexano. A solução resultante foi homogeneizada por agitação. A mistura foi centrifugada durante cinco minutos e o sobrenadante foi analisado por HPLC. Todo procedimento descrito foi realizado no escuro em tubos cobertos por folha de alumínio. O cromatógrafo líquido foi equipado por um sistema integrado de Jasco (Japão) com a unidade de dados LC Jasco - NetII / ADC, bomba inteligente PU-1580, unidade de gradiente quaternário LG-1580-04, desgaseificador DG-1580-54 e detector de fluorescência FP-920 ($\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 330$ nm). A separação cromatográfica foi obtida com uma coluna TM Supelcosil LC-SI (3 mm) 75 x 3,0 mm (Supelco, Bellefonte, PA), operado à temperatura

ambiente constante (23°C). Foi utilizado como eluente uma mistura de n-hexano e 1,4-dioxano (97,5: 2,5), com fluxo de 0,7 mL/min. Os dados foram analisados pelo controle cromatográfico ChromNAV Center JASCO (Japão). Os compostos foram identificados por comparação com padrões autênticos de cromatografia, por co-eluição e pelo seu espectro por ultra violeta. A quantificação baseou-se no método do padrão interno, usando a resposta do sinal de fluorescência.

2.7 COMPOSIÇÃO EM ESTERÓIS

A quantificação dos esteróis foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID), de acordo com Cunha et al. (2006), com algumas modificações. Primeiramente, pesaram-se rigorosamente 100 mg do extrato lipídico das amêndoas de baru obtido por soxhlet, que foi dissolvido em n-hexano. Posteriormente foi adicionada uma alíquota do padrão interno (diidrocolesterol) e transferiu-se a solução para coluna de SPE (40 µm Bond Elut SI, Varian) pré-acondicionada com o mesmo solvente. A fração insaponificável foi eluída com etanol/éter dietílico/n-hexano (50:25:25 v/v) e levada à secagem, em corrente de azoto, a 60°C. Procedeu-se à saponificação com 2,5 mL de KOH (1M, etanol 96%) a 70°C durante 30 minutos, em seguida procedeu-se a extração com éter dietílico. O extrato foi novamente submetido a secagem nas condições referidas e procedeu-se à derivatização com BSTFA (1% TMCS) e piridina a 70°C durante 20 minutos, posteriormente agitou-se vigorosamente durante 10 segundos. A cromatografia gasosa com detecção de FID foi realizada no equipamento trace GC da Thermo Finnigan. A separação foi efetuada em coluna capilar DB- 5MS (J & W Scientific, Folsom, CA, USA) com 30 m × 0,25 mm i.d. (0,25 µm). O injetor e dectetor foram programados para 320°C e a temperatura do forno variou de 250°C a 300°C, com rampa de 2°C/ min. Utilizou-se como gás de arraste o gás hélio a uma pressão interna de 100 kPa. As amostra foram injetadas com uma razão de plit de 1:50 e volumes de 1 µL. A identificação dos esteróis foi realizada por comparação dos tempos de retenção com padrões comerciais. Reporta-se a quantidade relativa de esteróis em mg/ 100 g identificados, bem como o seu teor total, com base no padrão interno utilizado e assumindo resposta similar no detetor utilizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

Os resultados obtidos para composição centesimal aproximada (gramas por 100 gramas em peso fresco) das amêndoas de baru em estudo são reportadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição centesimal das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (gramas por 100 g em peso fresco) (média±DP).

	Umidade	Proteína	Lípideos	Cinzas	Carboidratos	Energia (kcal)
Baru torrado A	3,69±0,01	23,59±0,24	40,14±0,06	3,01±0,01	29,57±0,33	573,88
Baru torrado B	3,67±0,03	24,82±0,23	39,41±0,31	3,05±0,02	29,05±0,56	570,18
Baru <i>In natura</i>	6,93±0,01	20,42±0,04	37,16±1,04	2,99±0,01	32,5±1,09	546,12

A umidade é um dos parâmetros importantes na avaliação da qualidade e segurança alimentar das amêndoas, um elevado conteúdo de água pode favorecer alterações químicas e microbiológicas das amêndoas, portanto o controle da umidade é fundamental para garantir a manutenção das suas características. No geral, nota-se um menor teor de água para as amêndoas de baru torradas (menor que 4 g/ 100 g) que para a amêndoa *in natura* cerca com 6,93±0,01 g/ 100 g, fator esperado já que durante o processo de torrefação provoca a redução da quantidade de água nas amêndoas. Os resultados obtidos estão de acordo com relatado em outros estudos para as amostras torradas que apresentam média entre 3,19 - 4,07 g/ 100 g (DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010) e *in natura* 2,93 - 6,1 g/ 100 g (MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990; VERA et al., 2009).

Em relação aos resultados obtidos para proteína considera-se que as amêndoas torradas possuem alto teor, cerca de 24 g/ 100 g para as torradas, próximo dos valores registrados por outros autores que variaram entre 23,78 e 28,14 g/ 100 g (DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010) para as amêndoas de baru torradas. Nas amêndoas *in natura* o valor obtido (20,42±0,04 g/ 100 g) foi inferior ao mencionado na bibliografia que oscilou entre 23,90 e 29,59 g/ 100 g (DA CRUZ et al., 2011; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990; VERA et al., 2009).

A literatura revela ainda que as proteínas das amêndoas de baru possuem alta digestibilidade, onde predomina a globulina, que é a proteína típica das leguminosas (DA CRUZ et al., 2011). Segundo Da Cruz et al. (2010), as amêndoas de baru tem maior teor proteico que outros frutos secos processados como a amêndoa (*Prunus dulcis* L.), o amendoim (*Arachis hypogaea* L.), a avelã (*Corylus avellana* L.), a castanha do Brasil (*Bertholletia excelssa* Humb. & Bonpl.), a castanha de caju (*Anacardium occidentale* L.), a macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betche), a noz (*Juglans regia* L.), o pecã (*Carya illinoensis* K.), o pinhão (*Pinus pinea* L.) e o pistache (*Pistacia vera* L.), que possuem faixa entre 7 e 22%. Os valores reportados para as amêndoas de baru indicam que é uma boa fonte de proteínas e que pode ser usada com esse fim.

O teor de cinzas obtido nesse estudo é reportado com similaridade tanto para as amêndoas torradas quanto as *in natura* com valor aproximado de 3 g/ 100 g semelhante ao obtido na literatura para ambos tipos de amêndoa 2,70 a 3,28 g/ 100 g. (DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990). Alguns autores, revelam ainda a presença de vários minerais de interesse como: cálcio, ferro, zinco, selênio, fósforo, magnésio e outros, o que é extremamente indicado para populações que apresentem deficiência em minerais (MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001).

Os lipídeos compõem a fração maioritária nas amêndoas. No presente estudo os valores obtidos para este componente foram de 39,41 e 40,14 g/ 100 g, tal como reportado em trabalhos anteriores, onde os teores em lipídeos variaram de 39,66 a 43,74 g/ 100 g em amêndoas torradas (DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010). Por sua vez, a média encontrada para as amêndoas *in natura* ($37,16 \pm 1,06$ g/ 100 g) esteve também dentro da faixa encontrada na literatura 31,16 - 43,29 g/ 100 g para esse tipo de amêndoa (TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI; 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990; VERA et al., 2009). A elevada quantidade de lipídeos encontrada é responsável pelo alto conteúdo energético das amêndoas de baru, superior a 500 kcal/100 g, podendo ser considerado um alimento muito energético.

Ressalta-se que os dados obtidos podem sofrer variações devido às características geográficas, climáticas, genéticas e agrônômicas. No entanto, de forma geral para composição centesimal aproximada as amostras foram similares entre si.

3.2 COR

Os resultados obtidos para os parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) pelos métodos CIELAB e HUNTER das amêndoas de baru torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetro de cor obtido para os métodos CIELAB e HUNTER para as amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoas de baru *in natura* (média \pm DP).

	Baru torrado A	Baru torrado B	Baru <i>In natura</i>
Método CIELAB			
a*	9,85 \pm 0,18	4,23 \pm 0,30	1,59 \pm 0,04
b*	27,16 \pm 0,90	24,03 \pm 0,55	11,60 \pm 0,17
L*	54,97 \pm 1,04	68,54 \pm 0,26b	69,36 \pm 0,19
Método HUNTER			
a*	8,36 \pm 0,11	3,83 \pm 0,28	1,44 \pm 0,04
b*	17,73 \pm 0,59	18,20 \pm 0,38	9,66 \pm 0,13
L*	47,86 \pm 1,05	62,22 \pm 0,28	63,12 \pm 0,21

A cor é um dos atributos mais importantes na qualidade de frutos secos e pode influenciar diretamente a aceitabilidade do consumidor. Além disso, a cor é usada como parâmetro na indústria para especificar o nível desejado de torrefação, medir a degradação durante a estocagem com base geralmente no escurecimento da película e para estudar as alterações bioquímicas através das variações de coloração (LEDBETTER; PALMQUIST, 2006; YAN et al., 2012). Os parâmetros (a^* , b^* e L^*) são indicativos de verde ao vermelho (a^*), azul ao amarelo (b^*) e luminosidade (L^*) na escala de 0 a 100 (preto ao branco), respectivamente (ARSLAN; OZCAN, 2008; GÖKMEN; ŞENYUVA, 2006).

Os resultados obtidos para amêndoa torrada e *in natura*, mostram que há a tendência ao escurecimento maior nas amêndoas torradas e maior luminosidade das amêndoas *in natura* (Tabela 2, Figura 2)

Esse fato se deve ao processo de torrefação em que os açúcares redutores e aminoácidos reagem formando a melanoidinas, produtos de cor castanha. Essa reação conhecida como Maillard têm grande influência nos dados obtidos, principalmente visto pelo parâmetro L^* . No entanto, deve-se considerar que a maturidade fisiológica pode ter sido também um dos fatores responsáveis pelas cor avaliada (WALL; GENTRY, 2008; GÖKMEN; ŞENYUVA, 2006).

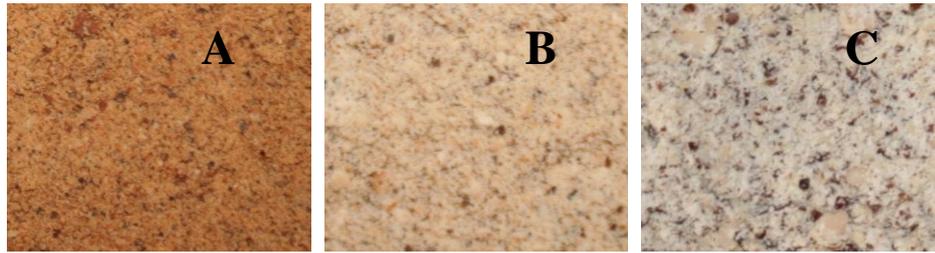


Figura 2. Cor das amêndoas de baru: **A** - amêndoa de baru torrada A, **B** - amêndoa de baru torrada B e **C** – amêndoa de baru *in natura*.

A literatura não reporta dados sobre a cor das amêndoas de baru, contudo os resultados foram semelhantes aos encontrados para macadâmia torrada e *in natura* (LEDBETTER; PALMQUIST, 2006).

3.3 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A composição em ácidos graxos das amêndoas de baru torradas e *in natura* são apresentadas na Tabela 3.

Os ácidos graxos são agrupados em classes de acordo com o grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos em saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA), e poliinsaturados (PUFA).

O ácido oléico ($C_{18:1c}$) foi o ácido graxo maioritário nas amostras estudadas, com teores entre 44 a 48%, seguido do ácido linoléico ($C_{18:2}$) de 26 a 29%. Outros ácidos graxos existentes em quantidades consideráveis foram o ácido palmítico ($C_{16:0}$), com teor aproximado de 6% nas amostras estudadas, o ácido lignocérico ($C_{24:0}$), com cerca de 4 - 5%, e o ácido behênico ($C_{22:0}$), com cerca de 4% para amêndoas torradas e 2% para amêndoa *in natura*, enquanto que os restantes ácidos graxos foram detectados em baixas quantidades (Tabela 3). A composição obtida no presente trabalho é similar à obtida para óleo de baru extraído por Soxhlet (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI et al., 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%) obtido do extrato lipídico (soxhlet) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média± DP).

Ácido graxo	Baru torrado A	Baru torrado B	Baru <i>In natura</i>
C _{14:0}	0,03±0,00	0,03±0,00	0,02±0,00
C _{16:0}	6,44±0,08	6,26±0,06	6,63±0,04
C _{16:1}	0,10±0,00	0,08±0,00	0,04±0,01
C _{17:0}	0,08±0,00	0,08±0,00	0,06±0,03
C _{18:0}	6,02±0,03	5,76±0,00	5,02±0,00
C _{18:1c}	46,78±0,17	44,87±0,07	48,80±0,23
C _{18:2cc}	26,23±0,01	29,30±0,08	28,26±0,12
C _{20:0}	1,52±0,00	1,42±0,01	1,25±0,00
C _{20:1n9}	2,56±0,05	2,66±0,02	2,59±0,02
C _{18:3n3}	0,16±0,00	0,19±0,01	0,03±0,03
C _{21:0}	0,06±0,01	0,06±0,00	0,09±0,00
C _{22:0}	4,47±0,07	4,03±0,03	2,80±0,06
C _{22:1n9}	0,29±0,01	0,31±0,00	0,21±0,01
C _{24:0}	5,20±0,14	4,89±0,03	4,13±0,03
SFA	23,81±0,08	22,53±0,01	20,00±0,02
MUFA	49,73±0,11	47,92±0,05	51,64±0,18
PUFA	26,40±0,01	29,49±0,08	28,30±0,15
Trans	0,06±0,02	0,06±0,02	0,06±0,01

Em geral as frações de SFA, MUFA e PUFA das amostras estudadas apresentaram valores muito similares, sendo particularmente monoinsaturada e com fração considerável de poliinsaturados e com menor conteúdo de saturados para a amêndoa *in natura* com cerca de 20%. Nutricionalmente, a composição rica em monoinsaturados é muito importante, porque contribuem para a redução da concentração de LDL (lipoproteína de baixa densidade) no sangue e ao mesmo tempo tem a capacidade de manter os níveis de HDL (lipoproteína de alta densidade) (LANZA et al., 2010).

Nota-se ainda que o procesamento não influenciou na composição de ácidos graxos, contudo deve-se ressaltar que outros fatores como maturação, condições geográficas e outros podem ter contribuído nesse componente.

3.4 COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS

O conteúdo em tocoferóis (α , β , γ e total de tocoferóis) avaliado no extrato lipídico das amêndoas de baru torradas e *in natura* são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Conteúdo em tocoferóis (mg/ 100 g de óleo) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média \pm DP).

Tocoferóis	Baru torrado A	Baru torrado B	Baru <i>In natura</i>
α -Tocoferol	4,40 \pm 0,54	2,04 \pm 0,23	2,43 \pm 0,05
β -Tocoferol	3,65 \pm 0,16	3,17 \pm 0,37	3,38 \pm 0,17
γ -Tocoferol	4,49 \pm 0,16	3,14 \pm 0,15	3,18 \pm 0,19
Total de tocoferóis	12,54 \pm 0,54	8,35 \pm 0,01	8,99 \pm 0,06

Nota-se que o γ -tocoferol foi ligeiramente maior em nas amostras torradas (> 3 mg/ 100 g de óleo), enquanto a amostra *in natura* apresentou maior quantidade para o isômero β , embora próximo ao encontrado para γ -tocoferol.

Contudo, a prevalência do γ -tocoferol nas amostras torradas quando reportamos mg/ 100 g de amostra (0,36 \pm 0,01 ; 0,25 \pm 0,01 mg/ 100 g de amostra) para amostra A e B, respectivamente. Enquanto a amostra *in natura* apresenta maior similaridade para os isômeros β e γ (0,18 \pm 0,02; 0,17 \pm 0,00 mg/ 100 g de amostra).

De maneira geral, a literatura considera que o γ -tocoferol como isômero prevalente na vitamina E das plantas, especialmente nas amêndoas e sementes (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA 2006).

Na literatura sobre as amêndoas de baru, encontra-se somente os percentuais referidos para α e β , (5,0 \pm 0,02 mg/ 100 g de óleo) e (4,3 \pm 0,70 mg/ 100 g de óleo), respectivamente, que são similares aos encontrados nesse estudo que variam entre 2,04 a 4,40 mg/ 100 g de óleo para o isômero α e 3,17 a 3,65 mg/ 100 g de óleo para o isômeros β . Além disso, nota-se um baixo conteúdo em vitamina E total (8,35 a 12,54 mg/ 100 g de óleo) para as amostras,

também similar a informação da literatura (9,3 mg/ 100 g de óleo) (TAKEMOTO et al., 2001).

Quando comparados aos frutos secos comumente consumidos, o conteúdo de vitamina E total média para as amêndoas de baru torradas (10,44 mg/ 100 g de óleo) e para as *in natura* ($8,99 \pm 0,06$ mg/ 100 g de óleo) são menores que aos valores reportados na literatura para amêndoas (27,3 mg/ 100 g), amendoim (16 mg/ 100 g), avelã (38,3 mg/ 100 g), castanha do Brasil (14,2 mg/ 100 g), nozes (25,7 mg/ 100 g), pecã (15,1 mg/ 100 g) e pistache (29,8 mg/ 100 g). Contudo, são próximas ao pinhão (12,5 mg/ 100 g), superiores a castanha de caju (5,4 mg/ 100 g) e a macadâmia (não detectados) (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006).

Além disso, quando avalia-se em relação ao rendimento obtido a quantidade equivalente de tocoferóis totais em 100 g de amostra, observa-se que é mantida a mesma tendência para as amostras comerciais de baru, sendo que as amostras torradas apresentam maior quantidade de tocoferóis totais por 100 g de amostra ($1,01 \pm 0,04$ mg/ 100 g de amostra; $0,66 \pm 0,00$ mg/ 100 g de amostra) para amostra A e B, respectivamente. Enquanto as amêndoas *in natura* tem $0,49 \pm 0,03$ mg/ 100 g de amostra, apesar de não ingerida a comparação com amostra *in natura* é conveniente para mostrar que a torrefação possivelmente gerou alguns produtos da reação de maillard que podem contribuir a quantidade de tocoferóis totais, ao invés de degrada-lós, já que a amostra torrada A que possui cor mais escura (Tabela 2/ Figura 2) apresentou maior quantidade que as outras amostras.

Alguns autores, sugerem que os radicais de tocoferol podem ser regenerados por produtos da reação de Maillard (BEDDOWS et al., 2001; WAGNER et al., 2002). O mecanismo proposto é a regeneração através da interação de glicose, glicina e furononas que podem atuar em sinergia (WAGNER et al., 2002). Sugere-se que essa variável seja considerada para trabalhos futuros.

3.5 COMPOSIÇÃO EM ESTERÓIS

O extrato lipídico das amêndoas de baru torradas e *in natura* foram identificados e quantificados os seguintes esteróis: colesterol, campesterol, estigmasterol, β -Sitosterol, sitostanol, outras frações e total de esteróis, encontrando-se indicados no cromatograma da Figura 3.

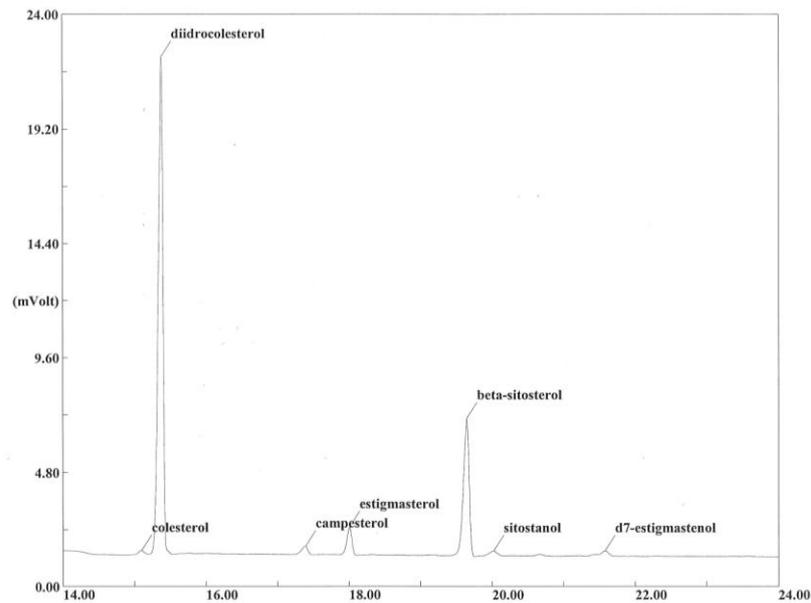


Figura 3. Cromatograma do perfil em esteróis obtido por GC/FID, da amostra de baru A.

A quantificação revelou que o β – Sitosterol foi o prevalente tanto nas amostras torradas (83,63 - 112,29 mg/ 100 g de óleo) quanto nas amêndoas *in natura* (87,40 mg/ 100 g de óleo) (Tabela 5), seguido do estigmasterol (14,26 - 18,79; 13,49 mg/ 100 g de óleo), campesterol (5,78 - 8,63; 4,93 mg/ 100 g de óleo), sitostanol (5,35 - 6,19; 5,19 mg/ 100 g de óleo), e menor quantidade para o colesterol (2,16 - 2,73; 1,32 mg/ 100 g de óleo); respectivamente para a média das amêndoas torradas e *in natura* (Tabela 5).

Quando reporta-se a quantificação em relação às percentagens obtidas, tem-se a mesma tendência ao mencionado anteriormente com mais de 72% de prevalência de β – Sitosterol, > 11% de estigmasterol, > 5% de campesterol, > 4% sitostanol e baixa percentagem de colesterol cerca de 1%, nas amostras estudadas. Com percentagens muito próximas entre si.

Dessa forma, quando avalia-se em relação ao rendimento obtido a quantidade equivalente de tocoferóis totais em 100 g de amostra, observa-se que é mantida a mesma tendência acima para as amêndoas de baru avaliadas, sendo que as amostras torradas apresentam maior quantidade de esteróis totais, assim como foi obtido para os valores de tocoferóis por 100 g de amostra. Para o isômero β – Sitosterol, obteve-se valores consideráveis de $6,70 \pm 0,27$; $8,84 \pm 0,12$; $4,85 \pm 0,70$ mg/ 100 g de amostra as outras frações ainda menos expressivas.

A prevalência de β – Sitosterol em amêndoas de baru está em concordância com outros estudos de amêndoas (CHERIF et al., 2009), avelã (PARCERISA et al., 1998), castanha do Brasil (DA COSTA et al., 2010).

Tabela 5. Conteúdo em esteróis (mg/ 100 g de óleo) obtido do extrato lipídico (soxhlet) das amêndoas de baru comerciais torradas A e B; e amêndoa de baru *in natura* (média \pm DP).

Esteróis	Baru torrado A	Baru torrado B	Baru <i>In natura</i>
Colesterol	2,16 \pm 0,31	2,73 \pm 0,80	1,32 \pm 0,16
Campesterol	5,78 \pm 0,61	8,63 \pm 0,48	4,93 \pm 0,18
Estigmasterol	14,26 \pm 0,42	18,79 \pm 0,77	13,49 \pm 0,78
β -Sitosterol	83,63 \pm 3,37	112,29 \pm 3,42	87,40 \pm 6,05
Sitostanol	5,35 \pm 0,44	6,19 \pm 1,47	5,19 \pm 0,17
Outros	4,03 \pm 0,44	4,02 \pm 1,13	3,40 \pm 0,26
Total de esteróis	115,20 \pm 3,84	152,65 \pm 4,64	115,73 \pm 6,85

Nota-se que no geral, a amêndoa B apresenta maior quantidade de esteróis que as amêndoas A e *in natura*, relação inversa ao observado para tocoferóis, contudo quando reporta-se em mg/ 100 g de amostra comprovam o mesmo fator observado nas na composição de tocoferóis que a torrefação pode exercer também ser um fator de contribuição para os valores obtidos.

