UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos

ORQUÍDEA VASCONCELOS DOS SANTOS

Tese para obtenção do grau de
DOUTOR

Orientadora:
Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2012

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S237e Santos, Orquídea Vasconcelos dos
Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil : produtos e subprodutos / Orquídea Vasconcelos dos Santos. -- São Paulo, 2012.
214 p.

Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Lannes, Suzana Caetano da Silva

1. Castanha-do-brasil: Ciência dos alimentos 2. Análises térmicas: Química I. T. II . Lannes, Suzana Caetano da Silva, orientador.

641.34575 CDD

Orquídea Vasconcelos dos Santos

Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do grau de Doutor

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientadora/presidente

1º. examinador

2º. examinador

3º. examinador

4º. examinador

São Paulo, _____ de _____.

Dedico

Ao meu filho, “um anjo”, que, com sua breve presença entre nós, trouxe felicidade e paz (*in memoriam*).

A minha mãe Olgarina Vasconcelos, meu amor incondicional.

Ao meu amor, José Messildo, por acreditar mais em mim do que eu mesma, por ser capaz de em cada degrau que subia em sua vida, me carregar consigo, por enxugar minhas lágrimas em terra alheia e por não me permitir aceitar que eu não era capaz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e aos invisíveis, que me acompanham e protegem.

À minha mãe, que, com muita garra e carinho, não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Perdoe-me pelas vezes que te fiz chorar em minhas tantas partidas...

À Professora Doutora Suzana Caetano da Silva Lannes, pela inspiração e competente orientação, pelo apoio em todos os momentos do desenvolvimento desta Tese.

A Universidade Federal do Pará por ter professores tão compromissados com a educação como os professores: Dra. Nádia Corrêa e Dr. Luiz Ferreira de França, pelo apoio e acolhimento no Laboratório de Operações de Separação (LAOS).

Aos professores doutores Raul Carvalho e Carlos Emmerson, por suas colaborações e sugestões.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da USP, com os quais tive o privilégio de conviver e que me deram condições para melhor desenvolver este trabalho.

Ao melhor que há em São Paulo: os amigos Fabiana Soares, Mirian Lopes, Harryson Lessa, Carlos Aldemir e todos os não citados, mas aqui por estes representados, pela amizade, auxílio e profissionalismo, que foram fundamentais para amenizar essa caminhada.

À minha amiga Professora Doutora Emília Pimenta, por sua paciência e dedicação, na revisão textual desta tese.

Ao revisor editorial do Núcleo de Altos Estudos Amazônicos da Universidade Federal do Pará (NAEA/UFPa) Albano Gomes, por sua grande contribuição na formatação e revisão deste trabalho.

Aos colegas e companheiros de turma da USP e aos amigos do LAOS, em especial, a Jaqueline Cabral, Patrícia Yoshino, Bruno, Camila, Anderson, Adriano Marçal, Rogério, Jonas, Marília, Seu Mário, pela grande ajuda, amizade, força e incentivos.

Às amigas e incentivadoras Beatriz Cerveira, Bárbara Vasconcelos e Maria Eunice.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta tese.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes”.

Isaac Newton

RESUMO

SANTOS, O. V. dos. **Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos**. 2011. 214 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