Em relação aos dados obtidos na literatura, de forma geral, as amêndoas de baru possuem alta quantidade de esteróis totais (115,20 mg/ 100 g de óleo a 152,65 mg/ 100 g de óleo), similar ao relatado para castanha do Brasil (DA COSTA et al., 2010), amendoim, avelã, castanha de caju, pecã, macadâmia (PHILLIPS; RUGGIO; ASHRAF-KHORASSANI, 2005).

Os valores encontrados para esteróis são de suma importância uma vez que não há dados referente a essa fração na literatura referente as amêndoas de baru. De maneira geral, apesar de pouco absorvidos no intestino humano (0,4 - 3,5%) em comparação com a faixa de absorção do colesterol entre 35 e 70%, os esteróis de origem vegetal são muito recomendadas na dieta humana por reduzir os níveis de colesterol LDL (lipoprotéina de baixa densidade) e manter os níveis de HDL (lipoproteína de alta densidade) (JONG; PLAT; MENSINK, 2003). Além de outras funções relacionada a redução do risco de doenças cardiovasculares e propriedades anti-inflamatórias, anti-bacterianas, e anti-cancerígenas. (CHEIKH-ROUHOU et

al., 2008; ZARROUKA et al., 2009). Nas últimas décadas, os esteróis vegetais vêm sendo utilizados em produtos de origem láctea enriquecidos (VANMIERLO et al., 2012).

Outro estudo, indica que além dessa propriedade, os fitoesteróis são relacionados a alta atividade antioxidante (ZAROUK et al., 2009). Dessa forma, os níveis tocoferóis e esteróis apresentados podem ser relacionadas com a atividade antioxidante das amêndoas de baru. Além dos compostos fenólicos, micronutrientes como os minerais e outras frações com potencial bioativo (LEMOS et al., 2012; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001).

4 CONCLUSÃO

No presente estudo, confirma-se a alta densidade de compostos de grande valor nutricional como fração lipídica maioritária e de grande importância nas amêndoas de baru. Além disso, em relação a fração lipídica estudada, pode-se considerar predominantemente monoinsaturado com fração considerável de esteróis e baixa quantidade de tocoferóis. As propriedades avaliadas permitem concluir que as amêndoas de baru comerciais estudadas são similares quanto a composição centesimal e composição em ácidos graxos. No geral, o processo de torrefação influenciou nas propriedades avaliadas nesse estudo em relação a cor, composição em tocoferóis e esteróis.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis.15. ed. Arlington: AOAC, 1995.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis.16. ed. Arlington: AOAC, 2000.
- ARSLAN, D.; OZCAN, M.M. Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and colour characteristics of rosemary leaves. **Energy conversion and management**, Oxford, v. 49, n.15, p. 1258-1264, 2008.
- BATLLE-BAYER, L.; BATIES, N.H.; BINDRABAN, P.S. Changes in organic carbon stocks upon land use conversion in the Brazilian Cerrado: A review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v.137, n. 1, p. 47-58, 2010
- BEDDOWS, C.G.; JAGAIT, C.; KELLY, M.J. Effect of ascorbyl palmitate on the preservation of tocopherol in sunflower oil, alone and with herbs and spices. **Food Chemistry**, London, v. 73, n.3, p. 255-261, 2001.
- CHERIF, A.; BELKACEMI, K.; KALLEL, H.; ANGERS, P.; ARUL, J.; BOUKHCHINA, S. Phytosterols, unsaturated fatty acid composition and accumulation in the almond kernel during harvesting period: Importance for development regulation. **Comptes Rendus Biologies**, Paris, v. 332, p.1069-1077, 2009.
- CHEIKH-ROUHO, S.; BESBES, S.; LOGNAY, G.; BLECKER, C.; DEROANNE, G.; ATTIA, H. Sterol composition of black cumin (*Nigella sativa* L.) and Aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v.21, p.162-168, 2008.
- COMISSÃO EUROPÉIA DE REGULAÇÃO (Comunidade Europeia). **Regulamento nº 2568/91 de 11 Julho de 1991, relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados**. EEC, 1991. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSELEG=1991R2568:0110401:PT:PDF>>. Acesso em: 20 dez. 2012.
- CUNHA, S.S.; FERNANDES, J.O.; OLIVEIRA, M.B.P.P. Quantification of free and esterified sterols in Portuguese olive oils by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1128, n.1-2, p. 220-22, 2006.
- DA COSTA, P.A.; BALLUS, C.A.; TEIXEIRA-FILHO, J.T.; GODOY, H. T. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. **Food Research International**, Barking, v. 43, n.6, p. 1603-1606, 2010.
- DA CRUZ, K.S.; DA SILVA, M.A.; DE FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog.) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.91, n.11, p.2006-2012, 2011.
- DE OLIVEIRA, A.G.S.; FERNANDES, D.C.; ALVES, A.M.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, Barking, v. 44, n.7, p. 2319-2325, 2011.

DIAS, B.F.S. Conservação da biodiversidade no bioma Cerrado: histórico dos impactos antrópicos no bioma Cerrado. In: _FALEIRO, F.G.; FARIAS NETO, A.L. (Eds.). **Savanas: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais**. Planaltina, DF: EMBRAPA Cerrados, 2008. p. 303-33.

FERNANDES, D.C.; FREITAS, J.B.; CZEDER, L.P.; NAVES, M.M.V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 90, n. 10, p.1650-1655, 2010.

GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G. Thermal stability studies of some cerrado plant oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007

GÖKMEN, V.; ŞENYUVA, H.Z.S. Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. **Food Chemistry**, London, v. 99, n.2, 238-243, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 9936. **Animal and vegetable fats and oils – Determination of tocopherol and tocotrienol contents by high-performance liquid chromatography**. Geneva, 2006.

JONG, A.; PLAT, J.; MENSINK, R.P. Metabolic effects of plant sterols and stanols . **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v.14, p.362-369, 2003.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K.H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, London, v. 98, n.2, p. 381-387, 2006.

LANZA, B.; DI SERIO, M.G.; IANNUCCI, E.; RUSSI, F.; MARFISI, P. Nutritional, textural and sensorial characterization of Italian table olives (*Olea europaea* L. cv. 'Intosso d'Abruzzo'). **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 45, n.1, p. 67- 74, 2010.

LEDBETTER, C.A.; PALMQUIST D.E. Degradation of almond pellicle color coordinates at different storage temperatures. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 40, n.3, p. 295-300, 2006.

LEMOES, M.R.B.; SIQUEIRA, E.M.A.; ARRUDA, S.F.; ZAMBIAZI, R.C. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, Barking, v.48, n.2, p.592-597, 2012.

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

MARIN, A.M.; SIQUEIRA, E.M.A.; ARRUDA, S.F. Minerals, phytic acid and tannin contents of Eighteen fruits from the Brazilian Savanna. **International Journal of Food Science and Nutrition**, Oxford, v. 60, n.7, p.180-190, 2009.

MERRIL, A.L.; WATT, B.K. **Energy value of foods: Basis and derivation**. Washington, DC: United States Department of Agriculture, 1973.

PARCERISA, J.; RICHADSON, D.G.; RAFECA, M.; CODONY, R.; BOATELLA, J. Fatty acid, tocopherol and sterol content of some hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) harvested in Oregon (USA). **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.805, p. 259-268, 1998.

PHILLIPS, K.M.; RUGGIO, D.M.; ASHRAF-KHORASSANI, M. Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, 9436-9445, 2005.

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

SIQUEIRA, E.M.A.; MARIN, A.M.F.; ARRUDA, S.F.; CUNHA, M.S.B.; FUSTINONI, A.M.; DOURADO, L.P. Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, Barking, v. 45, n.1, p. 427- 433, 2012.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n.2, p. 113-117, 2001.

TOGASHI, M., SGARBIERI, V.C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14 , n.1, p. 85-95, 1994.

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.

VANMIERLO, T.; HUSCHE, C.; PETTERSON, S.H.; LÜTJOHANN, D. Plant sterol oxidation products e Analogs to cholesterol oxidation products from plant origin?. **Biochimie**, Paris, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biochi.2012.09.021>.

VERA, R.; SOARES JUNIOR, M. S.; NAVES, R.V.; SOUZA, E.R.B.; FERNANDES, E.P.; CALIARI, M.; LEANDRO, W.M. Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 112-118, 2009.

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

WALL, M.M.; GENTRY, T.S. Carbohydrate composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*). **LWT - Food Science and Technology**, London, v.40, p. 587–593, 2007.

WAGNER, K.H.; DERKITS, S.; HERR, M.; SCHUH, W.; ELMADFA, I. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model. **Food Chemistry**, v 78, n.3, 375-382, 2002.

YANG, J.; PAN, Z.; TAKEOKA, G.; MACKAY, B.; BINGOL, G.; BRANDL, M.T.; GARCIN, K.; MCHUGH, T.H.; WANG, H. Shelf-life of infrared dry-roasted almonds. **Food Chemistry**, London, v.138, n.1, p.671-678, 2012.

ZARROUK, W.; CARRASCO-PANCORBO, A.; ZARROUK, M.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Multi-component analysis (sterols, tocopherols and triterpenic dialcohols) of the unsaponifiable fraction of vegetable oils by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–ion trap mass spectrometry. **Talanta**, London, v. 80, n.2, p.924-934, 2009.

**ARTIGO 2: EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO NA
ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE AMÊNDOAS DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.):
COMPARAÇÃO COM FRUTOS SECOS COMERCIALIZADAS NO BRASIL**

Effect of different solvents and extraction temperatures in the antioxidant properties of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.): relation to other common dry nuts of Brazil. Situação: submetido.

RESUMO

As amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) tem grande popularidade em algumas regiões do Brasil. Contudo, o conhecimento sobre as suas propriedades antioxidantes é reduzido. Assim, no presente trabalho foram estudadas as propriedades antioxidantes e o teor em fenóis totais usando diferentes solventes e temperaturas de extração que, posteriormente foram comparados à atividade dos frutos secos mais consumidos no Brasil. Com esse fim, foram usados dois solventes para extração (água e metanol), duas temperaturas (temperatura ambiente e em ebulição) e a mistura de ambos os solventes (1:1) à temperatura ambiente e foi avaliada a atividade antioxidante pelos métodos do sequestro de radicais livres de DPPH, poder redutor e teor de fenóis totais (mg GAE/ g de extrato). Os extratos metanólicos à temperatura ambiente foram os que mostraram melhores resultados de potencial antioxidante. Esse método de extração aplicado as amostras de amêndoas de baru (*in natura* e torrada), amendoim, castanha de caju (*in natura* e torrada), castanha do Brasil e macadâmia, mostrando que a amêndoas de baru apresentaram a maior atividade antioxidante e maior teor em fenóis totais. Os resultados obtidos revelam que as amêndoas de baru são boa fonte de compostos com atividade antioxidante e reportam maior bioatividade que outros nozes e sementes amplamente distribuídos, consumidos e mais populares.

Palavras – Chave: Baru (*Dipteryx alata* Vog.); antioxidante; frutos secos; extração; solventes.

EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS AND EXTRACTION TEMPERATURES IN THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF BARU NUTS (*DIPTERYX ALATA* VOG.): RELATION TO OTHER COMMON DRY NUTS OF BRAZIL.

ABSTRACT

The antioxidant proprieties and total phenols content of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.) were investigated using different solvents and extraction temperatures and were compared with other types of nuts commonly consumed in Brazil. Although, it has a great popularity and has been abundantly consumed, unfortunately few studies report its biological properties and there are no data of the optimization of extraction conditions. For this reason, we tested five different extraction methodologies (water and methanol at boiling and room temperature and water:methanol (1:1) at room temperature) on baru nuts and evaluated the antioxidant proprieties estimated by scavenging activity, reducing power and total phenols content (mg GAE/g extract). The methanolic extraction at room temperature was the best extraction methodology with the highest general antioxidant potential. The extraction method selected among all tested was applied to several dry fruits: baru nuts samples (A, B and crude), peanut, cashew nut, crude cashew nut, macadamia and Brazil nut. Among all nut fruits studied baru samples reported higher antioxidant activity and total phenols content. The results obtained revealed that baru nuts are a good source of bioactive compounds, and report higher bioactivity than many nut fruits widely distributed, consumed and more popular.

Keywords: baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.); antioxidant; dry fruit; extraction; solvents.

1 INTRODUÇÃO

Os antioxidantes são um grupo importante de compostos usados na indústria alimentícia, que possuem a habilidade de proteger os alimentos do processo de oxidação, prolongando assim sua vida de prateleira (ANDRÉ et al., 2010). Nos organismos vivos, a sua importância é acrescida uma vez que protegem as células dos efeitos nocivos das espécies reativas de oxigênio (ROS) como o oxigênio singlete, os superóxidos e radicais hidroxila, entre outros. As ROS estão associadas ao surgimento de diversas patologias nos seres humanos, como doenças neuro-degenerativas e certos tipos de câncer, podendo os antioxidantes provenientes de fontes vegetais naturais ter um efeito benéfico na sua diminuição. Uma dieta rica em frutas, vegetais, frutos secos e cereais minimamente refinados está associada a um menor risco de doenças neuro-degenerativas (JOHN; SHAHIDI, 2010).

Alguns estudos referem que diferentes nozes verdadeiras como a amêndoa (*Prunus dulcis*), a castanha (*Castanea sativa*), e a noz (*Juglans regia* L.) são uma fonte rica de antioxidantes com propriedades bioativas (ANDRÉ et al., 2010; ARCAN; YEMENICIOĞLU, 2009; DINIS et al., 2012; KAMATH; RAJINI, 2007; KORNSTEINE; WAGNER; ELMADFA, 2006; PEREIRA et al., 2008). Por outro lado, o uso de antioxidantes artificiais e sintéticos usados na indústria, tais como hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) e butilhidroquinona terciário (TBHQ), têm sido gradualmente restringidos devido as suspeitas sobre a sua toxicidade e efeitos cancerígenos nos seres humanos (PRASAD et al., 2009; SASAKI et al., 2002). Tais fatos aumentaram a demanda por novos antioxidantes de fontes naturais, incentivando a comunidade científica pela busca de substâncias bioativas alternativas (AYALA-ZAVALA et al., 2011).

Os biomas brasileiros são ricos em muitos tipos de espécies nativas, sendo o “barueiro”, *Dipteryx alata* Vog., árvore da família *Leguminosae*, uma das espécies nativas encontradas de grande interesse. Os frutos desta espécie, comumente conhecidos por baru, são caracterizados por uma casca marrom-claro e polpa amarela (mesocarpo), que possui sabor doce e que envolve uma amêndoa comestível (DA CRUZ et al., 2011). As amêndoas de baru torrada são matéria-prima para diversos produtos, sendo usadas na dieta local como ingrediente em pratos salgados e doces, além de recentemente integrar a gastronomia regional. O “*flavor*” das amêndoas de baru é similar ao amendoim, contudo um pouco mais suave ao paladar. Por essa razão, têm se tornado especialmente popular no Brasil, principalmente na região centro oeste (FERNANDES et al., 2010).

Alguns trabalhos reportam que as amêndoas de baru são uma fonte energética importante, uma vez que na sua composição apresentam elevado teor de lipídeos (cerca de 40%), proteínas de alta digestibilidade (30%) e aminoácidos essenciais (DA CRUZ et al., 2011; DE OLIVEIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 2010; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990). Além disso, é composto por vários minerais, como zinco, potássio, selênio, magnésio, ferro e cálcio (DE OLIVEIRA et al., 2011; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; TAKEMOTO et al., 2001; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Estudos recentes revelaram um alto teor em fenóis e propriedades bioativas dos extratos de amêndoa de baru torrada (LEMOS et al., 2012; SIQUEIRA et al., 2012), contudo, os autores não consideraram a otimização dos extratos para esta matriz.

Uma grande variedade de métodos, solventes e temperatura são encontrados na literatura para a avaliação da atividade antioxidante em diversas matrizes alimentares. A escolha dos solventes deve considerar as diferenças de polaridade. Alguns estudos que comparam a extração entre solventes indicam que os solventes etanólicos são muito utilizados e apontam o metanol como mais apropriado para extração de antioxidantes (PERRIN; MEYER, 2002). No entanto a utilização de diferentes solventes e temperaturas de extração podem contribuir com o conhecimento sobre o real potencial antioxidante das amêndoas de baru.

Assim, o presente estudo teve por objetivo avaliar a metodologia mais adequada para a obtenção de extratos de amêndoas de baru e correlacionar seus níveis com atividade antioxidante e teor em fenóis totais dos diferentes extratos. Posteriormente, estimou-se o potencial antioxidante de extratos nas amêndoas de baru em comparação com os frutos secos comumente consumidos no Brasil como: amendoim (*Arachis hypogaea* L.), castanha de caju (*in natura* e torrada) (*Anacardium occidentale* L.), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* Humb. & Bonpl.) e macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betche).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PADRÕES E REAGENTES

Os procedimentos experimentais foram realizados nos laboratório de Agrobiotecnologia da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal.

Os reagentes e padrões usados foram metanol, 2-2-difenil-1-picril-hidrazilo (DPPH), ácido gálico e cloreto de ferro (II) adquiridos à Sigma (St. Louis, MO, EUA). Di-hidrogenofosfato de sódio hidratado, hexacianoferrato de potássio (III), ácido tricloroacético, e reagente de Folin-Ciocalteu foram obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Ácido clorídrico, carbonato de sódio anidro e hidrogenofosfato dissódico desidratado foram obtidos a partir de Panreac (Barcelona, Espanha).

2.2 AMOSTRAS

Foram adquiridas duas amostras comerciais de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) torradas (1 kg), designadas baru A e B, que posteriormente foram em juntas em massas iguais e homogenizadas para o estudo da otimização das condições de extração, obtendo-se uma amostra média (baru C) a partir das amostras anteriormente referidas. Além disso, foi adquirida uma amostra de amêndoas de baru *in natura* a um produtor local de Goiás (1 kg). Os outros frutos secos estudados, o amendoim (*A. hypogaea*), a castanha de caju (*in natura* e torrada) (*A. occidentale*), a castanha do Brasil (*B. excelsa*) e a macadâmia (*M. integrifolia*) (Figura 1), foram obtidas no mercado de Portugal com produção brasileira.

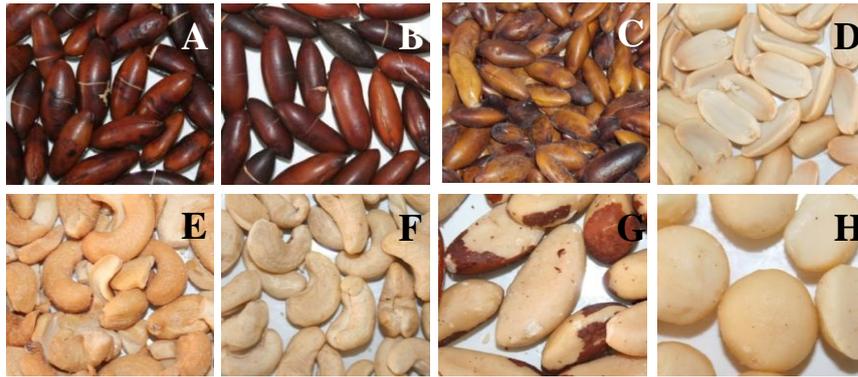


Figura 1. Amostras estudadas **A**- amêndoa de baru **A**, **B** - amêndoa de baru **B**, **C**- amêndoa de baru *in natura*, **D**-amendoim, **E**- castanha de caju torrada, **F**-castanha de caju *in natura*, **G**- castanha do Brasil, **H**-macadâmia. Fonte: Próprio autor.

2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De cada amostra foi retirada uma sub-amostra (cerca de 100 g) que foi pulverizada a pó fino (~ 20 mesh), pesada e estocada a 4°C protegida da luz até às análises. Para a otimização das condições de extração, foram utilizadas aproximadamente 5 gramas da amostra média da mistura (baru C) que foram extraídas usando cinco condições diferentes de extração de acordo com o descrito por Sousa et al. (2008) nomeadamente:

- Extração aquosa:

i) A amostra foi dissolvida em 250 mL de água e aquecida a temperatura de ebulição em placa de aquecimento durante 45 minutos (H₂O te); ii) Amostra foi dissolvida em 125 mL de água a temperatura ambiente sob agitação a 450 rpm durante 24 horas. O resíduo obtido foi extraído em mais duas porções de 62,5 mL de água sobre as mesmas condições, totalizando 250 mL de solvente e 72 horas de extração (H₂O ta).

Em ambos os casos, os extratos finais obtidos foram congelados e posteriormente liofilizados.

- Extração metanólica:

i) A amostra foi extraída em 250 mL de metanol em Soxhlet durante 8 horas (MeOH te); ii) A amostra foi dissolvida em 125 mL de metanol a temperatura ambiente sob agitação a 450 rpm durante 24 horas. O resíduo obtido foi extraído em mais duas porções de 62,5 mL de metanol

sobre as mesmas condições descritas anteriormente, totalizando 250 mL de solvente e 72 horas de extração.

Em ambas extrações metanólicas, os extratos finais foram evaporados a 40-50 °C até estabilização do peso.

- Extração água:metanol (1:1):

A amostra foi dissolvida em 125 mL da mistura água:metanol (1:1) a temperatura ambiente sob agitação a 450 rpm durante 24 horas. O resíduo obtido foi extraído em mais duas porções de 62,5 mL da mistura água:metanol (1:1) sobre as mesmas condições descritas anteriormente, totalizando 250 mL de solvente e 72 horas de extração. Nesse caso, o extrato final foi evaporados a 40-50 °C para eliminação do resíduo metanólico e posteriormente congelado e liofilizado.

Durante a extração o material de vidro foi coberto com folha de papel de alumínio para proteger da luz e evitar perda de antioxidantes. Todos os extratos foram redissolvidos nos correspondentes solventes à concentração de 50 mg/mL, e avaliada a atividade antioxidante e o teor em fenóis totais.

2.4 PODER REDUTOR

O poder redutor foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Berker et al. (2007) com modificações. Adicionou-se uma alíquota de 1,0 mL de extrato a 2,5 mL a 200 mmol/L de tampão de fosfato de sódio (pH 6,6) e 2,5 mL a 1% de ferricianeto de potássio. A mistura foi incubada a 50°C durante 20 minutos. Após resfriamento da solução adicionou-se uma alíquota de 2,5 mL de ácido tricloroacético (m/v). Essa solução foi centrifugada a 1000 rpm durante 8 minutos (Centorion K24OR-2003). Posteriormente, retirou-se uma alíquota de 2,5 mL da camada superior e adicionou-se a 2,5 mL de água deionizada e 1 mL de cloreto férrico a 0,1%. A absorbância foi lida em espectrofotômetro (Thermo Scientific: Genesys 10uv) a 700 nm. A concentração de extrato correspondente a 0,5 em absorbância (EC_{50}) foi calculada para poder redutor.

2.5 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH

A capacidade de sequestrar o radical estável de DPPH foi monitorada de acordo com Pereira et al. (2008). A solução do extrato (0,3 mL) foi misturada a uma alíquota de 2,7 mL da solução metanólica de radicais de DPPH (6×10^{-5} mol/L). Posteriormente, a mistura foi agitada vigorosamente e reagiu durante 60 minutos no escuro (até a estabilização da absorbância). A redução dos radicais de DPPH foi monitorada pelo decréscimo da absorbância em espectrofotômetro (Thermo Scientific: Genesys 10uv) a 517 nm. O efeito do sequestro dos radicais de DPPH foi calculado pela percentagem de descoloração do DPPH, considerando a equação: % Efeito inibição = $[(A_{DPPH} - A_S) / A_{DPPH}] \times 100$, onde A_S é a absorbância da solução contendo o extrato em concentração particular e A_{DPPH} é a absorbância da solução de DPPH. A concentração de extrato proporcional a 50% de inibição (EC_{50}) foi calculada obtendo-se a percentagem de inibição por cada concentração da solução.

2.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS

O teor em fenóis totais foi estimado por método colorimétrico baseado na metodologia descrita por Singleton; Rossi (1965). A uma alíquota de 1 mL do extrato adicionou-se 1 mL do reagente de Folin Ciocalteu. A mistura reagiu durante aproximadamente 3 minutos, posteriormente adicionou-se 1 mL da solução saturada de Na_2CO_3 e ajustou-se o volume a 10 mL de água destilada. A solução reagiu no escuro por 90 minutos e foi lida imediatamente a absorbância em espectrofotômetro (Thermo Scientific: Genesys 10uv) a 725 nm. Para preparação da curva de calibração foi utilizado ácido gálico (0,294–1,47 mM; $y = 1,0112x - 0,2737$; $r=0,9993$). Os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico /g de extrato (GAEs).

2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para cada condição de extração foram realizados três ensaios independentes, sendo posteriormente em cada extrato as avaliações feitas em triplicata. As diferenças entre

tratamentos (solventes e temperatura) de cada parâmetro foram analisadas pela análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey HSD com $\alpha = 0,05$. Os tratamentos descritos foram analisados pelo programa SPSS 17.0. Os resultados foram mostrados pela média e desvio padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DA ESCOLHA DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

Para otimização das condições de extração das amêndoas de baru e sua influência na atividade antioxidante e teor em fenóis totais das amêndoas foi utilizada a amostra C (média das amostras comerciais) tendo sido empregadas cinco condições diferentes de extração: extração aquosa a temperatura ambiente e de ebulição, extração metanólica a temperatura ambiente e de ebulição e extração água:metanol (1:1) a temperatura ambiente. Os resultados relativos ao rendimento de extração e valores de EC₅₀ para os métodos testados são relatados na Tabela 1.

Os maiores rendimentos de extração foram obtidos nas extrações à temperatura de ebulição (23,61% e 17,25%, MeOH te e H₂O te, respectivamente). Observamos que a extração MeOH a temperatura de ebulição (Soxhlet) apresentou rendimento significativamente superior em comparação com as outras condições de extração testadas ($p < 0,01$), enquanto o menor rendimento de extração foi obtido para a mistura H₂O:MeOH à temperatura ambiente, com 13,19%. Contudo, é importante observar que um o maior rendimento de extração não significa necessariamente maior potencial antioxidante.

Tabela 1. Rendimento de extração (%), valores de EC₅₀ (mg/mL) para efeito da atividade sequestradora de radicais livres de DPPH e poder redutor nas diferentes condições de extração avaliadas (média ± DP; n=3).

	Rendimento %	DPPH (EC ₅₀ ¹)	Poder redutor (EC ₅₀ ²)
MeOH ta	14,86±1,68a	0,19±0,01a,b	0,48±0,05a
MeOH te	23,61±5,62b	0,30±0,02b	0,86±0,13b
H₂O ta	15,51±0,43a	0,42±0,12c	1,84±0,09c
H₂O te	17,25±1,31a,b	0,18±0,02a	0,58±0,16a
H₂O:MeOH ta	13,19±0,82a	0,19±0,01a,b	0,59±0,05a

¹ EC₅₀ (mg/mL): concentração efetiva a 50% de inibição de radicais de DPPH.

² EC₅₀ (mg/mL): concentração efetiva a 0,5 de absorvância.

Na mesma coluna, valores com diferentes letras indicam diferenças com significado estatístico ($p < 0,05$).

A atividade antioxidante foi avaliada por duas metodologias distintas, nomeadamente o efeito de inibição de radicais livres de DPPH e pelo método do poder redutor. O método de DPPH é um dos métodos mais generalizados em ensaios de avaliação da atividade antioxidante para amostras vegetais e baseia-se na eliminação de radicais livres de DPPH através da adição de antioxidantes capazes de transferir elétrons, resultando na descoloração da solução de DPPH (KRISHNAIAH; SARBATLY; NITHYANANDAM, 2011; MALHEIRO et al., 2011). Por outro lado, o poder redutor mede a redução de um complexo de ferro e uma alta absorvância corresponde a um alto poder redutor. A presença de redutores (por exemplo, antioxidantes) causa a redução do Fe^{3+} / complexo ferricianeto à forma ferrosa (Fe^{2+}) monitorizada a 700 nm (KRISHNAIAH; SARBATLY; NITHYANANDAM, 2011; SOUSA et al., 2008).

Pela análise da Tabela 1, verifica-se que os valores mais baixos de EC_{50} para ambos os métodos avaliados, foram obtidos para a extração MeOH à temperatura ambiente, isto é $0,19 \pm 0,01$ mg de extrato/mL para o efeito bloqueador do DPPH, e $0,48 \pm 0,05$ mg de extrato/mL para o poder redutor. Contudo os valores obtidos para estas condições de extração não diferiram significativamente ($p > 0,05$) dos registados para a água em ebulição (H_2O te) e para a mistura de ambos os solventes ($\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ ta). Quando as condições de extração utilizadas foram a água à temperatura ambiente, registaram-se valores significativamente ($p < 0,001$) superiores para o EC_{50} , de 0,42 mg de extrato/mL para DPPH, e 1,84 mg/mL, para poder redutor, o que indica uma menor atividade antioxidante desses extratos.

Para a avaliação da atividade dos extratos foram testadas soluções com concentrações crescentes, de 0 a 2 mg de extrato/mL, tendo sido observada uma relação de dependência entre a concentração testada e a atividade do extrato, quer para o método do efeito bloqueador de radicais de DPPH (Figura 2), quer para o poder redutor (Figura 3). Assim, para as diferentes condições de extração utilizadas, à medida que aumentava a concentração de extrato avaliada havia um aumento da atividade registrada. Observa-se também que no método do DPPH, se atingem elevadas percentagens de inibição (superiores a 80%) com baixas concentrações de extrato avaliadas, o que indica uma elevada atividade da matriz analisada.

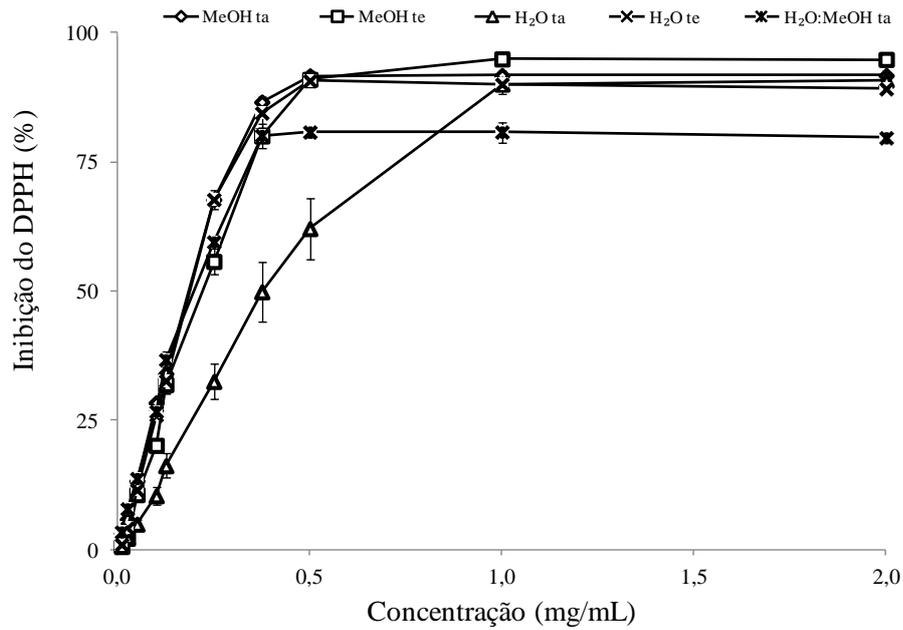


Figura 2. Efeito de atividade sequestrada de DPPH para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água: metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± EP; n=3).

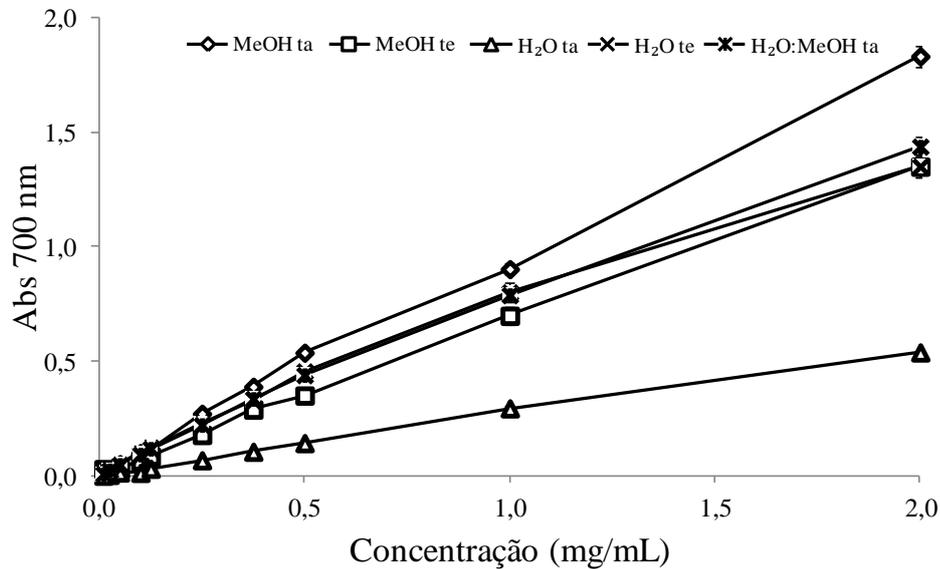


Figura 3. Poder redutor para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água: metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± ED; n=3).

Os resultados obtidos para a atividade antioxidante estão relacionados com a composição dos extratos em compostos com bioatividade, sendo o teor em fenóis totais um

método muito utilizado para a avaliação de antioxidantes para matrizes de origem vegetal. Para as diferentes condições de extração avaliadas o teor em fenóis totais das sementes de baru encontra-se na Figura 4. Os teores de fenóis totais obtidos por ordem crescente foram: H₂O ta (34 mg GAE/g de extrato) < MeOH te (68 mg GAE/g de extrato) < MeOH ta (76 mg GAE/g de extrato) < H₂O te (111 mg GAE/g de extrato) < H₂O:MeOH ta (117 mg GAE/g de extrato).

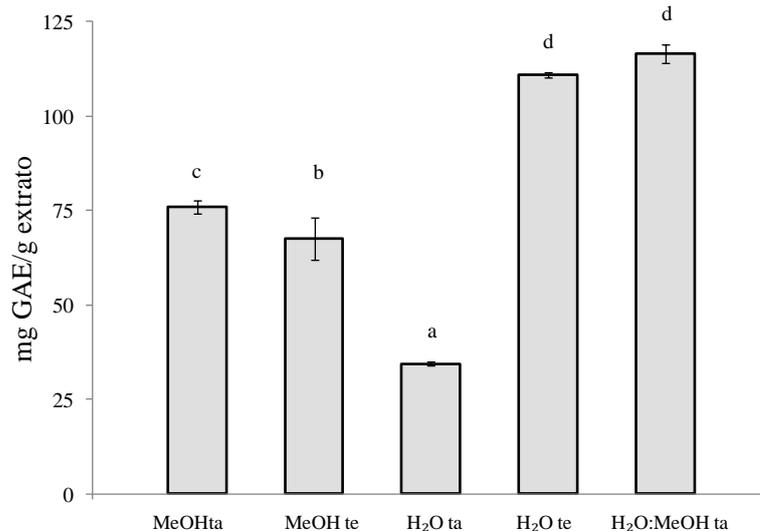


Figura 4. Teor em fenóis totais para amêndoas de baru obtidas usando água (H₂O), metanol (MeOH) e água:metanol (H₂O:MeOH) em temperatura de ebulição (te) e temperatura ambiente (ta) (média ± EP; n=3).

Contudo, estes resultados podem ser influenciados por diversos fatores, uma vez que a seletividade dos compostos extraídos é dependente dos métodos de extração e de fatores como: tempo de extração, polaridade de solventes, estrutura dos analitos, temperaturas e pressão no processo de extração (YULIANA; TRAN-THI; JU, 2012). No geral, o metanol é capaz de extrair compostos mais polares, tais como pigmentos vegetais e outras frações com potencial antioxidante, enquanto extrações aquosas são mais eficientes na extração de compostos fenólicos de intermediária e baixa polaridade, principalmente a temperaturas elevadas (YULIANA; TRAN-THI; JU, 2012). Outros autores indicam que um elevado teor em fenóis totais podem ser obtidos em extrações aquosas para matrizes similares como a avelã (OLIVEIRA et al., 2008), a noz (PEREIRA et al., 2008) e pistache (ARCAN; YEMENICIOĞLU, 2009). Pereira et al. (2008) relatam a capacidade antioxidante de extratos aquosos de diferentes variedades de nozeiras reporta valores de atividade e teor em fenóis

totais similares ao obtido no presente estudo para as amêndoas de baru. Ao contrário do presente estudo, os autores referidos concluíram que a extração aquosa a temperatura de ebulição foi a metodologia adequada para extração de fenóis totais. No entanto, de forma geral, o metanol é indicado como um dos melhores solventes para extração de antioxidantes em diversas matrizes alimentares e de origem vegetal (GANESAN et al., 2008; JOHN; SHAHIDI, 2010; RAZALI et al., 2012; SIDDHURAJU, 2007; YULIANA; TRAN-THI; JU, 2012). No que diz respeito aos dados disponíveis para as amêndoas de baru Lemos et al. (2012) avaliaram o potencial antioxidante em extratos metanólicos preparados à temperatura ambiente, enquanto Siqueira et al. (2012) referem que o uso de acetato de etila e água também são solventes apropriados para extrair extratos ricos em fenóis totais, com elevada atividade contra radicais de DDPH. Contudo, referente a otimização das condições da combinação da temperatura com a água e metanol não tinha sido estudada e anteriormente à realização do presente trabalho.

Dessa forma, considerando os resultados obtidos na atividade antioxidante e teor em fenóis totais dos diferentes extratos de amêndoas de baru, observou-se que a extração metanólica a temperatura ambiente apresenta o melhor capacidade de extração entre teor em fenóis totais e valores de atividade antioxidante, para além da facilidade de execução e rapidez do método, sendo essa metodologia aplicada a fim de comparar a atividade antioxidante e teor em fenóis totais das amêndoas de baru com outros frutos secos do Brasil.

3.2 POTENCIAL ANTIOXIDANTE DAS AMÊNDOAS DE BARU E OUTROS FRUTOS SECOS DO BRASIL

A atividade antioxidante e teor em fenóis totais das amêndoas de baru (amostras A, B e *in natura*) foram comparados com outros tipos frutos secos de consumo comum no Brasil como: o amendoim (*A. hypogaea*), a castanha de caju torrada e *in natura* (*A. occidentale*), a castanha do Brasil (*B. excelsa*) e a macadâmia (*M. integrifolia*). Os resultados obtidos para o rendimento da extração e teor em fenóis totais, por grama de extrato e por 100 gramas de fruto são apresentados na Tabela 2. Os maiores rendimentos de extração foram obtidos nas amostras de baru *in natura* (20,25%), baru amostra A (18,31%) e castanha de caju torrado (17,96%). Enquanto, o rendimento do amendoim foi significativamente inferior ($p < 0,001$) em comparação com os outros. No entanto, ressaltamos que o alto rendimento de extração não se relaciona diretamente com o maior teor de antioxidantes e maior bioatividade.

Tabela 2. Rendimento de extração (%) e fenóis totais (mg GAE/ g extrato) para os diferentes extratos avaliados (média \pm DP; n=3).

	Rendimento (%)	Fenóis totais (mg GAE/g extrato)	Fenóis totais (g GAE/100 g amostra)
Baru A*	18,31 \pm 0,07c,d	115,75 \pm 5,41f	2,12 \pm 0,12d
Baru B*	16,67 \pm 0,30c	104,96 \pm 3,14e	1,75 \pm 0,05c
Baru <i>in natura</i> *	20,25 \pm 0,24d	111,31 \pm 4,72f	2,25 \pm 0,08d
Amendoim	12,12 \pm 1,52a	41,60 \pm 1,528d	0,50 \pm 0,08b
Castanha de caju torrada	17,96 \pm 1,53c,d	15,74 \pm 2,12a	0,28 \pm 0,05a
Castanha de caju <i>in natura</i>	15,58 \pm 0,60b,c	23,83 \pm 1,74c	0,37 \pm 0,03a,b
Castanha do Brasil*	12,66 \pm 0,67a,b	20,37 \pm 2,18b,c	0,26 \pm 0,04a
Macadâmia	13,64 \pm 1,87a,b	19,03 \pm 0,44a,b	0,26 \pm 0,03a

¹EC₅₀ (mg/mL): concentração efetiva a 50% de inibição de radicais de DPPH.

²EC₅₀ (mg/mL): concentração efetiva a 0,5 de absorvância.

Na mesma coluna, valores com diferentes letras indicam diferenças com significado estatístico ($p < 0,05$).

*Baru A, B, baru *in natura* e castanha do Brasil foi analisada com pele.

As amêndoas de baru, tanto as torradas como as *in natura*, apresentaram um elevado teor em fenóis totais e uma elevada atividade antioxidante para os dois métodos avaliados (Figura 5), com valores de EC₅₀ cerca de 17 a 25 vezes inferiores, para o DPPH, e 5 a 7 vezes inferiores, para o poder redutor, que os valores obtidos para o amendoim, o que revela a excelente atividade dessas sementes. De entre as amostras avaliadas, apenas o baru *in natura*, não pode ser consumido, uma vez que esta semente quando crua apresenta alguns compostos antinutricionais como os inibidores de proteases, principalmente o inibidor de tripsina. Esses inibidores são relacionados principalmente pelo teor de ácidos fítics identificados nas amêndoas de baru (KALUME et al., 1995; MARIN, ARRUDA; SIQUEIRA, 2009). O ácido fítico (1,07 g/ 100 g de amostra) embora seja comum nas leguminosas, devem ser inativados pelo aquecimento uma vez que estão relacionados a problemas como interação com proteínas, minerais e vitaminas, diminuindo a sua biodisponibilidade desses compostos (SILVA; SILVA, 1999). A sua avaliação justifica-se por um lado porque se trata de um trabalho acerca de sementes de baru e há escassa literatura sobre o teor de fenóis totais e a atividade das

amêndoas não torradas nestas condições de extração, por outro lado, porque alguns autores referem que durante o processo de torrefação existe degradação de fitoquímicos com perda de propriedades antioxidantes (MARIN, ARRUDA; SIQUEIRA, 2009; LEMOS et al., 2012). Contudo, no presente trabalho tal fato não ocorreu uma vez que não existiram diferenças significativas entre os valores obtidos para a atividade antioxidante do baru *in natura* e o baru torrado (amostra A e B) (Figura 5).

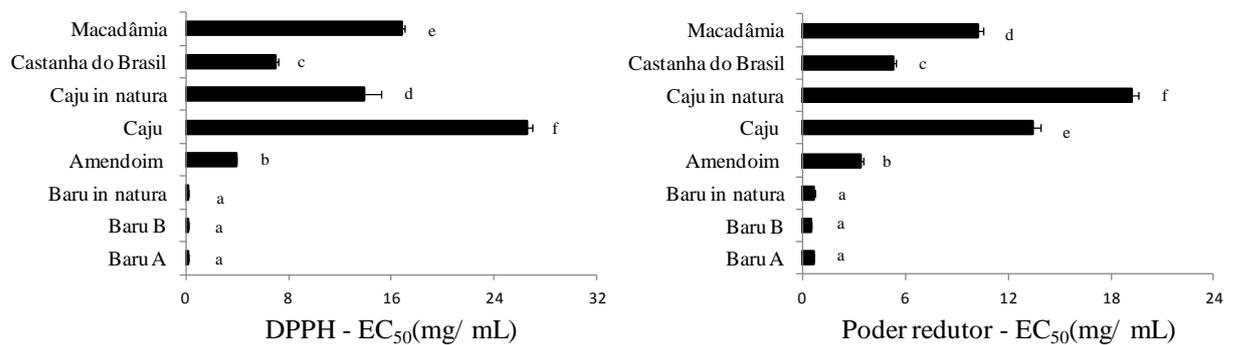


Figura 5. EC₅₀ (mg de extrato/mL) para atividade sequestrada de DDPH e para o poder redutor para os diferentes frutos secos avaliados (média ± EP; n=3).

Ao comparar a atividade antioxidante das amostras de baru torrado, verificou-se que apresentam melhor bioatividade que os outros frutos secos em estudo. O aumento da atividade antiradicaalar (menores valores de EC₅₀) obtidos em ordem decrescente foram: castanha de caju torrado < macadâmia < caju *in natura* < castanha do Brasil < amendoim < baru A < baru B.

Pode-se observar que os resultados obtidos para poder redutor mostraram a mesma tendência que o método de DPPH comprovando que as amostras de baru possuem maior poder redutor que os frutos secos estudados (Figura 5). Dessa forma, em ambos os métodos as amostras de baru possuem um potencial antioxidante significativamente superior ($p < 0,001$), para ambos os métodos avaliados.

Além disso, para o teor em fenóis totais, as amostras de baru torradas também possuem valores significativamente mais elevados (115,75; e 104,96 mg GAE/g de extrato, respectivamente para amostra B e amostra A, $p < 0,001$), seguido de amendoim (41,60 mg GAE/g de extrato). O menor teor em fenóis totais foi obtido para castanha de caju torrada 15,74 mg de extrato GAE/g. Além disso, quando avalia-se em relação ao rendimento obtido a quantidade equivalente de fenóis totais em 100 gramas de amostra observa-se que é mantida a

mesma tendência para as amostras comerciais de baru. O consumidor necessita consumir menor quantidade de baru em comparação a demais amostras comerciais para obter o mesmo benefício em termo de fenóis totais (Tabela 2).

Esta composição em fenóis totais pode ser responsável por uma parte do potencial antioxidante exibida pelas amostras. Recentemente, Lemos et al. (2012), revelaram uma alta atividade antioxidante e teor em fenóis totais das amêndoas de baru torradas com cascas e sem casca. Os autores também caracterizaram a composição fenólica individual das amêndoas de baru acima mencionadas e observaram a prevalência de ácido gálico (LEMOS et al., 2012). Contudo, ressalta-se que além dos compostos fenólicos outros compostos podem ser responsáveis pela atividade antioxidante exibida nos diferentes tipos estudados como tocoferóis (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006) e alguns minerais (FERNANDES et al., 2010).

Em relação à película, que estava presente nas duas amostras de baru e na castanha do Brasil em comparação as outras as amostras sem película, a presença da mesma pode ser relacionada a maior atividade antioxidante e o maior teor de fenóis totais (Tabela 2). Assim, as películas são um fator importante na atividade antioxidante e composição fenólica dos frutos secos. Lemos et al. (2012), também verificaram que as amêndoas de baru torradas e *in natura* com película possuem maior teor de fenóis totais e maior atividade antioxidante que as amostras sem película. Estes autores observaram que a remoção de película causa a perda de mais de 50% do teor de fenóis totais em amêndoas de baru *in natura* em concordância com o exposto por Blomhoff et al. (2006), para outros tipos de amêndoas. Quando reportam-se as amêndoas de baru torradas, de acordo com Lemos et al., (2012), a perda do teor de fenóis é ainda maior, atingindo quase 80% dos compostos. Esses autores provaram a importância da presença de película nos frutos secos. Observa-se a mesma tendência para o potencial antioxidante com a diminuição da bioatividade em cerca de 10 vezes. Assim, os dados também podem justificar os resultados obtidos no presente estudo para as amostras mais bioativas (Tabela 2).