O objetivo desta pesquisa foi analisar o potencial de produtos e subprodutos da castanha-do-brasil, focou-se primariamente em sua forma *in natura*, em seguida no óleo extraído desse fruto e seu respectivo subproduto convertido em farinha. Inicialmente apresenta-se uma breve revisão de literatura vislumbrando aspectos relevantes a investigações, com respeito aos potenciais dessas oleaginosas. Em seguida foca-se a avaliação microbiológica, de micotoxinas e a caracterização em macro e micronutrientes dessa amêndoa. Após isso, apresenta-se um estudo sobre as formas de extrações lipídicas, avaliando as características físico-químicas, colorimétricas e perfis de ácidos graxos dos óleos obtidos, analisando seu comportamento térmico, sua estabilidade oxidativa e o perfil espectroscópico, correlacionando as diferenças impostas ao material de acordo com o método de extração. Posteriormente, aborda-se o estudo do subproduto da extração lipídica e sua transformação em farinha, por meio de análises de composição física; físico-químicas; propriedades funcionais e tecnológicas; análises de minerais e a composição em aminoácidos. O estudo inicial confirmou a potencialidade da castanha-do-brasil nos mais diversos segmentos industriais e suas inúmeras possibilidades de pesquisas. Os dados relacionados à composição desse fruto coadunam com as pesquisas que relatam sua alta qualidade nutricional e funcional. Com relação à extração lipídica foi possível observar que a forma de extração com utilização de fluido supercrítico com dióxido de carbono (CO₂) apresentou o melhor rendimento e manutenção da qualidade do material extraído. As comparações dos eventos termogravimétricos e diferenciais em diferentes atmosferas mostraram maior estabilidade térmica nos óleos extraídos com fluidos supercríticos (CO₂). A avaliação acelerada da estabilidade oxidativa dos óleos via análise por Rancimat em comparação com o DSC evidenciam diferenças entre aos métodos de avaliação e entre as formas de extração dos óleos. A avaliação do subproduto pós-extração lipídica apresentou elevada qualidade nutricional e funcional, com destaque para o seu teor protéico e alta qualidade em aminoácidos sulfurados e de cadeia ramificada. Os resultados mostram o elevado potencial com base nas análises apresentadas dos produtos e subprodutos da castanha-do-brasil.

Palavras-chave: Castanha-do-brasil. Óleo. Supercrítico. Rancimat

ABSTRACT

SANTOS, O. V. dos. **Study of Brazil nut potential: products and by-products.** 2011. 214 f. Thesis (Doctoral) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

The objective of this research was to investigate the potential of products and by-products of Brazil nut focusing primarily on the *in natura* fruit, followed by the oil extracted from this fruit and the resulting by-product that is converted into flour. Firstly, a brief literature review of published relevant information on the potential of this oilseed is presented. Next, the microbiological evaluation for the presence of mycotoxins and the characterization of macro- and micronutrients of this kernel are performed. Then, a study on lipid extractions is presented evaluating the physicochemical and colorimetric characteristics and the fatty acid profiles of the oils obtained analyzing their thermal behavior, oxidative stability, and spectroscopic profile and correlating the differences in the materials according to the method of extraction. Lastly, the by-product obtained from the lipid extraction and processing into flour is evaluated through the analysis of physical composition and physicochemical, functional, and technological properties as well as the analysis of minerals and amino acid composition. The preliminary study confirmed the potential use of Brazil nut in many different industries and its many possibilities for research. The data obtained from the analysis of this fruit composition are consistent with those of studies reporting its high nutritional and functional quality. With regard to the extraction of lipids, it was observed that the extraction with supercritical carbon dioxide (CO₂) showed the best performance maintaining the quality of the extracted material. The comparison of the thermogravimetric and differential events under different atmospheres showed higher thermal stability for the oils extracted with supercritical fluids (CO₂). The evaluation of the accelerated oxidative stability of the oils by Rancimat analysis compared to DSC showed differences between the methods of evaluation and different types of oil extraction. The evaluation of the by-product obtained after the lipid extraction revealed high nutritional and functional quality, especially its high protein content and high levels of sulfur and branched chain amino acids. The results show the high potential of Brazil nut based on the analyses of its products and by-products.