A torrefação é outro fator que afeta a bioatividade das amostras. As duas amostras de castanha de caju (*in natura* e torrada) foram avaliadas sem película e observou-se que processo de torrefação dobrou os valores de EC₅₀ no método de DPPH (caju *in natura*= 13,93 mg / mL; caju torrado= 26,54 mg / mL), ou seja, o potencial anti-radicalar diminuiu pela metade (Tabela 2). No entanto, a castanha de caju torrada revelou maior poder redutor que a amostra *in natura*. Assim, o processo de torrefação mostrou-se capaz de aumentar

ligeiramente a capacidade dos extratos metanólicos de caju para reduzir o complexo ferricianeto (Fe^{3+}). Outros autores também observaram que o maior tempo de torrefação em castanha de caju aumenta ligeiramente a capacidade antioxidante total (AÇAR et al., 2009), em concordância com os resultados para duas amostras avaliadas neste trabalho.

Além disso, o teor em fenóis totais de castanha de caju diminuiu significativamente ($p < 0,001$) de 23,83 mg GAE / g de extrato para 15,74 mg de extrato GAE / g), após o processo de torrefação, dados semelhantes ao teor de fenóis totais e também para o poder redutor também são relatados por Mishra et al. (2010).

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos para os diferentes métodos de extração testados, observou-se que a extração metanólica a temperatura ambiente foi a mais adequada para obtenção de extratos das amêndoas de baru com maior teor em fenóis totais e atividade antioxidante superior (menores valores de EC_{50}). Além disso, em comparação aos frutos secos comuns no Brasil, as amêndoas de baru revelaram maior potencial antioxidante. O processo de torrefação e a presença de cascas nas amostras podem ter influenciado a composição dos extratos e a sua atividade, uma vez que a presença de cascas altera o teor em fenóis totais, no entanto estes aspectos devem ser mais explorados em trabalhos futuros. De uma forma geral, as amêndoas de baru são uma rica fonte de compostos bioativos com atividade antioxidante excepcional e sua inclusão na dieta pode ser benéfica. Com base nos dados obtidos, novas linhas de pesquisa podem auxiliar no setor alimentício, farmacêutico, e medicinal sobre as amêndoas de baru.

REFERENCIAS

- AÇAR, Ö.Ç.; GÖKMEN, V.; PELLEGRINI, N.; FOGLIANO, V. Direct evaluation of the total antioxidant capacity of raw and roasted pulses, nuts and seeds. **European Food Research International**, Berlin, v. 229, n.6, p. 961-969, 2009.
- ANDRÉ, C.; CASTANHEIRA, I.; CRUZ, J.M.; PASEIRO, P.; SANCHES-SILVA, A. Analytical strategies to evaluate antioxidants in food: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.21, n.5, p. 229 – 246, 2010.
- ARCAN, I.; YEMENICIOĞLU, A. Antioxidant activity and phenolic content of fresh and dry nuts with or without the seed coat. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 3, 184–188, 2009.
- AYALA-ZAVALA, J.F.; VEGA-VEGA, V.; ROSAS-DOMÍNGUEZ, C.; PALAFOX-CARLOS, H.; VILLA RODRIGUEZ, J.A.; WASIM SIDDIQUI, M.D.; DÁVILA AVIÑA, J.E.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A. Review: Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. **Food Research International**, Barking, v. 44, n.7, p.1866–1874, 2011.
- BERKER, K.; GÜÇLÜ, K.; TOR, I.; APAK, R.. Comparative evaluation of Fe (III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP) and ferricyanide reagents. **Talanta**, London, v.72, n.3, p. 1157–1165, 2007.
- BLOMHOFF, R.; CARLSEN, M.H.; ANDERSEN, L.F.; JACOBS, D.R., Health benefits of nuts: potential role of antioxidants. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 96, n.1, S52-S60, 2006.
- DA CRUZ, K.S.; DA SILVA, M.A.; DE FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.91, p.2006-2012, 2011.
- DE OLIVEIRA, A.G.S.; FERNANDES, D.C.; ALVES, A.M.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, Barking, v. 44, n.7, p. 2319–2325, 2011.
- DINIS, L.T.; OLIVEIRA, M.M.; ALMEIDA, J.; COSTA, R.; GOMES-LARANJO, J.; PEIXOTO, F. Antioxidant activities of chestnut nut of *Castanea sativa* Mill. (cultivar ‘Judia’) as function of origin ecosystem. **Food Chemistry**, London, v. 132, n.1, p.1–8, 2012.
- FERNANDES, D. C.; FREITAS, J. B.; CZEDER, L.P.; NAVES, M.M.V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 90, n.10, p.1650-1655, 2010.
- GANESAN, P.; KUMAR C.S.; BHASKAR, N. Antioxidant properties of methanol extract and its solvent fractions obtained from selected Indian red seaweeds. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n.8, p.2717–2723, 2008.
- JOHN, J.A.; SHAHIDI, F. Phenolic compounds and antioxidant activity of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). **Journal of Functional Foods**, Quebec, v.2, n.3, p.196-209, 2010.

KALUME, D.R.; SOUSA, M.V.; MORHY, L. Purification, Characterization, Sequence Determination and Mass Spectrometric Analysis of a Trypsin Inhibitor from Seeds of the Brazilian Tree *Dipteryx alata* (Leguminosae). **Journal of Protein Chemistry**, New York, v.14,n.8, p.685-693.

KAMATH, V.; RAJINI, P.S. The efficacy of cashew nut (*Anacardium occidentale* L.) skin extract as a free radical scavenger. **Food Chemistry**, London, v. 103,n.2,p.428–433, 2007.

KORNSTEINE, M.; WAGNER, K.H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, London, v. 98, n.2, p. 381–387, 2006.

KRISHNAIAH, D.; SARBATLY, R.; NITHYANANDAM, R. A review of the antioxidant potential of medicinal plant Species. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 89, n.3, p.217–233, 2011.

LEMONS, M.R.B.; SIQUEIRA, E.M.A.; ARRUDA, S.F.; ZAMBIAZI, R.C. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, Barking, v.48, n.2, p.592–597, 2012.

MALHEIRO, R.; SOUSA, A.; CASAL, S.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Cultivar effect on the phenolic composition and antioxidant activity of stoned table olives. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 49,n.2, p.450-467, 2011.

MARIN, A.M.; SIQUEIRA, E. M.A.; ARRUDA, S.F. Minerals, phytic acid and tannin contents of Eighteen fruits from the Brazilian Savanna. **International Journal of Food Science and Nutrition**, Oxford, v. 60, n.7, p.180–190, 2009.

MISHRA, N.; DUBEY, A.; MISHRA, R.; BARIK, N. Study on antioxidant activity of common dry fruits. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.48,n.12, p.3316–3320, 2010.

OLIVEIRA, I.; SOUSA, A.; FERREIRA, I.C.F.R.; BENTO, A.; ESTIVINHO, L.; PEREIRA, J.A. Total phenols, antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia* L.) green husks. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.46, n.7, p.2326–2331, 2008.

PEREIRA, J.A.; OLIVEIRA, I.; SOUSA, A.; FERREIRA, I.C.F.R.; BENTO, A.; ESTEVINHO, L., 2008. Bioactive properties and chemical composition of six walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.46,n.6, p.2103-2111, 2008.

PERRIN, C.; MEYER, M. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. **Food Chemistry**, London, v.77,n.1, p. 93-100, 2002.

PRASAD, K.; YANG, B.; YANG, S.; CHEN, Y.; ZHAO, M.; ASHRAF, M.; JIANG, W. Identification of phenolic compounds and appraisal of antioxidant and antityrosinase activities from litchi (*Litchi sinensis* Sonn.) seeds. **Food Chemistry**, Oxford, v. 116, n.1, p.1-7, 2009.

RAZALI, N.; MAT-JUNIT, S.; ABDUL-MUTHALIB, A. F.; SUBRAMANIAM, S.; ABDUL-AZIZ, A. Effects of various solvents on the extraction of antioxidant phenolics from the leaves, seeds, veins and skins of *Tamarindus indica* L. **Food Chemistry**, London, v.131, n.2, p.441–448, 2012.

SASAKI, Y.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHITA, M.; KABASAWA, K.;

IWAMAA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, S., 2002. The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 519, p.103-119, 2002.

SILVA, M.R.; SILVA, M.A.A.P. Aspectos nutricionais de fitatos e taninos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.12, n.1, p.21-32, 1999.

SIDDHURAJU, P. Antioxidant activity of polyphenolic compounds extracted from defatted raw and dry heated *Tamarindus indica* seed coat. **LWT - Food Science and Technology**, London, v.40, n.6, p. 982–99, 2007.

SIQUEIRA, E.M.A.; MARIN, A.M.F.; ARRUDA, S.F.; CUNHA, M.S.B.; FUSTINONI, A.M.; DOURADO, L.P. Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, Barking, v. 45, n.1, p. 427– 433, 2012.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetric of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.16, n.3, p.144–158, 1965.

SOUSA, A.; FERREIRA, I.C.F.R.; BARROS, L.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Effect of solvent and extraction temperatures on the antioxidant potential of traditional stoned table olives ‘‘alcaparras’’. **LWT – Food Science and technology**, London, v.41, n.4 , p.739–745, 2008.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I.A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n.2, p. 113–117, 2001.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V.C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14 , n.1, p. 85-95, 1994.

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.

YULIANA, M.; TRAN-THI, N.Y.; JU, Y.H. Effect of extraction methods on characteristic and composition of Indonesian cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, Berne, v.35, n.1, p.230– 236, 2012.

ARTIGO 3: ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO DO AQUECIMENTO EM MICRO-ONDAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS E NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE BARU BRUTO E ÓLEO DE SOJA BRUTO

Estudo comparativo do efeito do aquecimento em micro-ondas nas propriedades físicas e químicas e na composição do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto. Situação: a submeter.

RESUMO

O óleo de baru é extraído das amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) por prensagem mecânica a frio e vem sendo utilizado no setor alimentar e farmacêutico como fonte de vitaminas, ácidos graxos e antioxidantes. Contudo, não há informações do seu comportamento, principalmente relacionado aos processos de aquecimento como o micro-ondas. Dessa forma, no presente trabalho, foram estudados as propriedades do óleo de baru, e comportamento quando aquecido em micro-ondas, em tempos similares ao processamento culinário, e sua comparação com o óleo de soja bruto. Foram investigados os tempos de aquecimento de 1, 3, 5, 10 e 15 minutos e avaliados alguns parâmetros físicos e químicos (acidez, índice de peróxidos, coeficiente específicos de extinção a 232 nm e 270 nm, ΔK e cor), composição química (ácidos graxos, tocoferóis), estabilidade oxidativa (rancimat) e atividade antioxidante (DPPH). De modo geral, a partir de 3 minutos de aquecimento detectaram-se alterações dos parâmetros analisados. Com o aquecimento, o óleo de baru apresentou perdas qualitativas acentuadas que em geral foram superiores às verificadas no óleo de soja. Registraram-se perdas no teor de tocoferóis (~100%), na estabilidade oxidativa e na atividade antioxidante, e notou-se a formação acentuada de ácidos graxos *trans* (>50%). Além disso, observou-se uma elevada taxa de formação de compostos primários e secundários de oxidação para ambos os óleos. Os resultados obtidos revelam que o aquecimento em micro-ondas é pouco indicado para os óleos brutos, sendo que o óleo de baru é menos resistente ao aquecimento quando comparado com o óleo de soja.

Palavras - Chave: *Dipteryx alata* Vog.; óleo de baru bruto; óleo de soja bruto; micro-ondas; alterações; estabilidade oxidativa.

COMPARATIVE STUDY OF THE EFFECT OF MICROWAVE HEATING ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AND COMPOSITION OF CRUDE BARU OIL AND CRUDE SOYBEAN OIL.

ABSTRACT

The baru oil is extracted from baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.) by mechanical cold pressing and has been used in food and pharmaceutical industries as a source of vitamins, fatty acids and antioxidants. However, no information from their behavior during heating processes such as microwave heating. Thus, in the present work, we studied the properties of oil baru, and behavior when submitted to microwave heating, by using similar exposure times to those used in culinary processes, and comparing it with crude soybean oil. We investigated the heating times of 1, 3, 5, 10 and 15 minutes and evaluated some physic-chemical parameters (free acidity, peroxide value, specific extinction coefficient at 232 nm and 270 nm, ΔK and color), chemical composition (fatty acids, tocopherols), oxidative stability (rancimat) and antioxidant activity (DPPH). Generally, from 3 minutes of heating were detected changes in the studied parameters. Upon heating, the baru oil showed marked qualitative losses that were generally higher than in soybean oil. Losses were recorded in the content of tocopherols (almost 100%), in oxidative stability and in antioxidant activity, it was also noted an accentuated formation of *trans* fatty acids (> 50%). Furthermore, there was a high formation rate of primary and secondary compounds of oxidation in both oils. The results show that the microwave heating is not suitable to crude oils, and that baru oil is less resistant to microwave heating when compared with soybean oil.

Keywords: *Dipteryx alata* Vog.; crude baru oil; crude soybean oil; microwave heating; alteration; oxidative stability.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país rico em biodiversidade, com inúmeras espécies vegetais produtoras de óleos de sabores e "*flavors*" únicos, que têm sido intensamente investigados, principalmente por multinacionais para aplicações no setor alimentar, farmacêutico, cosmético, entre outros (PARDAUIL et al., 2011). Dentre esses óleos, destaca-se o óleo de baru que é extraído das amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) por processo mecânico a frio. O óleo de baru tem sido produzido e comercializado como fonte de compostos bioativos como antioxidantes, vitamina E, ω -3, ω -6 e ω -9. Contudo, o conhecimento científico sobre a sua composição, propriedades e comportamento é reduzido e os dados existentes referem-se somente a caracterização do óleo de baru obtido por extração química em Soxhlet (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI; SGARBIERI, 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

O óleo de soja é um dos principais óleos vegetais consumidos no Brasil e no mundo. É altamente poliinsaturado, sendo particularmente rico em ácidos graxos ω -3, possui baixa estabilidade e alta aceitação das suas propriedades nutricionais (RODRIGUES et al., 2012) sendo amplamente difundido e caracterizado. Tal como o baru, a soja (*Glycine max* L. Merril) pertence a família das leguminosas.

O aquecimento em micro-ondas é um procedimento largamente usado para preparação de alimentos, comumente empregado no uso doméstico, operações de *catering* e em escala industrial com a finalidade de minimizar tempo e aumentar a comodidade do uso quando comparado com o aquecimento convencional (CHIAVARO et al., 2009; CHIAVARO et al., 2010). Devido a essas vantagens de utilização, o micro-ondas tem se tornado um método padrão para simulação do comportamento dos óleos sob aquecimento (EL-ABASSY et al., 2010). O princípio desse aquecimento é baseado na interação de ondas eletromagnéticas com os constituintes moleculares dos alimentos (por exemplo, moléculas de água), a partir do atrito molecular de dipolos elétricos tem-se um campo elétrico oscilante de uma frequência específica gerando calor no volume inteiro com taxa constante, devido à dissipação térmica interna das vibrações das moléculas no alimento e causando o aquecimento do alimento (CHIAVARO et al., 2010; EL-ABASSY et al., 2010; MALHEIRO et al., 2011). Diversos estudos mostram o efeito do aquecimento em micro-ondas na composição e na qualidade dos óleos vegetais (BENDINI et al., 2009; BISWAS et al., 2007; CERRETANI et al., 2009; CHIAVARO et al., 2009; CHIAVARO et al., 2010; EL-ABASSY et al., 2010; MALHEIRO

et al., 2012; MALHEIRO et al.; 2013, RODRIGUES et al., 2012; SULTANA; ANWAR; PRZYBYLSKI, 2007).

Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo determinar as características e propriedades dos óleos brutos de baru e soja em condições domésticas reais de aquecimento em micro-ondas durante diferentes tempos de exposição (1, 3, 5, 10 e 15 minutos). Além disso, utilizou-se uma amostra controle (sem aquecimento) para fins de comparação. Foram avaliados alguns parâmetros físicos e químicos (acidez, índice de peróxidos, K_{232} , K_{270} , ΔK e cor), composição química (ácidos graxos e tocoferóis), estabilidade oxidativa e atividade antioxidante (capacidade de sequestrar radicais livres de DPPH).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS: ÓLEO DE BARU E ÓLEO DE SOJA

As amostras do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto foram adquiridas no mercado especializado no Brasil e Portugal. De cada óleo, e da mesma marca comercial, foram adquiridas três garrafas, de 1 L de capacidade, que foram usadas como repetições.

As análises foram realizadas no laboratório de Agrobiotecnologia da Escola Superior Agrária, do Instituto Politécnico de Bragança e no laboratório de Bromatologia e Hidrologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Portugal.

2.2 PROCEDIMENTO DE AQUECIMENTO

De cada óleo foram retiradas sub-amostras de 45 g que foram colocadas em placas de Petri (20 mm de altura e 110 mm de diâmetro) sem tampa que foram aquecidas em microondas doméstico (AMSTRAD) na potência máxima (1000 Watt) a diferentes tempos de exposição (1, 3, 5, 10 e 15 minutos). Após arrefecimento, o óleo de cada placa foi transferido para tubos Falcon de 50 mL de capacidade e as amostras foram mantidas à temperatura de refrigeração (4°C) até à avaliação dos diferentes procedimentos analíticos. De cada óleo e tempo de aquecimento foram feitas três repetições.

2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

Os parâmetros avaliados foram acidez, índice de peróxidos, coeficiente específico de extinção a 232 nm, 270 nm, ΔK e a cor.

A acidez livre expressa em porcentagem de ácido oléico foi determinada por titulação de acordo com AOCS Ca 5 a- 40 (AOCS, 2004).

O índice de peróxidos foi expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kilograma (mEq O₂/kg) também obtido por titulação. Os coeficientes específico de extinção a 232 e 270 nm (K_{232} e K_{270}) e o ΔK após diluição em n-isooctano foram determinados em espectrofotômetro (Thermo Scientific: Genesys 10uv). Ambos os métodos foram descritos pela Comissão Europeia (Regulamento EEC/2568/91 de 11 de julho). O parâmetro de cor foi mensurado em colorímetro Konica Minolta modelo CR-400 pelos métodos CIELAB e

HUNTER estimando os valores de a^* , b^* e L^* . Todos os resultados foram obtidos em triplicado para cada uma das sub-amostras.

2.4 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Avaliou-se a composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa pela determinação dos ésteres metílicos após transesterificação alcalina a frio com uma solução de hidróxido de potássio metanólico de acordo com a Comissão Europeia de Regulação (1991) e extração com n-heptano. Colocaram-se 2 mL de n-heptano em um *vial* de 4 mL, adicionaram-se 50 μ L de amostra e agitou-se para homogeneizar a solução. Adicionaram-se 200 μ L de solução de KOH 2M em metanol, agitou-se durante cerca de 1 minuto e deixou-se repousar até que a fase superior ficasse límpida. Transferiu-se cerca de 1 mL da fase orgânica para um *vial* adaptável ao injetor automático do cromatógrafo gasoso (GC).

Foi utilizado um para determinação da composição cromatógrafo a gás (CP Chrompack 9001) equipado com um injetor split-splitless, detetor de ionização de chama FID, auto-amostrador Chrompack CP-9050 e coluna capilar de sílica fundida ID de 50 m x 0,25 mm revestida com um filme de 0,19 μ CP-Sil 88 (Varian). Outros parâmetros utilizados foram: gás hélio como gás de arraste sob pressão interna de 110 kPa, temperaturas do detector e injetor foram de 250 °C e 230 °C respectivamente, a razão de separação foi de 1:50 e o volume injetado foi de 1 mL. Os resultados foram expressos em percentagem relativa de cada um dos ácidos graxos, calculado por normalização interna da área do pico cromatográfico eluindo entre ésteres metílicos mirístico e lignocérico. A amostra de controle (azeite 47118, Supelco) e a mistura metil ésteres de ácidos graxos foram utilizadas como padrão (Supelco 37 Mix FAME) para a identificação e calibração (Sigma, Espanha).

2.5 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS

Avaliou-se a composição em tocoferóis por cromatografia líquida de acordo com a norma internacional ISO 9936 (2006), com algumas modificações, como descrito por Malheiro et al. (2012). Os padrões de tocoferóis (α , β , γ e δ) foram obtidos à Calbiochem (La Jolla, San Diego, CA) e Sigma (Espanha), o padrão interno de 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil) cromano-6-ol (tocol) foi obtido à Matreya Inc. (Pleasant Gap, PA).

Primeiramente, pesaram-se 80 mg de óleo baru e 40 mg de óleo de soja, posteriormente as amostras foram filtradas e misturou-se a uma quantidade apropriada da solução de padrão interno (tocol) e 1,5 mL de n-hexano. A solução resultante foi homogeneizada por agitação. A mistura foi centrifugada durante cinco minutos e o sobrenadante foi analisado por HPLC. Todo procedimento descrito foi realizado no escuro em tubos cobertos por folha de alumínio. O cromatógrafo líquido foi equipado por um sistema integrado de Jasco (Japão) com a unidade de dados LC Jasco - NetII / ADC, bomba inteligente PU-1580, unidade de gradiente quaternário LG-1580-04, desgaseificador DG-1580-54 e detector de fluorescência FP-920 ($\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 330 \text{ nm}$). A separação cromatográfica foi obtida com uma coluna TM Supelcosil LC-SI (3 mm) 75 x 3,0 mm (Supelco, Bellefonte, PA), operado à temperatura ambiente constante (23 °C). Foi utilizada como eluente uma mistura de n-hexano e 1,4-dioxano (97,5: 2,5), com fluxo de 0,7 mL/min. Os dados foram analisados pelo controle cromatográfico ChromNAV Center - JASCO (Japão). Os compostos foram identificados por comparação com padrões autênticos de cromatografia, por co-eluição e pelo seu espectro por ultra violeta. A quantificação baseou-se no método do padrão interno, usando a resposta do sinal de fluorescência.

2.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA (RANCIMAT)

A estabilidade à oxidação foi avaliada pelo estudo do tempo de indução no aparelho 743 Rancimat (Metrohm CH, Suíça). Uma amostra de (3,00 g) de óleo foi aquecida a $120 \pm 1,6 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de injeção de ar seco (20 L/h). Os compostos de oxidação formados ao longo do tempo, mais polares que os triglicérides, tais como hidroperóxidos, álcoois e compostos carbonílicos, são arrastados pelo fluxo de ar e borbulham posteriormente numa solução aquosa. Nesta solução está imerso um eletrodo que mede a sua condutividade. O aparelho efetua as análises automaticamente de forma contínua interrompendo a operação somente quando cada amostra atinge a condutividade máxima (300 $\mu\text{S/cm}$). O cálculo dos tempos de estabilidade oxidativa das amostras foi feito pelo programa informático, associado ao aparelho pelo traçado das tangentes à curva obtida. Foi registrado o “período de indução” que corresponde ao intervalo de tempo compreendido entre o início do registro e o ponto de intersecção das tangentes à curva.

Com a finalidade de evitar a contaminação entre amostras, depois de cada análise o material de vidro foi limpo e seco como descrito por Malheiro et al. (2012).

2.7 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH

A capacidade de sequestrar o radical estável de DPPH foi monitorada de acordo com Malheiro et al. (2012). A uma alíquota de 1 mL da solução de óleo em acetato de etila (10%, w / v) foi adicionada a 4 mL de uma solução contendo DPPH (1×10^{-4} M em acetato de etila) num tubo de Falcon de 15 mL, vedado devidamente e recoberto por papel alumínio para evitar as interferências da luz. A mistura de reação foi agitada vigorosamente durante 10 segundos e o tubo foi mantida no escuro durante 30 minutos. A absorbância da mistura foi medida em espectrofotômetro (Thermo Scientific: Genesys 10uv) a 515 nm contra um ensaio de branco. Uma amostra de controle foi preparada para fins de cálculo. O efeito do sequestro dos radicais de DPPH foi calculado pela percentagem de descoloração do DPPH, considerando a equação: % Efeito inibição = $[(A_{DPPH} - A_S) / A_{DPPH}] \times 100$, onde A_S é a absorbância da solução contendo o extrato em concentração particular e A_{DPPH} é a absorbância da solução de DPPH.

2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para cada condição de aquecimento foram realizados três ensaios independentes, posteriormente por tempo de exposição e da categoria da amostra as avaliações foram feitas em triplicado. Para cada parâmetro, as diferenças entre os tempos de aquecimento foram analisadas pela análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey HSD com $\alpha = 0,05$, recorrendo ao programa SPSS 17.0. Todos os resultados foram mostrados pela média e desvio padrão.

A análise de regressão foi realizada pelo programa Excel (Microsoft) para cada tempo de aquecimento em cada parâmetros analítico, ou seja, acidez, índice de peróxido, K_{232} , K_{270} , ΔK , cor, composição em tocoferóis, estabilidade oxidativa e antioxidantes para todas as amostras.

2.9 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais foi aplicada para reduzir o número de variáveis nos óleos submetidos a aquecimento em micro-ondas (18 variáveis – acidez, índice de peróxidos, K_{232} , K_{270} , ΔK , capacidade sequestradora de radicais DPPH, estabilidade oxidativa, α -, β -, γ - e δ -tocoferol, vitamina E total, e variáveis cromáticas L^* , a^* e b^* medidas obtidas pelos métodos de CIELAB e HUNTER) para um menor número de novas variáveis derivadas (componente principal ou fatores) que adequadamente resumem a informação original, isto é, o efeito do aquecimento em micro-ondas dos óleos de baru e soja a diferentes tempos de exposição. Além disso, permitiu reconhecer padrões nos dados, projetando-os num espaço multidimensional, utilizando as novas variáveis derivadas como dimensões. A PCA foi realizada usando o software SPSS, versão 19.0 (IBM Corporation, New York, EUA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

Os resultados obtidos para a acidez, índice de peróxido, e coeficiente específico de extinção a 232 nm, 270 nm e ΔK ao longo dos tempos de exposição ao aquecimento são apresentados na Tabela 1.

De modo geral, obteve-se um comportamento similar para ambos os óleos, nos parâmetros avaliados indicando uma perda de qualidade ao longo do tempo de exposição ao calor, com exceção da acidez no óleo de soja que não registrou qualquer alteração.

A acidez é um parâmetro analítico frequentemente usado para avaliar a extensão de hidrólise nos ácidos graxos e pode ser considerado um importante indicador de deterioração durante o aquecimento (RODRIGUES et al., 2012). Os resultados indicaram mudanças significativas no óleo de baru durante o aquecimento ($p < 0,001$), enquanto o óleo de soja manteve as propriedades nesse parâmetro. O aumento da acidez com tempo/temperatura é um fato também muito observado na literatura (TAN et al., 2001). Além disso, o conteúdo de água nos óleos vegetais é um fator interferente no aumento de acidez, afetando as propriedades de qualidade destes, com esse intuito utiliza-se o refinamento como método de redução dos danos nas propriedades químicas (CHIAVARO et al., 2009; CHIAVARO et al., 2010). Ressalta-se que os óleos avaliados são brutos, e como tal apresentam maior quantidade de água que os refinados. Assim, as reações de hidrólise dos triacilglicerídeos e diacilglicerídeos são favorecidas na presença de água residual, libertando os ácidos graxos da ligação éster e provocando assim um aumento da acidez livre. Por outro lado, a presença da água e as amostras serem brutas pode favorecer as reações enzimáticas como as catalisadas por lipases, havendo a interação com os triacilglicerídeos podendo causar também o aumento da acidez (MALHEIRO et al., 2011), particularmente no óleo de baru.

A oxidação é um processo complexo que envolve os ácidos graxos, afetando primeiramente os ácidos graxos insaturados, levando à formação dos hidroperóxidos e posteriormente dos peróxidos. Nesse sentido, o índice de peróxidos também é uma das estimativas essenciais para avaliar a extensão da oxidação nos óleos, especialmente em conjunto com coeficiente de extinção. Os peróxidos são compostos primários de oxidação e por sua instabilidade levam à formação de produtos secundários de oxidação, tais como aldeídos, alcoóis, cetonas, polímeros e compostos cíclicos (LAGUERRE; LECOMTE; VILLENEUVE, 2007; RODRIGUES et al., 2012). No presente trabalho, o índice de

peróxidos (mEq. O₂/kg) sofreu aumento significativo com o tempo de exposição para ambos os óleos, aproximadamente 21,15% para óleo de baru e cerca de 14,14% para óleo de soja, do zero aos 15 minutos, ocorrendo o aumento principalmente a partir de 5 minutos de aquecimento. A elevada taxa de formação desse índice tanto para óleo de baru quanto para o óleo de soja era esperada, pelas características de composição dos óleos como a alta taxa de ácidos graxos insaturados. Os coeficientes específicos de extinção são também índices relacionados com os produtos da oxidação, e complementam a observação para o índice de peróxidos, indicando a formação de compostos primários (K₂₃₂) e a presença de compostos carboxílicos e secundários de oxidação (K₂₇₀), respectivamente (MALHEIRO et al., 2011; MALHEIRO et al., 2012), além do ΔK que também se relaciona a formação de trienos que absorvem próximo a 270 nm. Os dados sugerem que há elevado índice de formação dos compostos primários de oxidação no óleo de baru e maior formação de compostos secundários em óleos de soja.

Os resultados obtidos para acidez e índice de peróxidos estão em concordância com outros estudos sobre óleo de soja que relatam mudanças nesses parâmetros de 3-5 minutos e aumentando até 15 minutos (RODRIGUES et al., 2012; TAN et al., 2001). Um estudo mais recente, onde foi usado óleo de soja refinado, relata também alterações significativas para peróxidos, K₂₃₂ e K₂₇₀ a partir de 5 minutos, sem alterações na acidez, com resultados muito similares aos obtidos no presente estudo (MALHEIRO et al., 2013).

Outros trabalhos relatam elevado índice de oxidação e o aumento de parâmetros da acidez em óleos vegetais como o óleo de amendoim, óleo de girassol, canola, palma e azeite de oliva submetidos ao aquecimento em micro-ondas (CERRATANI et al., 2009; CHIAVARO et al., 2009; CHIAVARO et al., 2010; MALHEIRO et al., 2009; TAN et al., 2002).

Tabela 1. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas nos parâmetros de qualidade acidez (%), índice de peróxido (mEq. O₂/kg), coeficientes de extinção específica K₂₃₂, K₂₇₀, e ΔK no óleo de baru bruto e óleo de soja bruto (média ± DP; n=3).

	Tempo de aquecimento (min.)						R ²	P
	0	1	3	5	10	15		
Acidez								
Óleo de baru	0,28±0,04a	0,35±0,04b	0,37±0,03b,c	0,38±0,04b,c	0,39±0,04b,c	0,41±0,03c	0,764	***
Óleo de soja	0,75±0,04a	0,70±0,00a	0,72±0,04a	0,73±0,04a	0,72±0,06a	0,75±0,05a	0,015	n.s.
Índice de peróxido								
Óleo de baru	2,45±0,32a	2,63±0,29a	2,77±0,41a	8,03±0,42b	21,47±1,33c	23,60±1,17d	0,825	***
Óleo de soja	3,50±0,51a	4,29±0,51a	3,87±0,36a	5,67±0,74b	15,88±1,34c	17,64±1,34d	0,779	***
K₂₃₂								
Óleo de baru	2,02±0,23a	2,23±0,08a	2,42±0,15a	3,05±0,17b	5,77±0,60c	7,62±0,36d	0,821	***
Óleo de soja	3,63±0,38a	4,02±0,49a	4,20±0,20a	4,32±0,65a	8,96±0,81b	8,93±1,01b	0,925	***
K₂₇₀								
Óleo de baru	0,42±0,03a	0,44±0,02a	0,44±0,04a	0,55±0,06b	0,93±0,08c	1,08±0,04d	0,809	***
Óleo de soja	0,42±0,01a	0,47±0,05a	0,63±0,06a	1,02±0,14b	1,33±0,08c	1,88±0,31d	0,729	***
ΔK								
Óleo de baru	0,022±0,001a,b	0,021±0,001a,b	0,020±0,003a	0,030±0,004b	0,049±0,013c	0,072±0,009d	0,770	***
Óleo de soja	0,0027±0,001a	0,032±0,004a	0,037±0,006a	0,063±0,011b	0,104±0,001c	0,099±0,017c	0,875	***

Na mesma linha, valores com diferentes letras indicam diferenças com significado estatístico $p < 0,05$.

*** Valores de $p < 0,001$ - extremamente significativo; ns - não significativo - $p > 0,05$.

Para os parâmetros estudados notou-se uma correlação positiva e significativa ($p < 0,001$) entre os tempos de exposição ao aquecimento e os parâmetros de avaliados com exceção da acidez livre no óleo de soja onde não foi observada qualquer relação ($p > 0,05$). A análise de regressão comprova que o tempo de aquecimento em micro-ondas induz a alta formação de hidroperóxidos e produtos secundários de oxidação.

A cor é outra propriedade importante em muitos alimentos, por duas razões principais: a sua relação com outras propriedades físicas e químicas dos alimentos (ligadas a técnicas de processamento, condições de armazenamento e outros), e sua forte influência nas preferências do consumidor. Dessa forma, as especificações de cor são uma das peças fundamentais no controle de qualidade de alimentos (SALMERÓN et al., 2012). Esse parâmetro é medido usualmente por unidades como: a^* , b^* e L^* , parâmetro dos padrões internacionais de cor, adotados pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) de 1976. O parâmetro L^* mede a luminosidade na escala de 0 a 100 (preto ao branco), a^* negativo a positivo (verde ao vermelho) e b^* do negativo ao positivo (azul ao amarelo) (ARSLAN, OZCAN, 2008; GÖKMEN; ŞENYUVA, 2006).

As mudanças de cor durante o aquecimento são apresentadas na Tabela 2, onde foram avaliados os parâmetros (a^* , b^* e L^*) pelos métodos CIELAB e HUNTER. Os valores de L^* para ambos os óleos e ambos métodos aumentaram significativamente ($p < 0,001$) com tendência ao branco a partir de 5 minutos. No geral, os valores de a^* e b^* diminuíram significativamente com prolongado tempo de aquecimento variando do verde-escuro ao verde-avermelhado (a^*) e do amarelo escuro ao amarelo claro (b^*) nos métodos avaliados. Observou-se que o óleo de baru teve perdas drásticas na cor que foram detectadas visualmente, tornando o mesmo transparente a partir de 10 minutos, enquanto o óleo de soja teve efeito similar aos 15 minutos (Figura 1).

Tabela 2. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas na cor do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto avaliada pelos métodos CIELAB e HUNTER (média± DP; n=3).

	Tempo de aquecimento (min.)						R ²	p
	0	1	3	5	10	15		
Método CIELAB								
Óleo de baru								
a*	-12,95±1,12a	-13,51±0,41a	-13,36±0,34a	-10,56±0,45b	-3,11±0,36c	-2,32±0,33c	0,789	***
b*	46,86±5,42d	45,77±4,04c,d	41,48±2,42c	28,85±2,61b	3,66±0,94a	1,80±0,76a	0,806	***
L*	71,76±2,98a	70,19±1,94a	72,22±0,77a,b	74,18±1,12b,c	75,23±0,88c	75,34±0,98c	0,564	***
Óleo de soja								
a*	-11,25±1,18a	-6,74±0,45b	-6,12±0,86b	11,21±1,47 ^a	-10,87±0,70a	-5,46±0,18b	0,025	n.s
b*	86,10±3,89d	82,92±1,79c,d	80,87±4,04c	85,08±1,18d	36,62±3,98b	16,26±1,25a	0,720	***
L*	73,75±4,30b	69,86±1,28a	69,18±3,42a	74,24±1,59b	74,44±1,44	76,42±1,19b	0,212	n.s
Método HUNTER								
Óleo de baru								
a*	28,28±3,34c	31,01±1,83d	28,55±1,01c,d	21,93±1,60b	3,33±0,82a	1,65±0,68a	0,783	***
b*	-11,42±0,79a	-11,79±0,25a	-11,81±0,24a	-9,51±0,37b	-2,87±0,32	-2,15±0,30d	0,797	***
L*	65,84±3,34a	64,06±2,16a	66,33±0,87a,b	68,55±1,28b,a	69,75±1,01c	69,88±1,11c	0,565	***
Óleo de soja								
a*	-8,99±3,16a	-6,33±0,67b	-6,10±2,26b	-10,10±1,37a	-9,27±1,00a	-5,04±0,14b	0,019	n.s
b*	43,53±2,96c	40,82±1,01c,d	40,11±2,56c	43,59±1,05d	26,57±2,35b	13,73±0,85a	0,676	***
L*	68,11±0,87a,b	63,69±1,43a	62,96±3,79a	68,62±1,81b	68,85±1,65d	71,12±1,38b	0,211	n.s

Na mesma linha, valores com diferentes letras indicam diferenças com significado estatístico ($p > 0,05$); *** Valores de $p < 0,001$ - extremamente significativo; ns - não significativo - $p > 0,05$.

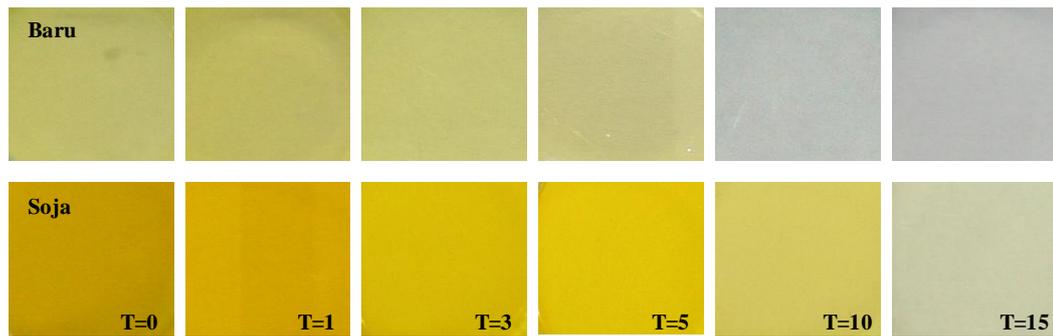


Figura 1. Cor do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto submetidos a diferentes tempos (T) de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10, 15 minutos).

Assim, no presente estudo as mudanças de cor com o aquecimento em micro-ondas para o óleo de soja ocorreram gradualmente de amarelo-marrom entre 2 e 10 minutos de aquecimento para marrom claro até aos 15 minutos. Enquanto para o óleo de baru notaram-se mudanças visíveis de amarelo claro ao transparente a partir de 10 minutos (Figura 1). Alguns autores relatam que o aquecimento em micro-ondas é muito agressivo para a cor do óleo de soja sendo mais afetada pelo aquecimento em micro-ondas que outros óleos vegetais como o óleo de amendoim e o de girassol (HASSANEIN; EL-SHAMI; EL-MALLAH, 2003). Contudo, no presente trabalho, comparando os dois óleos em estudo, o óleo de baru foi mais danificado pelas aquecimento em micro-ondas que o óleo de soja, devido provavelmente à maior destruição de alguns pigmentos existentes responsáveis pela cor.

Pela análise de regressão nota-se uma correlação significativa ($p \leq 0,001$) para os valores de cor no óleo de baru em todos os tempos de aquecimento. Contudo, há uma correlação pouco significativa para alguns dos valores obtidos no óleo de soja.

3.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A composição detalhada em ácidos graxos é apresentada na Tabela 3. Os ácidos graxos são os principais constituintes da fração saponificável dos óleos vegetais e são frequentemente agrupados em classes de acordo com o grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos em saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA), e poliinsaturados (PUFA). O conhecimento da composição em ácidos graxos é de grande importância, por um lado devido ao seu elevado valor nutricional, e por outro porque durante o processamento sofrem algumas transformações, levando à formação de odores e sabores desagradáveis e por vezes à formação de compostos tóxicos (MALHEIRO et al., 2011).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%) do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto, antes do aquecimento (0 min.) e após 15 minutos de aquecimento em micro-ondas (média \pm DP; n=3).¹

Ácido graxo	Óleo de baru		Óleo de soja	
	0 min.	15 min.	0 min.	15 min.
C_{14:0}	0,03 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00	0,09 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01
C_{16:0}	6,32 \pm 0,12	6,57 \pm 0,03	10,57 \pm 0,01	10,78 \pm 0,12
C_{16:1}	0,08 \pm 0,01	0,09 \pm 0,02	0,23 \pm 0,00	0,24 \pm 0,02
C_{17:0}	0,08 \pm 0,00	0,09 \pm 0,00	0,14 \pm 0,00	0,15 \pm 0,01
C_{17:1}	n.d	n.d	0,05 \pm 0,01	0,04 \pm 0,00
C_{18:0}	4,88 \pm 0,04	5,05 \pm 0,02	3,79 \pm 0,03	4,02 \pm 0,00
C_{18:1c}	45,81 \pm 0,05	46,28 \pm 0,04	22,45 \pm 0,23	22,91 \pm 0,10
C_{18:2cc}	28,95 \pm 0,02	27,94 \pm 0,17	53,37 \pm 0,07	52,78 \pm 0,08
C_{18:3n6}	n.d	n.d	0,24 \pm 0,00	0,21 \pm 0,00
C_{18:3n3}	0,21 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	7,62 \pm 0,00	7,05 \pm 0,02
C_{20:0}	1,26 \pm 0,00	1,27 \pm 0,02	0,39 \pm 0,00	0,41 \pm 0,00
C_{20:1n9}	2,83 \pm 0,01	2,83 \pm 0,02	n.d	n.d
C_{21:0}	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00	0,04 \pm 0,01
C_{22:0}	4,16 \pm 0,08	4,19 \pm 0,07	0,44 \pm 0,05	0,43 \pm 0,01
C_{22:1n9}	0,36 \pm 0,01	0,35 \pm 0,00	0,06 \pm 0,01	0,05 \pm 0,00
C_{24:0}	4,94 \pm 0,11	4,94 \pm 0,09	0,14 \pm 0,00	0,17 \pm 0,00
SFA	21,72 \pm 0,01	22,19 \pm 0,12	15,59 \pm 0,01	16,09 \pm 0,11
MUFA	49,07 \pm 0,04	49,56 \pm 0,04	22,81 \pm 0,07	23,23 \pm 0,09
PUFA	29,16 \pm 0,02	28,12 \pm 0,18	61,23 \pm 0,07	60,04 \pm 0,05
Trans	0,04 \pm 0,00	0,13 \pm 0,02	0,18 \pm 0,00	0,25 \pm 0,01

¹n.d – não detectado.

O ácido oléico (C_{18:1c}) é o ácido graxo maioritário do óleo de baru, com teores superiores a 45%, seguido do ácido linoléico (C_{18:2}) que representa mais de 27% do total de ácidos graxos. Outras frações consideráveis são o ácido palmítico (C_{16:0}), com teor aproximado de 6,5%, o ácido lignocérico (C_{24:0}), com cerca de 5%, e o ácido behênico (C_{22:0}), com cerca de 4% (Tabela 3). Os outros ácidos representaram valores muito baixos. A composição do óleo bruto avaliado no presente trabalho é similar à obtida para óleo de baru

extraído por Soxhlet (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI et al., 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Na composição em ácidos graxos do óleo de soja, o ácido graxo dominante foi o linoléico ($C_{18:2}$) representando mais de 52%, seguido do ácido oléico ($C_{18:1c}$), com cerca de 23%, ácido palmítico ($C_{16:0}$), com aproximadamente 10,5%, e α -linolênico ($C_{18:3n3}$), com cerca de 7%. Os outros ácidos encontrados não foram expressivos (Tabela 3). A composição em ácidos graxos do óleo de soja bruto usado no presente trabalho foi similar à obtida em trabalhos para o óleo de soja refinado (MALHEIRO et al., 2013; RODRIGUES et al., 2012).

Assim, de forma geral, o óleo de baru bruto é maioritariamente monoinsaturado com aproximadamente 50% de MUFA e considerável teor de poliinsaturados (PUFA). O óleo de soja confirmou-se maioritariamente poliinsaturado. Verificou-se que o prolongado aquecimento provocou mudanças nos ácidos graxos em ambos os óleos estudados, mas principalmente no óleo de baru. Observou-se o aumento de MUFA, dos SFA e ácidos graxos *trans* (>50%), enquanto a fração PUFA decresceu. Notou-se ainda que o aquecimento em micro-ondas no óleo de soja diminuiu a fração monoinsaturada enquanto as restantes frações se mantiveram praticamente sem alterações.

De acordo com os dados obtidos verificou-se um reduzido teor em ω -3 (ácido linolênico - $C_{18:3n3}$), com teores inferiores a 0,2% e elevados teores em ω -6 (ácido linoléico - $C_{18:2cc}$) e ω -9 (ácido oléico - $C_{18:1c}$) com aproximadamente 28% e 46%, respetivamente, o que são aspectos positivos do ponto de vista nutricional.

3.3 COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS

Os tocoferóis são vitaminas lipossolúveis e são considerados antioxidantes naturais que têm uma grande influência sobre a vida de prateleira de um óleo, preservando-o da rancidez por interromperem as reações em cadeia que culminam na formação de hidroperóxidos (RURIZ-LOPEZ et al., 1995). O α -tocoferol, é a forma biologicamente mais ativa, tendo também ação protetora do óleo da oxidação térmica, contudo, em condições de aquecimento os teores em tocoferóis podem diminuir rapidamente (BENDINI et al., 2009).

Na Tabela 4 é relatado o teor de tocoferóis (α , β , γ e δ) e teor total em vitamina E do óleo de baru bruto e óleo de soja bruto sujeito a diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas. O óleo de baru apresenta maioritariamente os tocoferóis α e γ , com 7 mg/ 100 g e 4,94 mg/100 g respectivamente, no óleo de baru bruto não aquecido, e um total de vitamina E de

13 mg/ 100 g. No caso da soja os teores no óleo bruto foram de 9 mg/ 100 g de α -tocoferol, 63 mg/ 100 g de γ -tocoferol e 33 mg/ 100 g de δ -tocoferol e cerca de 108 mg/ 100 g no total, observando-se que o óleo de baru é, comparativamente ao óleo de soja, pobre em tocoferóis, em desacordo com as informações comerciais veiculadas sobre a composição em tocoferóis no óleo de baru.

Com o aumento da exposição ao aquecimento por micro-ondas, o óleo de baru apresentou um decréscimo rápido, perdendo praticamente a totalidade de tocoferóis a partir de 3 minutos, notando-se perdas significativas no seu teor em tocoferóis em todos os tempos. Para o óleo de soja, o aquecimento por micro-ondas causou também alterações significativas ao fim de 10 minutos de aquecimento, contudo foi notado uma curva de diminuição mais suave dos compostos quando comparados ao óleo de baru.

Outros estudos recentes sobre o óleo de soja obtiveram dados similares aos obtidos no presente trabalho (RODRIGUES et al., 2012). Um estudo sobre óleo de baru extraído por soxhlet mostra um total de vitamina E em óleo de baru similar a o presente estudo (TAKEMOTO et al., 2001).

Tabela 4. Efeito do tempo de aquecimento em micro-ondas no teor de tocoferóis (mg/ 100 g) do óleo de baru e óleo de soja (média± DP; n=3).