Keywords: Brazil-nut. Oil. Supercritical. Rancimat.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Volume da produção x exportação brasileira de castanha-do-brasil	22
Figura 2 – Volume de exportações brasileiras de castanha-do-brasil com casca	23
Figura 3 – Volume de exportações brasileiras de castanha-do-brasil com casca e sem casca	24
Figura 4 – Resumo das etapas de produção e comercialização da castanha-do-brasil no estado do Pará	25
Figura 5 - Fases do estado supercrítico para componentes puros	70
Figura 6 – Influência do tamanho das partículas no rendimento da extração	75
Figura 7 – Fotografia do APPLIED SEPARATION/UFPA	79
Figura 8 – Unidade de extração supercrítica (THERMTEK /UFPA)	79
Figura 9 – Isoterma de rendimento global da extração do óleo de castanha-do-brasil	88
Figura 10 – Percentuais de rendimento entre as formas de extração	93
Figura 11 – Curva típica de condutividade elétrica versus tempo para determinação do período de indução	126
Figura 12 – Curva TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por prensagem hidráulica em atmosfera de ar	133
Figura 13 – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por CO ₂ supercrítico em atmosfera de ar	134
Figura 14a – Curvas TG, DTG e DTA do óleo por castanha-do-brasil obtido por solvente hexano em atmosfera de ar	135
Figura 14b – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por solvente éter de petróleo em atmosfera de ar	135
Figura 15 – Curvas comparativas TG, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração, em atmosfera de ar	137
Figura 16 – Curvas comparativas DTG, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração em atmosfera de ar	137
Figura 17 – Curvas comparativas DTA, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração em atmosfera de ar	138

Figura 18 – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por prensagem hidráulica em atmosfera de N ₂	140
Figura 19 – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração por CO ₂ supercrítico em atmosfera de N ₂	141
Figura 20a – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração com hexano em atmosfera de N ₂	142
Figura 20b – Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração com éter de petróleo em atmosfera de N ₂	142
Figura 21 – Comparação das curvas TG, dos óleos obtidos sob diferentes formas de extração atmosfera de N ₂	143
Figura 22 – Comparação das curvas DTG, dos óleos obtidos sob diferentes formas de extração atmosfera de N ₂	143
Figura 23 – Comparação das curvas DTA, dos óleos atmosfera de N ₂	144
Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo prensa	150
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo hexano	151
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo éter	151
Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo CO ₂	152
Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos óleos em diferentes extrações	152
Figura 29 – Fluxograma de obtenção da farinha desengordurada de castanha-do-brasil	169
Figura 30 – Índice de solubilidade de nitrogênio (%)	183
Figura 31 – Comportamento termogravimétrico diferencial da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	192
Figura 32a – Visão geral das estruturas	194
Figura 32b – Matriz esponjosa em destaque	194
Figura 32c – Constituintes fibrosos e protéicos	194
Figura 32d – Matriz protéica	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição nutricional da amêndoa <i>in natura</i> de castanha-do-brasil, resultados em 100 g de amostra integral	28
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos (%) dos óleos extraídos de 10 tipos de amêndoas comestíveis comparadas com a castanha-do-brasil	32
Tabela 3 – Avaliação microbiológica da castanha-do-brasil	50
Tabela 4 – Análise de micotoxinas da castanha-do-brasil: aflatoxinas B ₁ , B ₂ , G ₁ e G ₂	52
Tabela 5 – Caracterização física das amêndoas de castanha-do-brasil	53
Tabela 6 – Composição físico-química da castanha-do-brasil	54
Tabela 7 – Análise dos componentes inorgânicos <i>in natura</i> das amêndoas de castanha-do-brasil	57
Tabela 8 – Dados críticos de exemplos de solventes utilizados em extração supercrítica	71
Tabela 9 – Comparação das propriedades entre o gás, líquido e fluido supercrítico	72
Tabela 10 – Ensaio com variação de pressão e temperatura constante	81
Tabela 11 – Caracterização físico-química dos óleos de castanha-do-brasil	95
Tabela 12 – Análise instrumental da cor dos óleos	102
Tabela 13 – Perfil de ácidos graxos	103
Tabela 14 – Parâmetros da legislação brasileira para ácidos graxos	106
Tabela 15 – Recomendação de ácidos graxos poliinsaturados	108
Tabela 16 – Relação entre ácidos graxos insaturados e saturados nos óleo de castanha-do-brasil e outros óleos vegetais	109
Tabela 17 – Análises térmicas	128
Tabela 18 – Intervalos de frequências de grupos para compostos orgânicos	130
Tabela 19 – Comparação da estabilidade oxidativa Rancimat e DSC	145
Tabela 20 – Características físicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	175

Tabela 21 – Análise da distribuição granulométrica	176
Tabela 22 – Composição físico-química da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	177
Tabela 23 – Quantidades de referências diárias de proteínas	180
Tabela 24 – Capacidade de absorção de água em diferentes pHs	184
Tabela 25 – Análise da capacidade de formação e estabilidade de espuma	187
Tabela 26 – Análise da estabilidade de espuma	188
Tabela 27 – Análise da atividade emulsificante	189
Tabela 28 – Classificação das propriedades funcionais das proteínas	190
Tabela 29 – Análise dos componentes inorgânicos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	196
Tabela 30 – Teor de aminoácidos totais (mg/g de proteínas), padrão de referência (FAO, 1985) e escores químicos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	200

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALICE	Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
FAO	Food and Agriculture Organization
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPAS	Organização Pan-Americana da Saúde
USDA	United States Department of Agriculture
UFPA	Universidade Federal do Pará
USP	Universidade de São Paulo
VET	Valor Energético Total

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	18
1 REVISÃO DE LITERATURA	20
1.1 MATÉRIA-PRIMA	20
1.2 ASPECTOS PRODUTIVOS DA CASTANHA-DO-BRASIL	21
1.2.1 Aspectos de demanda	26
1.3 ASPECTOS NUTRICIONAIS E FUNCIONAIS DA CASTANHA-DO-BRASIL	27
1.4 CONSIDERAÇÕES	34
REFERÊNCIAS	35
ANEXO 1	38
2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, FÍSICO-QUÍMICA, MICROBIOLÓGICA, DA CASTANHA-DO-BRASIL	44
2.1 INTRODUÇÃO	46
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	47
2.2.1 Matéria-prima	47
2.2.2 Métodos	47
2.2.2.1 Análises microbiológicas da castanha-do-brasil	47
2.2.2.2 Análises de micotoxina da castanha-do-brasil: aflatoxina B ₁ , B ₂ , G ₁ , G ₂	48
2.2.2.3 Caracterização física da castanha-do-brasil	48
2.2.2.4 Caracterização físico-química da castanha-do-brasil	48
2.2.2.5 Caracterizações em macro e microminerais da castanha-do-brasil	49
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
2.3.1 Avaliação microbiológica da castanha-do-brasil.....	50
2.3.2 Análises de micotoxinas da castanha-do-brasil: aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂	51
2.3.3 Análises físicas das amêndoas de castanha-do-brasil	53

2.3.4 Análises físico-químicas das amêndoas de castanha-do-brasil	54
2.3.5 Análises macro e micromineral das amêndoas de castanha-do-brasil	56
2.4 CONSIDERAÇÕES	60
REFERÊNCIAS	61
3 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E NUTRICIONAL DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL, OBTIDOS SOB DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO	64
3.1 INTRODUÇÃO	66
3.2 EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM	67
3.3 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	68
3.4 EXTRAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	69
3.5 MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.5.1 Preparo das amostras	77
3.5.2 Métodos de extração da fração lipídica	78
3.5.2.1 Prensagem hidráulica	78
3.5.2.2 Extração sólido-líquido	78
3.5.2.3 Extração por CO ₂ supercrítico	78
3.5.2.3.1 <i>Descrição da unidade de extração</i>	78
3.5.2.3.2 <i>Procedimento experimental na unidade de extração</i>	78
3.5.2.4 Determinação das isotermas de rendimento global	81
3.5.3 Caracterização físico-química dos óleos extraídos	81
3.5.3.1 Acidez	81
3.5.3.2 Índice de saponificação	82
3.5.3.3 Densidade	82
3.5.3.4 Viscosidade	82
3.5.3.5 Índice de refração	82
3.5.3.6 Índice de peróxido	84