	Tempo de aquecimento (min.)						R ²	P
	0	1	3	5	10	15		
Óleo de baru								
α-Tocoferol	7,63±0,16d	7,52±0,02d	5,65±0,18c	1,16±0,17b	0,39±0,06a	0,42±0,00a	0,755	***
β-Tocoferol	0,52±0,02d	0,50±0,01d	0,50±0,61a	0,42±0,01a	n.d	n.d	0,884	***
γ-Tocoferol	4,94±0,14d	4,92±0,02c,d	4,63±0,15c,d	2,70±0,13b	0,41±0,01a	0,33±0,01a	0,901	***
δ-Tocoferol	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Total tocoferóis	13,09±0,31d	12,93±0,02d	10,78±0,31c	4,28±0,29b	0,80±0,15b	0,76±0,15b	0,844	***
Óleo de soja								
α-Tocoferol	8,72±0,31b	8,61±0,19b	8,51±0,27b	8,55±0,21b	6,85±0,26a	7,20±0,23a	0,732	***
β-Tocoferol	2,97±0,16d	3,01±0,06d	2,67±0,07b	2,58±0,08a,b	2,40±0,06a	2,38±0,02a	0,755	***
γ-Tocoferol	62,92±1,95a	62,36±1,35a	64,02±1,88a	61,23±1,24a	51,16±1,63b	48,02±1,82b	0,867	***
δ-Tocoferol	33,01±0,73c	32,58±0,63c	32,84±1,01c	31,75±0,64b,c	29,93±0,81b	27,75±0,72a	0,872	***
Total tocoferóis	107,62±3,09a	106,55±2,20a	108,04±3,24a	104,11±2,15a	90,33±2,59b	85,36±2,50b	0,882	***

Na mesma linha, valores com diferentes letras indicam diferenças com significado estatístico ($p < 0,05$).

*** Valores de $p < 0,001$ - extremamente significativo; ns - não significativo - $p > 0,05$.

n.d – não detectado.

3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA (RANCIMAT)

A estabilidade oxidativa global é um parâmetro importante para avaliar a resistência dos óleos sob condições de aquecimento forçado que simula a oxidação em temperatura estável com injeção de ar. O método de Rancimat é comumente usado para essa simulação e para comparar amostras (RODRIGUES et al., 2012).

A estabilidade do óleo de baru bruto ($3,36 \pm 0,01$ horas em 0 minutos a $0,93 \pm 0,06$ horas, em 15 minutos) sofreu decréscimo significativo com o tempo de aquecimento (Figura 2). Situação semelhante foi observada para o óleo de soja ($3,82 \pm 0,04$ horas em 0 minutos a $2,23 \pm 0,06$ horas em 15 minutos) apesar de não ter sido tão acentuado. Observou-se uma diminuição progressiva da estabilidade no óleo de baru em todos os tempos, mostrando-se, no geral, mais instável que o óleo de soja.

A baixa estabilidade obtida relaciona-se com algumas características observadas no óleo de baru como menor potencial antioxidante, pobre composição em tocoferóis e sua composição em ácidos graxos. No caso do óleo de soja a composição em ácidos graxos poliinsaturados pode também diminuir a estabilidade.

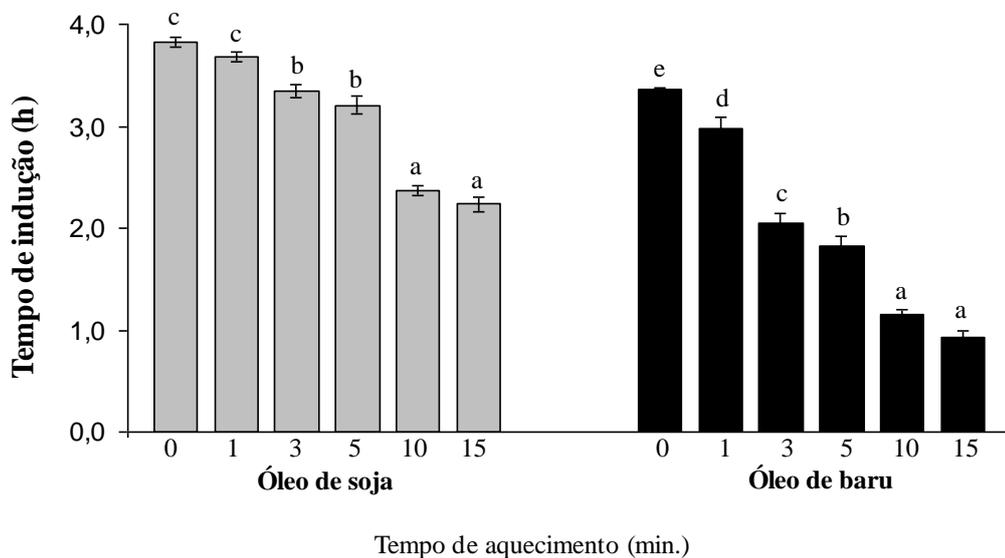


Figura 2. Estabilidade oxidativa para óleo de baru bruto e óleo de soja bruto sujeitos a diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos) (média \pm EP; $n=3$, valores entre cada tempo de exposição com letras diferentes, $p < 0,05$).

3.5 EFEITO DE INIBIÇÃO OU CAPACIDADE DE SEQUESTRO DE RADICAIS DE DPPH

A atividade antioxidante foi medida pelo ensaio da capacidade de sequestrar radicais livres de DPPH. Este método é capaz de estimar o potencial antioxidante, mais especificadamente, a atividade antiradical dos óleos sendo expressa com o decréscimo da absorbância de extrato a 517 nm em solução de DPPH (MALHEIRO et al., 2012).

Os resultados da atividade antioxidantes são apresentados na Figura 3. Observou-se que o óleo de soja bruto, não sujeito a aquecimento, possui maior atividade ($75,38 \pm 1,45$) que o óleo de baru bruto ($15,10 \pm 0,75$) para a mesma concentração de óleo avaliado. Os resultados indicam que o óleo de baru bruto tem baixa capacidade para sequestrar os radicais livres de DPPH e como tal é indicativo de baixa atividade antioxidante. No entanto, a literatura ainda não traz referência sobre o potencial antioxidante do óleo de baru, apesar de o nomearem comercialmente como rico em antioxidantes.

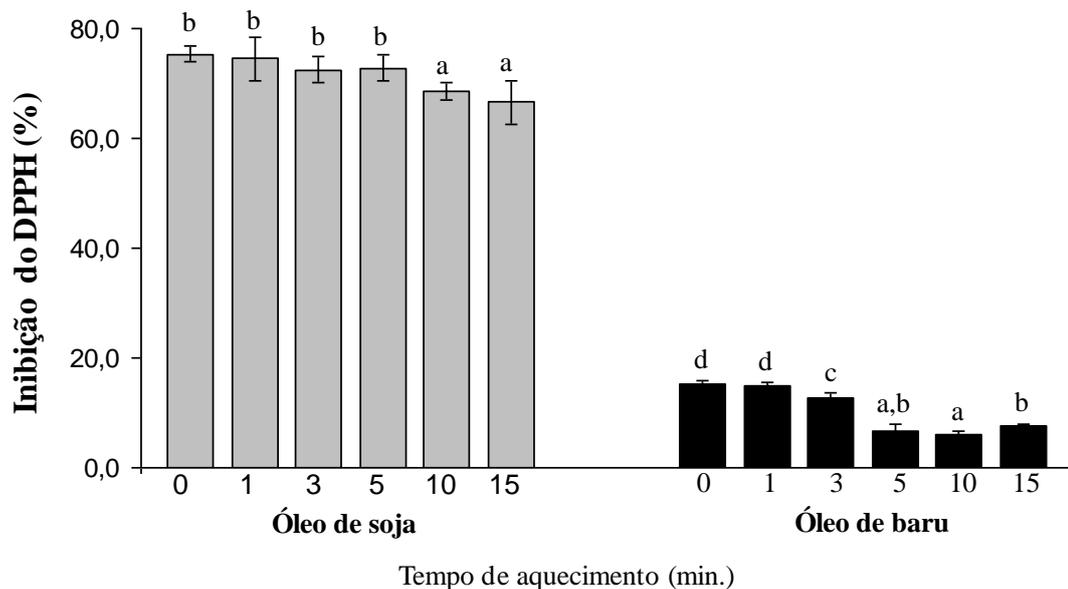


Figura 3. Efeito de atividade sequestrada de DDPH no óleo de baru bruto e óleo de soja bruto sujeitos a diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas (0, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos) (média \pm EP; n=3, valores entre cada tempo de exposição com letras diferentes, $p < 0,05$).

O reduzido potencial antioxidante do óleo de baru poderá estar relacionado com o baixo teor em tocoferóis, contudo outros compostos como os compostos fenólicos e os carotenóides, entre outros, contribuem também para a atividade antioxidante dos óleos vegetais.

Em relação às alterações observadas pelo tempo de aquecimento, a exposição ao micro-ondas, verificou-se que nos primeiros 3 minutos, para o óleo de baru, e 5 minutos para o óleo de soja, as perdas neste parâmetro não foram significativas, contudo a partir de então houve redução da atividade sequestradora das amostras avaliadas (Figura 3). Quando se estabeleceram correlações entre a capacidade antioxidante o tempo de aquecimento, para cada um dos óleos, foram obtidas correlações negativas com significado estatístico, nomeadamente; $R^2=0,644$, $p < 0,001$, para o óleo de baru e $R^2=0,800$, $p < 0,001$, para o óleo de soja.

3.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

De maneira geral toda a informação obtida nos parâmetros estudados em ambos os óleos submetidos a diferentes tempos de exposição de aquecimento em micro-ondas, aplicou-se a análise de componentes principais (PCA), mostrada na Figura 4. Os dados selecionados permitiram distinguir claramente os dois tipos de óleos, separados pela linhas tracejadas, sendo representado o óleo de soja essencialmente nas regiões positivas de ambas as componentes principais (PC's), e o óleo de baru essencialmente distribuído na região negativa de ambas as PC's e na região positiva da segunda componente principal (PC₂).

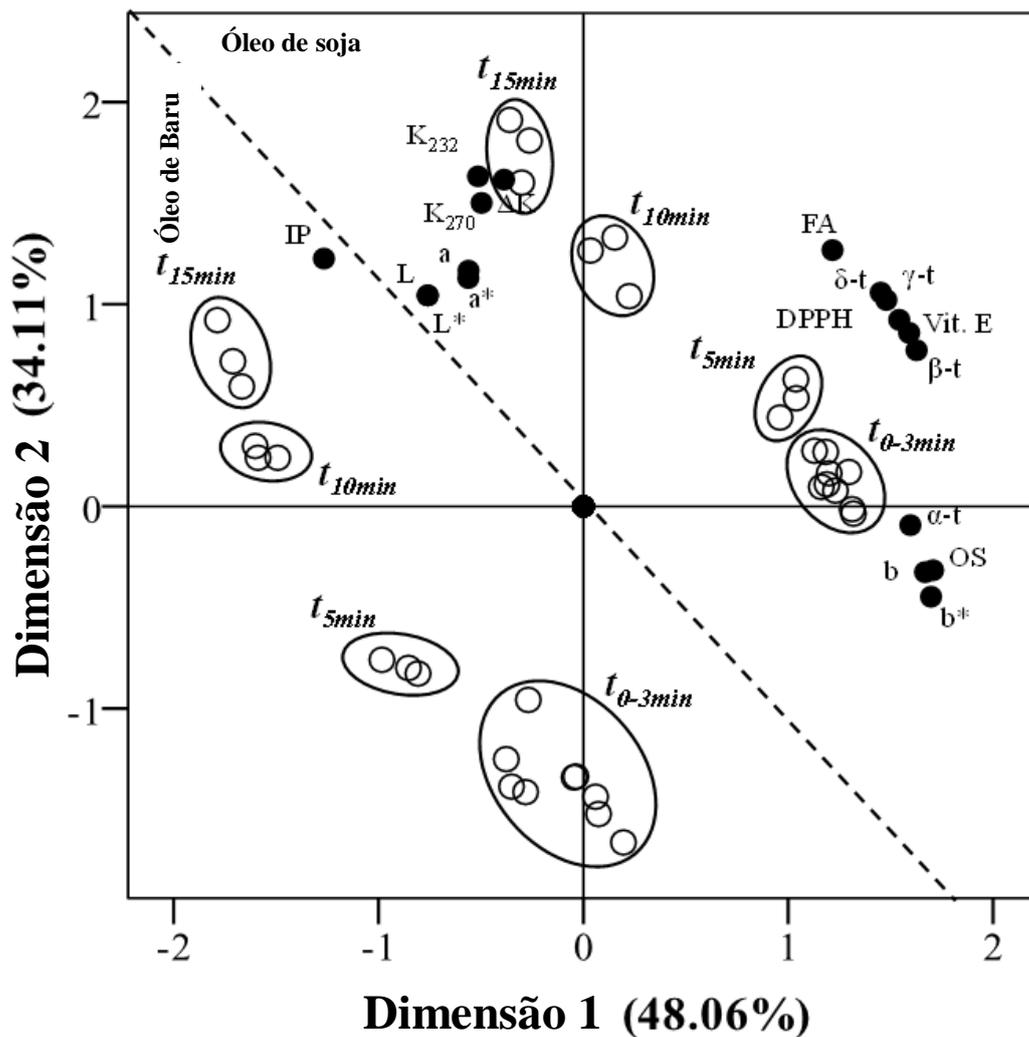


Figura 4. Análise de componentes principais, obtida através do uso dos dados dos parâmetros físicos e químicos, composição em tocoferóis, vitamina E total, parâmetros de cor a^* , b^* e L^* medidas pelos métodos de CIELAB e HUNTER.

Na Figura 4, pode-se observar que a PCA explica 82,17% da variância total dos dados. Este fato deve-se essencialmente à distinta composição química que estes óleos apresentam, mas também em parte devido ao efeito diferencial que o aquecimento em micro-ondas provocou em cada óleo, respondendo cada um de maneira diferente e característica. Dentro de cada tipo de óleo estudado é também possível verificar que o efeito do tempo de exposição ao aquecimento em micro-ondas foi diferenciado. Em ambos os óleos, verifica-se que entre os 3 primeiros minutos de aquecimento não houve qualquer tipo de efeito na qualidade e composição do óleo. Nestes mesmos tempos de exposição, o óleo de soja é caracterizado por possuir maior teor em vitamina E total, bem como maior teor dos diferentes tocoferóis

identificados (Tabela 4). Este óleo também apresentou maior estabilidade oxidativa (Figura 2), fato que poderá estar diretamente relacionado com o elevado teor em α -tocoferol, a forma mais bioativa e de alta capacidade antioxidante natural, que se encontra praticamente 10 vezes em menor quantidade no óleo de baru. Este mesmo fato pode ser relacionado à atividade antioxidante registrada, uma vez que o óleo de soja reportou um potencial superior ao óleo de baru (Figura 2; Figura 4 e Tabela 4). No entanto, o óleo de soja também é caracterizado pela PCA como um óleo com elevada acidez livre, tal observação deve-se ao fato de o óleo de soja estudado é bruto, sendo assim apresenta naturalmente um teor mais elevado de ácidos graxos livres. O óleo de soja entre 0 e 3 minutos também apresenta maiores valores do parâmetro de cor b^* para os dois métodos utilizados CIELAB e HUNTER, uma vez que este óleo apresenta uma tonalidade mais amarelada comparativamente com o óleo de baru (Tabela 2).

Aos 15 minutos, observa-se um maior efeito do aquecimento em micro-ondas que apresenta maior extensão no óleo de baru que no óleo de soja. É comprovado que os tempos 10 minutos e 15 minutos são os mais prejudiciais em ambos os óleos. Nestes tempos de aquecimento é clara a oxidação sofrida pelos óleos. O óleo de soja apresentou maior formação de compostos primários e secundários de oxidação (K_{232} e K_{270} respectivamente), bem como valores de ΔK . Os óleos apresentaram valores mais elevados de luminosidade a 15 minutos, perceptíveis a olho nu (Figura 1), que poderá estar relacionado também com a transparência dos óleos, como verificado por Malheiro et al. (2009) ao expor diferentes azeites a condições semelhantes em micro-ondas. O mesmo se verificou no valor de a^* , unidade cromática que avalia a transição entre os tons verde e vermelho. Neste parâmetro houve uma redução do valor ao longo do aquecimento, o que significa a passagem de um tom mais esverdeado para um tom mais avermelhado, como verificado por Malheiro et al. (2011). Tal explicação deve-se a processos de escurecimento dos óleos devido à temperatura excessiva, e está relacionada com a presença de fosfolipídeos. Ambos os óleos a 15 minutos apresentam elevados valores de índice de peróxidos, contribuindo com o efeito drástico do tempo de exposição, elevando a extensão da termo-oxidação dos óleos.

Em suma, as amostra entre 0 e 5 minutos estão representadas no extremo oposto dos tempos de 10 e 15 minutos, isto deve-se ao prolongado tempo de aquecimento em micro-ondas que degradam e oxidam os óleos, justificando os maiores valores de índice de peróxidos, K_{232} , K_{270} e ΔK em 10 e 15 minutos. As elevadas temperaturas atingidas a maiores tempos de exposição degradam a cor dos óleos. Além disso, destroem componentes dos óleos, como os tocoferóis, o que faz com que a atividade antioxidante diminua e intrinsecamente

reduz a capacidade dos óleos resistirem à oxidação, sendo assim a estabilidade oxidativa dos óleos baixa em função do tempo de aquecimento.

4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos traçou-se o comportamento em aquecimento por micro-ondas dos óleos brutos de baru e soja, simulando as condições utilizadas no estilo de vida moderno e relatando o comportamento sob extremo aquecimento com diferentes tempos (1, 3, 5, 10 e 15 minutos) e sem aquecimento. Em geral, os óleos sofreram alta taxa de degradação verificados a partir de 3 minutos ocasionando a redução dos atividade antioxidante, ácidos graxos insaturados, tocoferóis, além da formação de componentes potencialmente perigosos, como os produtos da oxidação primários e secundários. Com base nesse estudo, pode-se considerar que o uso de aquecimento por micro-ondas para o óleo de baru pouco recomendado, sendo indicado o uso sem aquecimento. Por outro lado, o óleo de soja deve ser reduzido para evitar a degradação dos compostos.

REFERÊNCIAS

- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official method and recommended practices American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.
- ARSLAN, D.; OZCAN, M.M. Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and colour characteristics of rosemary leaves. **Energy Conversion and Management**, New York, v. 49, n.15, p. 1258–1264, 2008.
- BENDINI, A.; VALLI, E.; CERRATANI, L.; CHIAVARO, E.; LERCKER, G. Study on the Effects of Heating of Virgin Olive Oil Blended with Mildly Deodorized Olive Oil: Focus on the Hydrolytic and Oxidative State. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.57, n.21, p.10055–10062, 2009.
- BISWAS, A.; ADHVARYU, A.; STEVENSON, D.G.; SHARMA, B.K.; WILLET, J.L.; ERHAN, S.Z. Microwave irradiation effects on the structure, viscosity, thermal properties and lubricity of soybean oil. **Industrial Crops and Products**, Berne, v.25, n.1, p. 1–7, 2007.
- CERRETANI, L.; BENDINI, A.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; VITTADINI, E.; CHIAVARO, E. Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part I. Effect on chemical oxidative stability indices and phenolic compounds. **Food Chemistry**, London, v.115, n.4, p. 1381–1388, 2009.
- CHIAVARO, E.; BARNABA, C.; VITTADINI, E.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; CERRETANI, L.; BENDINI, A. Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part II. Effect on thermal properties. **Food chemistry**, London, v.115, n.4, p.1393–1400, 2009.
- CHIAVARO, E.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; VITTADINI, E.; PELLEGRINI, N. Microwave heating of different vegetable oils: Relation between chemical and thermal parameters. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 43, n.7, p.1104-1112, 2010.
- COMISSÃO EUROPÉIA DE REGULAÇÃO (Comunidade Européia). **Regulamento nº 2568/91 de 11 Julho de 1991, relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados**. EEC, 1991. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSELEG=1991R2568:0110401:PT:PDF>> . Acesso em: 20 dez. 2012.
- EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P; MATERNY, A. Assessment of conventional and microwave heating induced degradation of carotenoids in olive oil by VIS Raman spectroscopy and classical methods. **Food Research International**, Barking, v.43,n.3, p. 694–700, 2010.
- GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 87, n.3, p.645-648, 2007.
- GÖKMEN, V.; ŞENYUVA, H.Z.S. Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. **Food Chemistry**, London, v. 99, n.2, 238–243, 2006.

HASSANEIN, M. M.; EL-SHAMI, S. M.; EL-MALLAH, M. H. Changes occurring in vegetable oils composition due to microwave heating. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 54, n.4, p.343-349, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 9936. **Animal and vegetable fats and oils – Determination of tocopherol and tocotrienol contents by high-performance liquid chromatography**. Geneva, 2006.

LAGUERRE, M.; LECOMTE, J., VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v.46, n.5, p. 244-282, 2007.

MALHEIRO, R.; OLIVEIRA, I.; VILAS-BOAS, MIGUEL.; FALCÃO, S.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of olive oil. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.47, p.92–97, 2009.

MALHEIRO, R.; CASAL, S., RAMALHOSA, E., PEREIRA, J.A. **Microwave heating: a time saving technology or a way to induce vegetable oils oxidation?** In: Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials. Grundas, S. (Ed.), InTech, Rijeka, 597-614, 2011.

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

MALHEIRO, R.; RODRIGUES, N.; MANZKE, G.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A; CASAL, S. The use of olive leaves and tea extracts as effective antioxidants against the oxidation of soybean oil under microwave heating. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.44, p.37–43, 2013.

PARDAUIL, J.J.R.; SOUZA, L.K.C.; MOLFETTA, F.A.; ZAMIAN, J.R.Z.; ROCHA FILHO, G.N.; DA COSTA, C.E.F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, Essex, v.102, n.10, p.5873–5877, 2011.

RURIZ-LOPEZ, M.D.; ARTACHO, R.; FERNANDEZ PINEDA, M.A.; LOPEZ GARCIA DE LA SERRANA, H.; LOPEZ MARTINEZ, M.C. Stability of a tocopherol in virgin oil during microwave heating. **Lebensmittel Wissenschaft and Technologie**, London, v. 28, n.6, p. 644-646, 1995.

RODRIGUES, N.; MALHEIRO, R.; CASAL, S.; MANZANERA, M.C.A.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Influence of spike lavender (*Lavandula latifolia* Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.50, n.8, p.2894–2901, 2012.

SALMERÓN, J.F.; GÓMEZ-ROBLEDO, L.; CARVAJAL, M.A.; HUERTAS, R.; MOYANO, M.F.; GORDILLO, B.; PALMA, A.J.; HEREDIA, F.J.; MELGOSA, M. Measuring the colour of virgin olive oils in a new colour scale using a low-cost portable electronic device. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.111, n.2, p.247–254, 2012.

SULTANA, B.; ANWAR, F.; PRZYBYLSKI, R. Antioxidant potential of corncob extracts for stabilization of corn oil subjected to microwave heating. **Food Chemistry**, Oxford, v.104 , n.3, p.997–1005, 2007.

TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; JINAP, S.; YUSOFF, M.S.A. Effects of microwave heating on changes in chemical and thermal properties of vegetable oils. **Journal of American Oil and Chemists' Society**, Chicago, v.78, n.12, p. 1227–1232, 2001.

TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, Oxford, v.76, n.3, p.385–389, 2002.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n.2, p. 113–117, 2001.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14 , n.1, p. 85-95, 1994.

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.