3.5.3.7 Teor de água	83
3.5.4 Análise colorimétrica dos óleos	83
3.5.5 Caracterização do perfil de ácidos graxos	84
3.5.6 Análise estatística dos resultados	85
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.6.1 Análises dos rendimentos dos métodos de extração com prensagem hidráulica, solvente orgânico (éter de petróleo e hexano) e extração com fluido supercrítico	85
3.6.1.1 Extração por prensagem hidráulica	85
3.6.1.2 Extração sólido-líquido	86
3.6.1.3 Extração por CO ₂ supercrítico	88
3.6.2 Análise físico-químicas dos óleos	94
3.6.3 Análise colorimétrica	101
3.6.4 Análise dos perfis de ácidos graxos.....	103
3.7 CONSIDERAÇÕES	111
REFERÊNCIAS	113
4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, OXIDATIVO E PERFIL ESPECTROSCÓPICO DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL OBTIDO SOB DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO	119
4.1 INTRODUÇÃO	121
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	131
4.2.1 Matéria-prima	131
4.2.2 Métodos de extração dos óleos	131
4.2.2.1 Prensagem hidráulica	131
4.2.2.2 Extração sólido-líquido	131
4.2.2.3 Extração por CO ₂ supercrítico	131
4.2.3 Análises térmicas	132
4.2.3.1 Análises termogravimétrica e diferencial (TG-DTA)	132

4.2.3.2 Análise calorimétrica diferencial exploratória em estado de oxidação (DSC)	132
4.2.3.3 Estabilidade oxidativa pelo método Rancimat	132
4.2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	132
4.3 RESULTADOS	133
4.3.1 Análises térmicas em atmosfera de ar	133
4.3.2 Análise térmica em atmosfera de nitrogênio	140
4.3.3 Estabilidade oxidativa	145
4.3.4 Resultados e discussão dos infravermelhos	150
4.4 CONSIDERAÇÕES	154
REFERÊNCIAS	156
APÊNDICES	160
5 CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA PARCIALMENTE DESENGORDURADA DE CASTANHA-DO-BRASIL	165
5.1 INTRODUÇÃO	167
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	168
5.2.1 Matéria-prima	168
5.3 MÉTODOS	168
5.3.1 Processo de obtenção da farinha desengordurada de castanha-do-brasil	168
5.3.2 Caracterização física da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	169
5.3.2.1 Cor	169
5.3.2.2 Granulometria	170
5.3.2.3 Caracterização físico-química da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	170
5.3.3 Propriedades funcionais da farinha desengordurada de castanha-do-brasil	171

5.3.4 Análise térmica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	173
5.3.5 Análise morfológica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	173
5.3.6 Caracterizações em macro e microminerais na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	174
5.3.7 Análise do perfil de aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	174
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	175
5.4.1 Análises físicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	175
5.4.2 Análises físico-químicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	177
5.4.3 Propriedades tecnológicas da farinha desengordurada de castanha-do-brasil	182
5.4.4 Análise térmica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	191
5.4.5. Análise morfológica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	194
5.4.6 Caracterizações em macro e microminerais na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	195
5.4.7 Caracterizações do perfil de aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil	199
5.5 CONSIDERAÇÕES.....	203
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	204
REFERÊNCIAS	208

INTRODUÇÃO GERAL

As sementes da castanha-do-brasil apresentam reconhecida predominância lipídica. O produto extraído desta oleaginosa tem-se mostrado, na atualidade, o principal foco de exploração industrial, pautado principalmente nos seus aspectos quantitativos e qualitativos.

O óleo extraído desse fruto desponta-se como um dos focos de interesse tanto em estudos acadêmicos quanto de setores industriais, nesse sentido tem-se buscado formas mais rentáveis e econômicas de extração lipídica, das quais se pode destacar as extrações por prensagens mecânicas e hidráulicas, sólido-líquido via reagentes e extrações com fluidos em estado supercrítico. Essas formas de obtenção buscam o aproveitamento do potencial nutricional e funcional desse óleo, com destaque para sua predominância em ácidos graxos insaturados.

A expansão dessa cadeia produtiva apresenta em suas etapas uma considerável parcela de perdas, constatada com a observação de algumas peculiaridades de tecnologia de produção, técnicas de colheita, seguidas das dificuldades de transporte, entre outras.

Estima-se que uma considerável parcela de produtos vegetais industrializados, em torno 15 a 20%, não seja aproveitada. Esses resíduos podem chegar a patamares maiores dependendo da matéria-prima, do grau de processamento aplicado, do nível tecnológico de seus equipamentos e do percentual de rendimento de cada processo, entre outros. Todos esses fatores norteiam a geração de subprodutos agroindustriais, que, em grande parte, serão destinados à adubação, à elaboração de rações, e, em alguns casos, em elementos poluidores do meio ambiente (THASSITOU; ARVANITOYANNIS, 2001).

Em contrapartida, pesquisas têm focalizado o aproveitamento de subprodutos gerados pelo beneficiamento dessa matéria prima que, além de agregar valor minimiza o descarte desses na natureza, auxiliando na preservação da qualidade ambiental. Tornando-se assim subsídios para o desenvolvimento de pesquisas que explorem o seu potencial para promover o aproveitamento integral dessas fontes vegetais (LIMA, 2004; MATSUURA, 2005; SANTOS et al., 2010).

Nesse sentido, busca-se, com essa pesquisa, analisar o potencial de produtos e subprodutos da castanha-do-brasil, desde sua forma *in natura*, da extração e avaliação de seu óleo e de seu subproduto convertido em farinha.

Para alcançar tal objetivo, esta pesquisa apresenta a seguinte estruturação de capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma breve revisão de literatura sobre os aspectos que norteiam a produção da castanha-do-brasil, com seus consequentes subprodutos, como a farinha e o óleo. Abordam-se, também, fatores que influenciam no processo de produção dessas oleaginosas e seu percentual de participação no mercado nacional e internacional, e as possibilidades de aproveitamento em produtos e em subprodutos como fonte de agregação de valor nutricional na indústria alimentícia.

No Capítulo 2, foca-se a obtenção e a caracterização das amêndoas de castanha-do-brasil; prioriza-se a sanidade microbiológica, micotoxicológica e suas características físico-químicas e minerais.

No Capítulo 3, apresenta-se um estudo sobre as formas de extração lipídica mais utilizadas; aborda-se, ainda, as formas de extração hidráulicas por meio de prensas, por solventes orgânicos com a utilização de reagentes como o éter de petróleo e o hexano e a extração por meio de fluido supercrítico (CO₂ supercrítico). Também foram avaliadas as características físico-químicas e colorimétricas, com respectivas análises de perfis de ácidos graxos. Além disso, verificou-se a adequação do método de extração lipídica, conforme os objetivos pretendidos, com base nos aspectos de qualidade do material extraído, seu rendimento, aspectos técnicos e impactos ambientais de cada método de extração.

No Capítulo 4, avalia-se o comportamento térmico e a estabilidade oxidativa dos óleos obtidos sob as diferentes técnicas de extração, aplicadas nesta pesquisa, além da avaliação de sua composição por meio da obtenção de seu perfil espectroscópico e as possíveis interações ou alterações impostas ao material obtido, segundo seu método de extração.

No Capítulo 5, aborda-se o estudo do resíduo da extração lipídica, denominado torta e sua transformação em farinha; as análises de composição física; físico-químicas; as propriedades funcionais e tecnológicas; as análises de minerais e a composição aminoacídicas, com vistas à avaliação da qualidade protéica da torta desengordurada.