**ARTIGO 4: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÓLEO DE BARU EM
AQUECIMENTO CONVENCIONAL: INFLUÊNCIA EM ALGUMAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS E NA SUA COMPOSIÇÃO.**

Estudo do comportamento do óleo de baru em aquecimento convencional: influência em algumas propriedades físicas e químicas. Situação: a submeter

RESUMO

Atualmente, há uma crescente demanda por processos rápidos e de fácil execução tanto para a indústria alimentícia e quanto na culinária comum. O aquecimento é um desses métodos de grande conveniência e muito popular usado na preparação de alimentos em todo mundo. Diferentes tipos de óleos, tem sido usados nesse processo, um exemplo disso são os óleos nativos. O óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) apesar de extrativista, vem tendo grande destaque de comercialização como alegação de benefícios nutricionais. Devido a isso, pode ser consumido em diferentes processos. Contudo, ainda há escassa informação sobre seu comportamento em condições reais de processamento. O presente trabalho, teve por objetivo avaliar o comportamento do óleo de baru bruto extraído a frio e submetido a dois tipos de aquecimento convencional, aquecimento contínuo e aquecimento descontínuo durante diferentes tempos (0, 1, 2, 3, 4 horas). Foram avaliados os parâmetros físicos e químicos: acidez, índice de peróxido, índice de p-anisidina, coeficientes de extinção específica (K_{232} , K_{270} e ΔK), índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração, viscosidade e densidade; e a composição em ácidos graxos e em tocoferóis. Em geral, observou-se alterações com o aquecimento em ambos tratamentos estudados com perdas de qualidade nos óleos e uma elevada taxa de oxidação, com efeitos nas propriedades físicas e químicas. O processo de aquecimento descontínuo foi o que provocou maiores perdas na qualidade e na composição dos óleos. Os ácidos graxos insaturados foram muito afetados e verificou-se o aumento na formação de ácidos graxos *trans* e a diminuição do teor de vitamina E, principalmente no método descontínuo. Com base nestes resultados, o aquecimento convencional para ambos os tratamentos é pouco indicado para o óleo de baru, sendo desencorajado o uso deste óleo em aquecimento no setor industrial e doméstico.

Palavras – Chave : *Dipteryx alata* Vog.; óleo de baru; aquecimento; aquecimento contínuo e descontínuo.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF CONVENTIONAL HEATING OF BARU OIL AND INFLUENCE ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES.

ABSTRACT

Nowadays, there is a growing demand for speedy and easy process in food industry and also for ordinary cooking. Heating is one of those great and popular convenience methods used in food preparation worldwide. Different types of oils have been used in this process as, for instance, the native oils. The baru oil (*Dipteryx alata* Vog.), though extractive, has been having high-profile marketing as alleged nutritional benefits because it has been consumed in various processes. However, there are known information from their behavior during heating processes under real conditions. In the present work we investigated the behavior of baru oil under real domestic heating conditions at continuous and discontinuous. The samples were submitted to heating during different exposure times (0, 1, 2, 3, 4 hours). Several quality parameters were studied (free acidity, peroxide value, p -anisidine index, density, saponification index, viscosity, iodine value, K_{232} , K_{270} , and ΔK values), as well as composition (fatty acids profile and tocopherols) In general, changes were observed regarding in both methods applied. In this sense, both methods caused loss of quality in the oils, also being observed a high oxidation rate that caused changes in the physic-chemical properties according to the heating exposure time. The discontinuous process caused higher quality losses and changes in the oils composition. Unsaturated fatty acids were the most affected, also being verified an increase in the formation of *trans* fatty acids and a decrease in the amount of vitamin E, mainly in the oils during discontinuous process. Based on the acquired knowledge, the heating process in both methods is unsuitable for baru oil, being discouraged the use of this oil at heating process at industrial, restoration or domestic level.

Keywords: *Dipteryx alata* Vog.; baru oil; heating; continuous and discontinuous process.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, diferentes tipos de óleos vegetais podem ser obtidos no mercado (SILVA et al., 2010). Um exemplo é o óleo de baru, óleo vegetal extraído das amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) por processo mecânico a frio, já comercializado nos grandes centros como óleo bruto. Contudo, apesar de ser um produto comercial há escassa informação sobre seu comportamento em condições reais de processo, tal como aquecimento em convencional.

Geralmente, o óleo indicado para uso em altas temperaturas tais como a fritura possui alta estabilidade oxidativa a longo prazo durante o uso. Contudo, cada óleo vegetal tem um comportamento diferente dependendo da composição em ácidos graxos, em tocoferóis e compostos minoritários (TABBE et al., 2008).

As mudanças químicas nos óleos a elevadas temperaturas desencadeiam reações de oxidação como hidrólise, polimerização, isomerização e ciclização e produz compostos voláteis e não voláteis. Mais de 400 diferentes compostos químicos foram identificados em óleos submetidos ao aquecimento (CHOE; MIN, 2007, PAUL; MITTAL; CHINNAN, 1997; QUILES et al., 2002). Além disso, sabe-se que a degradação dos óleos é maior sob altas temperatura e longo período de aquecimento (GUILLÉN; URITRATRE, 2012). A faixa de temperatura utilizada em fritura está entre 150° a 200 °C, podendo o aquecimento ser de dois tipos principais: contínuo e descontínuo. O aquecimento contínuo é realizada sob aquecimento constante geralmente em larga escala e sobretudo utilizada industrialmente, enquanto a descontínua é caracterizada pelo aquecimento intermitente usada em menor escala como em pequenos restaurantes, *fast - food* e *catering* e no processamento culinário doméstico (CHOE; MIN, 2007; PAUL; MITTAL; CHINNAN, 1997).

Vários parâmetros são usados para monitorar as alterações ocorridas nos óleos (BOU et al., 2012). Diveros autores estimam a degradação em meio de aquecimento por parâmetros físicos e químicos como acidez, coeficiente de extinção específica, composição em ácidos graxos, composição em tocoferóis, índice de *p*-anisidina, índice de peróxido, viscosidade, entre outros (CASAL et al., 2010; LIU; STEPHEN INBARAJ; CHEN, 2007; KALOGIANNI; KARAPANTSIOS; MILLER, 2011; TABEE et al., 2008; TSUZUKI; MATSUOKA; USHIDA, 2010).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o comportamento sob condições de aquecimento contínuo e descontínuo no óleo de baru bruto. Para isso, as amostras de óleo de baru foram submetidas ao aquecimento durante diferentes tempos de exposição (0, 1, 2, 3, 4 horas) e uma amostra controle (sem aquecimento) também foi avaliado

a título de comparação. De modo a verificar a possível influência dos diferentes tipos de aquecimento no óleo de baru bruto nos parâmetros físicos e químicos e de composição estudados como: acidez livre, índice de peróxido, índice de ρ -anisidina, coeficientes de extinção (K_{232} , K_{270} e ΔK), índice de iodo, índice de saponificação, viscosidade e densidade, composição em ácidos graxos e em tocoferóis.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS: ÓLEO DE BARU

As amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) *in natura* (cerca de 13 kg) foram prensadas em prensa hidráulica KOMET (modelo CA59, 1998 – Alemanha) com bico nº 6, temperatura da rosca acoplada (110°C) e velocidade (3,5 rpm) e aproximadamente 3 L de óleo de baru foram obtidos. Posteriormente, as amostras foram decantadas em refrigeração (4°C) por 24 horas, e transferidas as alíquotas sem resíduo para os frascos de âmbar e mantidos sob refrigeração (4°C).

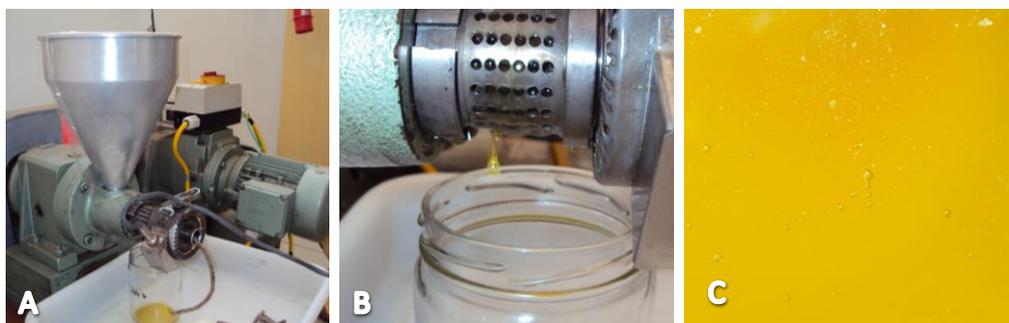


Figura 1. Extração mênica em prensa hidráulica (A);saída do óleo de baru a frio (B); óleo de baru bruto sem decantação (C). Fonte: Próprio autor.

2.2 PROCEDIMENTO DE AQUECIMENTO

A amostra obtida foi homogenizada e aproximadamente 1,5 L de óleo foi utilizado para simular as condições convencionais de aquecimento. Posteriormente, as amostras foram aquecidas em fritadeira elétrica (Suzuki, SZ-5K100CO, Brasil) de dimensões aproximadas de 25,4 x 20 x 23,5 cm com temperatura ajustada a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ em dois processos diferentes: contínuo e descontínuo, sem reposição de óleo e sem presença de alimento.

2.2.1 Aquecimento contínuo

Para o aquecimento contínuo as amostras foram aquecidas a zero (ao atingir 180°C), 1, 2, 3 e 4 horas de aquecimento sem interrupções e foram coletadas amostras (0,3 L) nos tempos indicados.

2.2.2 Aquecimento descontínuo

No aquecimento descontínuo, as amostras foram aquecidas a zero (ao atingir 180°C), 1, 2, 3 e 4 horas de aquecimento com interrupções, considerando um intervalo de 20 minutos entre cada tempo para reiniciar o processo de aquecimento e ao atingir 180°C foi contabilizado o tempo como descrito por Márquez-Ruiz; Velasco; Dobarganes (2004). Foram coletadas amostras (0,3 L) nos tempos indicados.

Após resfriamento, os óleos aquecidos foram transferidos para frascos de vidro de âmbar e estocados em refrigeração (4°C) até à avaliação dos diferentes procedimentos analíticos. O mesmo procedimento foi realizado para amostra controle (sem aquecimento). Os procedimentos de extração e aquecimento foram realizados no laboratório de Cereais da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás.

2.3 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

Os parâmetros avaliados para caracterização física e química foram: acidez, índice de peróxido, índice de ρ -anisidina, coeficientes de extinção específica a 232 nm e 270 nm, ΔK , índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração e viscosidade, densidade.

A acidez foi expressa em percentagem de ácido oléico e foi determinada por titulação de acordo com AOCS Ca 5 a- 40. O coeficiente de extinção específica a 232 nm e 270 nm (K_{232} , K_{270} e ΔK) foi determinando por AOCS Ch 5-91. O índice de peróxido (mEq.O₂/kg), índice de iodo (g I₂/Kg) e o índice de saponificação (g KOH/g de amostra) foram determinados por titulação como descrito por: AOCS Cd 3-25, AOCS Cd 8-53 e AOCS Cd 1b-87, respectivamente (AOCS 2004). O índice de ρ -anisidina a 350 nm foi determinado por espectrofotômetro como descrito a AOCS Cd 18-90 (AOCS, 2004).

O índice de refração (η^{40}_D) foi determinado por leitura direta em refratômetro de Abee como descrito por AOCS Cc 7-25 (AOCS, 2004). A viscosidade foi determinada por viscosímetro rotacional Brookfield, modelo DV-I+ e spindle SP-62, mantendo a temperatura a 25 ± 1 ° C , 50 rpm com um minuto de exposição ajustado e torque >10% expresso em cP obtido por leitura direta no equipamento pelo método Tq 1a-64 10-87. A densidade (g/cm³) foi determinada em picnomêtro usando a relação entre peso e volume do óleo e água a 20°C de acordo com Cc 10 a-25 AOCS.

Os procedimentos analíticos foram realizados no Laboratório de Nutrição e Análise de Alimentos (LANAL) da Faculdade de Nutrição da Universidade Federal de Goiás. As análises de composição foram realizadas no laboratório de Agrobiotecnologia da Escola Superior Agrária, do Instituto Politécnico de Bragança e no laboratório de Bromatologia e Hidrologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Portugal.

2.4 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Avaliou-se a composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa pela determinação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos após transesterificação alcalina a frio com uma solução de hidróxido de potássio metanólico de acordo com a Comissão Europeia de Regulação (1991) e extração com n-heptano. Colocaram-se 2 mL de n-heptano num *vial* de 4 mL, adicionaram-se 50 µL da amostra e agitou-se para homogeneizar a solução. Adicionaram-se 200 µL de solução de KOH 2M em metanol, agitou-se durante cerca de 1 minuto e deixou-se repousar até que a fase superior ficasse límpida. Transferiu-se cerca de 1 mL da fase orgânica para um vial adaptável ao injetor automático do cromatógrafo gasoso (GC).

Foi utilizado para determinação da composição o aparelho de cromatografia gasosa CP Chrompack 9001 equipado com um injetor split-splitless, detetor de ionização em chama (FID), auto-amostrador Chrompack CP-9050 e coluna capilar de sílica fundida ID de 50 m x 0,25 mm revestida com um filme de 0,19 µ CP-Sil 88 (Varian). Outros parâmetros utilizados foram: gás hélio como gás de arraste sob pressão interna de 110 kPa, temperaturas do detector e injetor foram de 250°C e 230°C respectivamente, a razão de separação foi de 1:50 e o volume injetado foi de 1 mL. Os resultados foram expressos em percentagem relativa de cada um dos ácidos graxos, calculado por normalização interna da área do pico cromatográfico eluindo entre ésteres metílicos mirístico e lignocérico. A amostra de controle (azeite 47118, Supelco) e a mistura metil ésteres de ácidos graxos foram utilizadas como padrão (Supelco 37 Mix FAME) para a identificação e calibração (Sigma, Espanha).

2.5 COMPOSIÇÃO DE TOCOFERÓIS

Avaliou-se a composição em tocoferóis por cromatografia líquida de acordo com a norma internacional ISO 9936 (2006), com algumas modificações, como descrito por

Malheiro et al. (2012). Os padrões de tocoferóis (α , β , γ e δ) foram obtidos à Calbiochem (La Jolla, San Diego, CA) e Sigma (Espanha), o padrão interno de 2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil) cromano-6-ol (tocol) foi obtido à Matreya Inc. (Pleasant Gap, PA). Primeiramente, as amostras foram filtradas e pesaram-se 80 mg da amostra, posteriormente misturou-se a uma quantidade apropriada da solução de padrão interno (tocol) e 1,5 mL de n-hexano. A solução resultante foi homogeneizada por agitação. A mistura foi centrifugada durante cinco minutos e o sobrenadante foi analisado por HPLC. Todo procedimento descrito foi realizado no escuro em tubos cobertos por folha de alumínio. O cromatógrafo líquido foi equipado por um sistema integrado de Jasco (Japão) com a unidade de dados LC Jasco - NetII / ADC, bomba inteligente PU-1580, unidade de gradiente quaternário LG-1580-04, degaseificador DG-1580-54 e detector de fluorescência FP-920 ($\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 330$ nm). A separação cromatográfica foi obtida com uma coluna TM Supelcosil LC-SI (3 mm) 75 x 3,0 mm (Supelco, Bellefonte, PA), operado à temperatura ambiente constante (23 °C). Foi utilizada como eluente uma mistura de n-hexano e 1,4-dioxano (97,5: 2,5), com fluxo de 0,7 mL/min. Os dados foram analisados pelo controle cromatográfico ChromNAV Center JASCO (Japão). Os compostos foram identificados por comparação com padrões autênticos de cromatografia, por co-eluição e pelo seu espectro por ultra violeta. A quantificação baseou-se no método do padrão interno, usando a resposta do sinal de fluorescência.

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para cada tempo de exposição e da categoria da amostra as avaliações foram feitas em triplicata, exceto para composição em ácidos graxos e tocoferóis que foram realizadas em duplicata. Todos os resultados foram apresentados pela média e desvio padrão. A correlação entre o tempo e os parâmetros foi realizada pelo Excel (Microsoft).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

Os resultados obtidos para os parâmetros físicos e químicos (acidez, índice de peróxido, coeficientes de extinção específica a 232 nm, 270 nm e ΔK ; índice de ρ -anisidina, índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração, viscosidade e densidade) são apresentados na Tabela 1.

A acidez livre é um parâmetro analítico muito usado para avaliar a extensão da hidrólise e é um dos indicadores mais importantes da deterioração do óleo durante o aquecimento (CASAL et al., 2010; RODRIGUES et al., 2012). Notou-se que a acidez está relacionada com tempo de aquecimento ($p < 0,001$). Contudo, pequeno acréscimo da acidez, pode ser relacionado ao fato de que não foi incorporado qualquer fonte de água, uma vez que o óleo foi aquecido sem a presença de alimento. Caso houvesse aquecimento com alimento, haveria a saída da água do alimento e entrada do óleo no mesmo, fazendo com que o óleo em presença de água sob alta temperatura desencadeasse um processo de hidrólise, formando ácidos graxos livres e aumentando consideravelmente a acidez. Apesar disso, Quiles et al. (2002), verificaram que o índice de acidez se manteve inalterado para azeite de oliva e óleo de girassol, aquecido a 180 °C em meio de aquecimento descontínuo em presença de alimentos, até 60 minutos, apresentando resultado similar ao encontrado.

As alterações oxidativas podem ser estimadas pelo índice de peróxido, coeficientes de extinção específico e índice de ρ -anisidina (Tabela 1/ Figura 2)

Tabela 1. Parâmetros físicos e químicos avaliados dos óleos submetidos ao aquecimento contínuo e descontínuo na acidez (%), índice de peróxido (mEq. O₂/kg), coeficientes de extinção específica K₂₃₂, K₂₇₀, e ΔK; índice de iodo (g I₂/kg), índice de saponificação (g KOH/g de óleo), índice de refração (η⁴⁰ D), viscosidade (cP) e densidade (g/cm³) no óleo de baru bruto controle e óleo de baru (média ± DP).

	Acidez	Índice de peróxido	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔK	Índice de iodo	Índice de saponificação	Índice de refração	Viscosidade	Densidade
Controle	0,40±0,02	14,85±0,92	0,53±0,06	0,58±0,03	0,022±0,00	95,50±2,24	205,47±2,16	1,46±0,00	82,80±0,00	0,914±0,00
Contínuo										
0	0,38±0,03	10,27±0,58	0,50±0,01	0,62±0,01	0,026±0,000	95,63±0,60	201,78±1,70	1,46±0,00	83,20±0,35	0,914±0,00
1	0,38±0,01	5,70±0,79	0,46±0,07	0,62±0,01	0,029±0,002	92,50±1,52	202,73±2,92	1,46±0,00	83,07±0,90	0,914±0,00
2	0,43±0,05	5,17±0,72	0,55±0,04	0,79±0,07	0,039±0,004	93,96±0,31	200,52±2,02	1,46±0,00	84,20±0,35	0,915±0,00
3	0,43±0,04	5,17±0,59	0,56±0,06	0,94±0,03	0,052±0,001	92,37±1,82	199,34±3,30	1,46±0,00	84,60±1,04	0,913±0,00
4	0,46±0,04	2,78±0,34	0,96±0,03	1,07±0,01	0,064±0,001	90,16±0,80	196,47±3,05	1,46±0,00	84,33±0,75	0,917±0,00
R²	0,403	0,770	0,591	0,921	0,950	0,582	0,414	0,074	0,384	0,096
p	**	***	***	***	***	***	**	n.s	*	n.s
Descontínuo										
0	0,38±0,04	9,67±1,41	0,49±0,06	0,63±0,02	0,024±0,002	95,99±0,70	204,14±3,88	1,46±0,00	82,40±0,35	0,913±0,00
1	0,41±0,02	5,97±0,20	0,34±0,01	0,71±0,00	0,030±0,001	92,27±1,37	203,87±0,69	1,46±0,00	85,60±0,69	0,914±0,00
2	0,41±0,02	3,97±0,00	0,77±0,07	0,83±0,01	0,038±0,003	93,87±0,69	200,06±3,98	1,46±0,00	88,00±0,69	0,914±0,00
3	0,43±0,02	4,12±0,23	0,95±0,03	0,93±0,02	0,051±0,001	91,57±1,06	194,56±2,35	1,46±0,00	88,40±0,91	0,913±0,00
4	0,42±0,02	2,59±0,34	1,36±0,06	1,28±0,00	0,076±0,005	87,94±0,63	192,81±2,80	1,46±0,00	92,40±0,60	0,915±0,00
R²	0,293	0,813	0,848	0,887	0,909	0,732	0,735	0,008	0,926	0,366
p	*	***	***	***	***	***	***	n.s	***	*

*** Valores de $p \leq 0,001$ - extremamente significativo; ** valores de $p \leq 0,01$ - muito significantivo; * valores de $p \leq 0,05$ - significativo; ns- não significativo - $p \geq 0,05$.

O índice de peróxido está relacionado com a formação de compostos primários de oxidação e indica considerável oxidação na amostra controle e para ambos tipos de aquecimento, ocorrendo uma diminuição notável ao longo do aquecimento (de 10,27 e 9,67 para 2,78 e 2,59 mEq. O₂/kg, ao fim de 4 horas de aquecimento respectivamente no processo contínuo e descontínuo). Esta diminuição deve-se essencialmente aos resultados encontrados na amostra controle, uma vez que essa já apresenta valores elevados de índice de peróxido. Ao submeter os óleos a altas temperaturas, os hidroperóxidos formados possivelmente durante o processo de extração e/ou decantação, sofrem uma oxidação contínua. Após a formação máxima de hidroperóxidos, estes compostos sofrem uma oxidação secundária, o que leva a uma diminuição do valor real deste parâmetro de qualidade. Neste caso, nos métodos testados é notório que quanto maior o tempo de aquecimento, maior é a redução no índice de peróxido ($p < 0,001$), o que é indicativo de uma extensa oxidação, nomeadamente oxidação secundária.

Além disso, estes dados são corroborados pelos coeficientes de extinção específica K_{232} , K_{270} e ΔK , uma vez que estes parâmetros são também uma importante estimativa de oxidação primária e secundária. Os valores de K_{232} são estimativas da formação de dienos conjugados de ácidos graxos poliinsaturados, enquanto os valores de K_{270} são indicativo de produtos de oxidação primários e secundários como trienos conjugados e compostos carbonil (CASAL et al., 2010). Por outro lado, os valores de ΔK também se relacionam às absorvâncias próximas a 270 nm, estimando a mesma gama de compostos. No geral, os valores de K_{232} apresentaram um aumento ao longo do tempo de aquecimento ($p < 0,001$; entre 0 e 4 horas) para aquecimento contínuo entre $0,50 \pm 0,01$ a $0,96 \pm 0,03$ e $0,49 \pm 0,06$ a $1,36 \pm 0,06$ para aquecimento descontínuo. Além disso, em ambos tratamentos, observou-se um aumento entre 0 e 4 horas para valores de K_{270} ($0,62 \pm 0,01$ a $1,07 \pm 0,01$) no aquecimento contínuo e ($0,63 \pm 0,02$; $1,28 \pm 0,00$) no descontínuo, respectivamente. Assim, com relação a formação de compostos secundários indicados pelos índices K_{270} e ΔK a partir de 2 horas de tratamento houve aumento. Do mesmo modo, o índice de p-anisidina (Figura 2) confirma a crescente oxidação sofrida pelo óleo e a rápida conversão dos hidroperóxidos em produtos secundários de oxidação, essencialmente aldeídos, estimados por esse índice. O controle mostra uma baixa formação desses compostos ($0,28 \pm 0,02$), indicando que a maior taxa pode ser relacionada ao prolongado período de aquecimento, independente do tipo de aquecimento estudado.

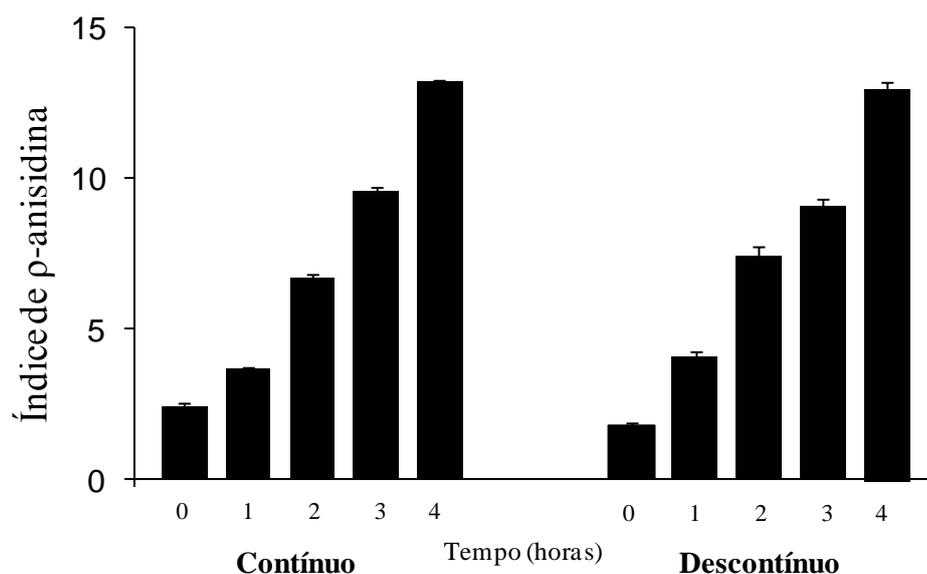


Figura 2. Efeito do aquecimento contínuo e descontínuo no índice de p-anisidina para óleo de baru bruto (média \pm EP).

No índice de p-anisidina, os valores observados são indiretamente proporcionais aos valores observados no índice de peróxido. À medida que os peróxidos vão sofrendo oxidação secundária, vão-se formar-se aldeídos, o que eleva o índice de p-anisidina. Este fato foi comprovado quando foram estabelecidas correlações entre os índices de qualidade, tendo sido os valores de regressão linear de ($R^2 = 0,976$ e $p < 0,00$; $y = 0,3547x - 0,5233$) para o processo de aquecimento contínuo e ($R^2 = 0,978$ e $p < 0,001$, $y = 0,3594x - 0,5401$) para o aquecimento descontínuo. Tais dados confirmam a diminuição dos produtos primários da oxidação e aumento dos produtos secundários ao longo do tempo de exposição ao aquecimento, efeito muito observado em aquecimento, principalmente pelos dados de regressão.

De maneira geral, é notada a mesma tendência da formação de compostos de oxidação primária e secundária ao longo do tempo de aquecimento contínuo (BOU et al., 2012; CASAL et al., 2010) e descontínua (GUILLÉN et al., 2012; QUILES et al., 2002) para diferentes óleos vegetais.

O índice de iodo também é usualmente considerado como um dos parâmetros para caracterização de óleos e mensura a insaturação dos óleos (THOMAIDIS; GEORGIU, 2000). É expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra, sendo que seu valor diminui com aumento da degradação do óleo (PAUL; MITTAL; CHINNAN, 1997). Para os dois tipos de aquecimento, observa-se mudanças a partir de 1 hora para aquecimento contínuo e descontínuo. Alguns autores, relatam que a diminuição do

índice de iodo indica a degradação dos grupos linoléicos (GUILLÉN et al., 2009; GUILLÉN et al., 2012). Esses fatores acumulam a evidência da Tabela 2 em relação a composição de ácidos graxos que mostram menores valores desses tipos de compostos nas amostras submetidas a 4 horas de aquecimento do que o controle. Essa evidência deve-se ao fato de os ácidos graxos insaturados serem mais susceptíveis à oxidação em relação aos ácidos graxos saturados, quanto maior o nível de insaturação maior é a susceptibilidade à oxidação. Nesse estudo revela-se claramente que o processo de aquecimento descontínuo provoca uma diminuição mais drástica do índice de iodo, que possivelmente caracteriza uma maior degradação dos ácidos graxos insaturados neste processo, elevando assim a taxa de oxidação, já comprovada pelos coeficientes de extinção específica (K_{232} e K_{270}), que revelaram valores mais elevados em aquecimento descontínuo (Tabela 1).

O índice de saponificação é uma medida de peso molecular de todos ácidos graxos e representa a quantidade em gramas de hidróxido de potássio requerida para saponificar 1 g de óleo (TOSCANO et al., 2012). Além disso, é considerado um índice que mensura a formação de surfactantes em óleo que em conjunto com outras análises pode ser relacionado a degradação dos óleos (PAUL; MITTAL; CHINNAN, 1997). Nota-se uma tendência de diminuição desse parâmetro nos tratamentos com aumento do tempo de aquecimento. Além disso, o índice de saponificação pode ser relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos e também ao tamanho molécula que consequentemente tem influência direta na viscosidade (TOSCANO et al., 2012). Na Tabela 1, nota-se que aumento da viscosidade está diretamente relacionado com o binômio tempo e temperatura, comprovado pelos valores de regressão. Este aumento é devido à formação de monômeros cíclicos, dímeros e polímeros. Em aquecimento, a temperatura induz a uma maior degradação do óleo, fazendo com que haja migrações das ligações duplas nos ácidos graxos insaturados, permitindo assim a formação de dienos conjugados. Contudo, como os dienos conjugados são muito instáveis, levam à formação de estruturas em anel, permitindo assim a ligação entre dois triacilgliceróis e provocando o aumento na viscosidade do óleo. Contudo, verificou-se que há aumento da viscosidade mais drástico no método descontínuo. Provavelmente, as interrupções, isto é, o tempo dado para reiniciar o processo, criou condições mais propícias para a formação de moléculas mais complexas de maior peso molecular, o que reflete na viscosidade. Todos estes dados relacionam-se entre si, e explicam o maior efeito nefasto do processo de aquecimento descontínuo em relação ao contínuo. Com uma maior redução do índice de iodo, o que acarreta maior degradação dos ácidos graxos insaturados, há uma redução mais acentuada no índice de saponificação, formando moléculas de maior peso molecular o que faz com que os

óleos submetidos ao aquecimento descontínuo tenham um maior incremento no valor real da viscosidade (Tabela 1).

Na Tabela 1, também pode-se observar que o índice de refração para os tipos de aquecimentos e densidade no aquecimento contínuo ao longo do período de exposição estudado, mantiveram-se praticamente inalterados, ou seja, o tempo de aquecimento não é significativo para a obtenção desses dados. Esses resultados são similares a outros óleos vegetais como: óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol e azeite de oliva (BOU et al., 2012; KALOGGIANNI; KAPANTOSIS; MILLER, 2011; SANCHEZ - GIMENO et al., 2008). Por outro lado, o aquecimento descontínuo provocou alterações da densidade notada partir de 4 horas de aquecimento, comprovado pela regressão significativa. Esse fato provavelmente, tem relação com a formação de compostos de maior peso molecular e com a incorporação de oxigênio nos ácidos graxos, originando triglicéridos oxidados, como referido anteriormente.

De maneira geral, em relação aos parâmetros químicos a partir de 2 horas de aquecimento verificou-se formação de produtos primários e secundários de oxidação e somente para o aquecimento descontínuo foram notadas mudanças nas propriedades físicas com tempo de exposição ao aquecimento. Os processos de aquecimento influenciaram negativamente a qualidade e propriedades físicas e químicas do óleo de baru, sendo que o processo de aquecimento descontínuo mostrou ser mais drástico para o óleo.

3.2 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A composição em ácidos graxos foi avaliada para os tratamentos controle (sem aquecimento); contínuo e descontínuo ao fim de 4 horas de aquecimento (Tabela 2).

O ácido oléico ($C_{18:1c}$) é o ácido graxo maioritário do óleo de baru, com teores superiores a 47%, seguido do ácido linoléico ($C_{18:2}$) que representa mais de 28% do total de ácidos graxos. Outras frações consideráveis são o ácido palmítico ($C_{16:0}$), com teor aproximado de 7%, o ácido lignocérico ($C_{24:0}$), com cerca de 4%, e o ácido behênico ($C_{22:0}$), com cerca de 3% (Tabela 2). Os outros ácidos representaram valores pouco expressivos (< 2%). A composição do óleo bruto avaliado no presente trabalho é similar à obtida para óleo de baru extraído por Soxhlet (GARCIA et al., 2007; TAKEMOTO et al., 2001; TOGASHI et al., 1994; VALLILO; TAVARES; AUED, 1990).

Com relação ao tempo de exposição ao aquecimento, notou-se um aumento superficial da fração saturada e monoinsaturada; e decréscimo da fração poliinsaturada. Esta fração foi a mais afetada, tal como referido anteriormente, devido ao grau de insaturação, visto a formação de hidroperóxidos ser essencialmente feita a partir de ácidos graxos poliinsaturados, nomeadamente o ácido linoléico. Em um estudo sobre efeito do aquecimento descontínuo em óleo de palma e soja foram observadas perdas principalmente das frações insaturadas como do ácido graxo linoléico (C_{18:2}) sendo intensificadas com longos períodos de aquecimento, em concordância que obtido no presente estudo (MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

Além disso, nota-se um considerável aumento dos ácidos graxos *trans* (cerca de 50%) nos tipos de aquecimento em comparação ao controle. Esses resultados indicam a deterioração para o período avaliado em concordância com alguns estudos sobre o efeito da fritura em azeites que mostram perdas de valores nutricionais e a formação de compostos indesejáveis como ácidos graxos *trans* (CASAL et al., 2010).

Outros estudos sobre óleos vegetais comerciais não observaram a formação dos compostos *trans* sob altas temperaturas durante longo período de aquecimento em aquecimento contínuo (LIU; STEPHEN INBARAJ; CHEN, 2007) e descontínuo (TSUZUKI; MATSUOKA; USHIDA, 2010). Considerando inclusive que, para óleos não hidrogenados o aquecimento em altas temperaturas tem pouco impacto na alteração de ácidos graxos (TSUZUKI; MATSUOKA; USHIDA, 2010).

Tabela 2. Composição em ácidos graxos (%) do óleo de baru bruto controle e submetido ao aquecimento contínuo e descontínuo (4 horas) (média \pm DP).

Ácido graxo	Óleo de baru		
	Controle	Contínuo	Descontínuo
C_{14:0}	0,02 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	0,02 \pm 0,00
C_{16:0}	6,91 \pm 0,14	6,97 \pm 0,06	6,99 \pm 0,02
C_{16:1}	0,07 \pm 0,00	0,08 \pm 0,02	0,10 \pm 0,03
C_{17:0}	0,08 \pm 0,01	0,08 \pm 0,00	0,08 \pm 0,01
C_{18:0}	4,45 \pm 0,06	4,54 \pm 0,01	4,49 \pm 0,00
C_{18:1t}	0,01 \pm 0,00	0,04 \pm 0,00	0,05 \pm 0,01
C_{18:1c}	47,44 \pm 0,06	47,98 \pm 0,04	47,66 \pm 0,01
C_{18:2tt}	0,04 \pm 0,03	0,05 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01
C_{18:2cc}	29,04 \pm 0,11	28,40 \pm 0,05	28,62 \pm 0,02
C_{20:0}	1,19 \pm 0,00	1,21 \pm 0,01	1,20 \pm 0,01
C_{20:1n9}	2,62 \pm 0,00	2,58 \pm 0,05	2,64 \pm 0,02
C_{18:3n3}	0,18 \pm 0,00	0,17 \pm 0,01	0,17 \pm 0,00
C_{21:0}	0,05 \pm 0,00	0,06 \pm 0,02	0,06 \pm 0,00
C_{22:0}	3,19 \pm 0,06	3,13 \pm 0,01	3,18 \pm 0,01
C_{22:1n9}	0,26 \pm 0,00	0,25 \pm 0,00	0,26 \pm 0,00
C_{24:0}	4,42 \pm 0,13	4,38 \pm 0,01	4,43 \pm 0,03
SFA	20,33 \pm 0,14	20,42 \pm 0,08	20,44 \pm 0,03
MUFA	50,40 \pm 0,06	50,91 \pm 0,07	50,66 \pm 0,03
PUFA	29,22 \pm 0,11	28,58 \pm 0,03	28,79 \pm 0,01
Trans	0,05 \pm 0,03	0,09 \pm 0,03	0,11 \pm 0,01

3.3. COMPOSIÇÃO EM TOCOFERÓIS

Os tocoferóis (α , β e γ) e o total de tocoferóis em mg/ 100 g de óleo são apresentados na Tabela 3. Os tocoferóis são considerados antioxidantes naturais, conhecidos por inibir a oxidação lipídica em gorduras e óleos. Esses compostos apresentam importante ação vitamínica (vitamina E), sendo essenciais sobre o ponto de vista nutricional (MALHEIRO et al., 2011).

Tabela 3. Composição em tocoferóis (mg/ 100 g) do óleo de baru bruto controle e submetido ao aquecimento contínuo e descontínuo (média \pm DP).

	α -Tocoferol	β -Tocoferol	γ -Tocoferol	Total tocoferóis
Controle	5,07 \pm 0,09	2,31 \pm 0,00	2,27 \pm 0,01	9,65 \pm 0,11
Contínuo				
0	4,98 \pm 0,06	1,98 \pm 0,01	2,19 \pm 0,02	9,03 \pm 0,10
1	5,50 \pm 0,14	1,79 \pm 0,05	2,35 \pm 0,35	9,65 \pm 0,24
2	5,11 \pm 0,12	1,32 \pm 0,04	2,32 \pm 0,06	8,76 \pm 0,22
3	5,10 \pm 0,07	0,95 \pm 0,01	2,14 \pm 0,01	8,19 \pm 0,07
4	4,90 \pm 0,02	0,63 \pm 0,01	2,15 \pm 0,04	7,68 \pm 0,08
R²	0,213	0,988	0,403	0,812
P	n.s	***	n.s	***
Descontínuo				
0	4,96 \pm 0,03	2,15 \pm 0,01	2,18 \pm 0,02	9,29 \pm 0,05
1	4,85 \pm 0,13	1,71 \pm 0,02	2,07 \pm 0,05	8,63 \pm 0,19
2	5,13 \pm 0,14	1,35 \pm 0,04	2,15 \pm 0,05	8,64 \pm 0,23
3	4,70 \pm 0,24	0,89 \pm 0,02	1,96 \pm 0,01	7,57 \pm 0,01
4	3,98 \pm 0,15	0,62 \pm 0,00	1,75 \pm 0,05	6,35 \pm 0,21
R²	0,557	0,993	0,734	0,883
P	*	***	**	***

*** Valores de $p \leq 0,001$ - extremamente significativo; ** valores de $p \leq 0,01$ - muito significante; * valores de $p \leq 0,05$ - significativo; ns- não significativo - $p \geq 0,05$.

Os resultados de tocoferóis (mg/ 100 g) no óleo de baru controle foram inferiores aos encontrados na literatura para outros óleos vegeais como azeite de oliva, óleo de palma, óleo de colza e girassol avaliados para aquecimento sob condições de fritura (CASAL et al., 2010; TABEE et al., 2008). Contudo, Takemoto et al. (2001), relatam para óleo de baru extraído por soxhlet, o total de vitamina E (9,3 mg/ 100 g de óleo) similar ao presente estudo (9,65/ 100 g de óleo). Além disso, o isômero α obtido também é similar (5,07 \pm 0,09 mg/ 100 g de óleo) ao encontrado por Takemoto et al. (2001), 5,0 \pm 0,02 mg/ 100 g de óleo, contudo os valores obtidos de β (2,31 \pm 0,00 mg/ 100 g de óleo) são menores que encontrados na literatura 4,3 \pm 0,70 mg/ 100 g de óleo para óleo de baru obtido por soxhlet (TAKEMOTO et al., 2001).

Nesse estudo, com aumento do tempo de exposição ao aquecimento, observou-se perdas nos isômeros de tocoferóis e vitamina E total. No aquecimento contínuo, as perdas de vitamina E total foram de aproximadamente 15%, enquanto no aquecimento descontínuo nota-se perdas maiores de cerca de 31%. Nesse caso, as percentagens de perdas de tocoferóis

totais para os aquecimentos estudados, mostrou uma tendência de maiores perdas no aquecimento descontínuo. De fato, no processo descontínuo há uma redução no teor de todos os isômeros identificados, enquanto que no processo contínuo há essencialmente redução no β -tocoferol. Isto demonstra mais uma vez o nefasto efeito do processo descontínuo em relação ao processo contínuo. Além disso, a vitamina E possui propriedades antioxidantes, nomeadamente devido ao teor em α -tocoferol. Esta redução superior no processo descontínuo leva à diminuição da presença e antioxidantes naturais no óleo, deixando os ácidos graxos mais desprotegidos e propícios a processo oxidativos, elevando assim a formação de compostos de oxidação e a degradação dos óleos, o que se relaciona a todos os resultados verificados neste trabalho. Em outro estudo, mostrou a degradação dos tocoferóis totais em aquecimento em meio de fritura descontínuo para óleo de girassol convencional, óleo de girassol com alto teor de ácido oléico e uma mistura (50:50) dos óleos (JORGE; GONÇALVES, 2008), em concordância ao observado nesse estudo.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, pode-se verificar uma tendência de comportamento do óleo de baru bruto em aquecimento contínuo e descontínuo e que os tipos de aquecimento degradaram o óleo de baru. Além disso, o processo descontínuo é mais prejudicial à composição e qualidade do óleo quanto maior o período de aquecimento. Essa degradação leva ao aumento dos compostos primários da oxidação, que por sofrer uma nova oxidação, formam os compostos secundários de oxidação. Essa alteração nos ácidos graxos levou a uma diminuição do grau de insaturação, diminuindo os índices de iodo e de saponificação, aumentando dessa maneira a viscosidade devido à formação de compostos de maior peso molecular. A degradação foi também visível devido ao aumento no teor de ácidos graxos *trans*, que praticamente duplicou. Dessa forma, considera-se que ambos os tipos de aquecimento são pouco recomendados ao óleo de baru, sendo indicado o uso sem aquecimento.

REFERÊNCIAS

- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official method and recommended practices American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.
- BOU, R.; NAVAS, J.A.; TRES, A.; CODONY, R.; GUARDIOLA, F. Quality assessment of frying fats and fried snacks during continuous deep-fat frying at different large-scale producers. **Food Control**, Guildford, v. 27, n.1, p.254-267, 2012.
- CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v.48, n.10, p.2972–2979, 2010.
- CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n.5, p.R77-R86, 2007.
- COMISSÃO EUROPÉIA DE REGULAÇÃO (Comunidade Européia). **Regulamento nº 2568/91 de 11 Julho de 1991, relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados**. EEC, 1991. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSELEG=1991R2568:0110401:PT:PDF>> . Acesso em: 20 dez. 2012.
- GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 87, n.3, p.645-648, 2007.
- GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Contribution to further understanding of the evolution of sunflower oil submitted to frying temperature in a domestic fryer: Study by ¹H nuclear magnetic resonance. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n.17, p.7790–7799, 2009.
- GUILLÉN, M. D., URIARTE, P.S. Simultaneous control of the evolution of the percentage in weight of polar compounds, iodine value, acyl groups proportions and aldehydes concentrations in sunflower oil submitted to frying temperature in an industrial fryer. **Food Control**, Guildford , v.24, n.1-2, p. 50-56, 2012.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 9936. **Animal and vegetable fats and oils – Determination of tocopherol and tocotrienol contents by high-performance liquid chromatography**. Geneva, 2006.
- JORGE, N.; GONÇALVES, L.A.G. Comportamento do óleo de girassol com alto teor de ácido oléico em termoxidação e fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, 1998.
- KALOGIANNI, E.P.; KARAPANTSIOS, T.D.; MILLER, R. Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.105, n.1, p.169–179, 2011.
- LIU, W.H.; STEPHEN INBARAJ, B.; CHEN, B.H. Analysis and formation of *trans* fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. **Food Chemistry**, Oxford, v.104, n.4, p.1740–1749, 2007.

MÁRQUEZ-RURIZ, G.; VELASCO, J.; DOBARGANES, M.C. Effectiveness of dimethylpolysiloxane during deep frying. **European Journal Lipid Science and Technology**, v. 106, p. 752–75, 2004.

MACHADO, E.R.; GARCÍA, M.C.D.; ABRANTES, S.M.P. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, V. 28, n.4, p. 786 – 792, 2008.

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

MALHEIRO, R.; CASAL, S., RAMALHOSA, E., PEREIRA, J.A. **Microwave heating: a time saving technology or a way to induce vegetable oils oxidation?** In: Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials. Grundas, S. (Ed.), InTech, Rijeka, 597-614, 2011.

PAUL, S.; MITTAL, G. S.; CHINNAN, M.S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.37, n.7, p. 635-662, 1997.

QUILES, J. L.; RAMIREZ-TORTOSA, M. C.; GÓMEZ, J. A.; HUERTAS, J. R.; MATAIX, J. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ERS of virgin olive oil and sunflower oils after frying. **Food Chemistry**, London, v. 76, n. 4, p. 461-468, 2002.

RODRIGUES, N.; MALHEIRO, R.; CASAL, S.; MANZANERA, M.C.A.; BENTO, A.; PEREIRA, J.A. Influence of spike lavender (*Lavandula latifolia Med.*) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 50, n.8, p.2894–2901, 2012.

SÁNCHEZ-GIMENO, A.C.; NEGUERUELA, A.I.; BENITO, M.; VERCET, A.; ORIA, R. Some physical changes in Bajo Aragón extra virgin olive oil during the frying process. **Food Chemistry**, Oxford, v.110, n.3, p.654–658, 2008.

SILVA, L.; PINTO, J.; CARROLA, J.; PAIVA-MARTINS, F. Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, Oxford, v.121, n. 4, p.1177–1187, 2010.

TABEE, E.; AZADMARD-DAMIRCHI, S.; JÄGERSTAD, M.; DUTTA, P.C. Effects of *α*-Tocopherol on Oxidative Stability and Phytosterol Oxidation During Heating in Some Regular and High-Oleic Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n.9, p.857–867, 2008.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I. A.; GARBELOTTI, M. L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata Vog.*) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n.2, p. 113–117, 2001.

THOMAIDIS, N.S.; GEORGIU, C.A. Direct parallel flow injection multichannel spectrophotometric determination of olive oil iodine value. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 405, n.1-2, p. 239–245, 2000.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14 , n.1, p. 85-95, 1994.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; FOPPA PEDRETTI, E.; DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.46, p. 511-516, 2012.

TSUZUKI, W.; MATSUOKA, A.; USHIDA, K. Formation of trans fatty acids in edible oils during the frying and heating process. **Food Chemistry**, Oxford, v.123, n.4, p. 976–982, 2010.

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.

CONCLUSÃO GERAL

De maneira geral, as amêndoas do baru possuem propriedades químicas que a destacam em sua composição centesimal, apresentando considerável fração lipídica monoinsaturada, alto teor em esteróis e baixo teor em tocoferóis. Além disso, as amêndoas de baru tem extraordinária capacidade antioxidante, dez vezes maior em relação ao teor de fenóis nas amostras e cem vezes maior em relação a bioatividade dos extratos quando comparado aos frutos secos mais consumidos como: amendoim, castanha de caju, castanha do Brasil e macadâmia.

O óleo de baru bruto obtido por prensagem mecânica a frio apresentou-se pobre em compostos bioativos, majoritariamente monoinsaturado, baixo teor em tocoferóis e baixa estabilidade oxidativa. Além disso, para os tipos de aquecimento (micro-ondas e aquecimento convencional) estudados, simulando as condições reais de processo, observou-se alterações nas propriedades do óleo de baru ao longo dos tempos estudados, principalmente pela formação de compostos primários e secundários de oxidação, decréscimo da vitamina E total e alta formação de ácidos graxos *trans* nos dois tipos de aquecimento. Assim, o uso a frio (sem aquecimento) é mais indicado para o óleo de baru, visto que durante o aquecimento ocorrem processos degradativos severos.