CAPÍTULO 1

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 MATÉRIA-PRIMA

A castanheira, uma árvore nativa da região Amazônica, apresenta divisão botânica, a partir da seguinte classificação: é uma *Angiosperma*, da classe *Dicotyledonea*, da ordem *Myrtiflorae*, pertencente à família das *Lecythidaceae*, gênero *Bertholletia*, espécie *excelsa*. Sua floração em geral ocorre nos meses de agosto a outubro. Seu fruto é um ouriço, de forma esférica ou capsular, com cerca de 20 cm de diâmetro, que contém em seu interior em média de 12 a 24 castanhas ou sementes, as quais envolvem as amêndoas (parte comestível do fruto). Sua superfície apresenta-se espessa, de coloração castanho-escuro, com uma variação de peso entre 200 g e 1,5 kg, com média de 750 g. Sua coleta é realizada nos meses de novembro a março, a partir de uma prática que sobrevive há décadas, “o extrativismo de coleta¹” (ENRÍQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003; YANG, 2009).

Originária do Brasil, a árvore de castanha-do-brasil foi descrita em 1808, pelos pesquisadores Humboldt, Bonpland e Kunth, e recebeu a denominação botânica de árvore majestosa da Amazônia (*Bertholletia excelsa* H. B. K.), em homenagem aos pesquisadores. Outras denominações variam conforme seus locais de origem. No Brasil, e em alguns países, pode receber as seguintes nomenclaturas: castanha-do-maranhão, castanha-do-pará, *Iniá*, *Niá*, *Nhá*, *Eray*, *Tocary*, *Tucá*, *Turury*, *Yá* e *Yuvia*, *almendras*, *noce del Brazile*, *paranuss*, *Brazil nuts*, *Para nuts*, *Nigger To*, *noix du Bresil*, *noix du Para*, *chataigne du Bresil* e *nuez de Brazil*. No entanto, constata-se que, na maioria das denominações, é mantida sua origem primária, dos principais locais de produção, do-brasil, do-pará etc. (ENRÍQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003).

Apesar de ainda ser conhecida popularmente como castanha-do-pará, comercialmente, a partir do decreto lei N°51.209, de 18 de setembro de 1961, passou a ser denominada, para efeito de comércio exterior, como castanha-do-brasil

¹ Fundamenta-se na coleta de produtos extrativos produzidos por determinada planta ou animal, sendo comum neste caso forçar a obtenção de uma produtividade imediata que levaria à sua aniquilação a médio e longo prazo. No caso em que a velocidade de extração for igual à velocidade de recuperação, o extrativismo permanecerá em equilíbrio (HOMMA, 1993).

(BRASIL, 1961). Nesta pesquisa, levou-se em consideração o padrão de definição tipo exportação (Anexo 1), por atender à universalidade do conhecimento científico.

Esta oleaginosa é encontrada numa vasta região da floresta amazônica, sendo hoje um dos itens importantes do agronegócio brasileiro e um dos principais da região Norte, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (NYBG, 2006; TONINI, 2007; IBGE, 2010).

O país é um dos maiores produtores mundiais desse fruto, com uma safra média de 35 mil toneladas e uma área plantada em torno de 325 milhões de hectares na Amazônia, sendo dividida, segundo Tonini (2007), entre os países que a norteiam, tendo o Brasil uma faixa média de 300 milhões de hectares, a Bolívia com 10 milhões e o Peru com 2,5 milhões. Atualmente, mesmo com uma área plantada com pouco mais de 3%, a Bolívia desponta como líder de mercado nesse segmento (IBGE, 2010).

1.2 ASPECTOS DE PRODUÇÃO DA CASTANHA-DO-BRASIL

A fruticultura brasileira é considerada como um dos segmentos agroindustriais mais importantes da pauta de exportação, e representa uma taxa em torno de 25% do valor do agronegócio brasileiro, sendo seu maior percentual de concentração localizado nas regiões Sudeste e Nordeste do país, onde se obtém cerca de 30 milhões de toneladas por ano, segundo dados do IBGE (2010) e do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICE, 2011).

A maior parte da fruticultura brasileira ainda é comercializada predominantemente no mercado interno, porém, a castanha-do-brasil desponta como diferencial, sendo um dos componentes importantes da pauta de exportação brasileira. Os últimos dados do IBGE (2010), nos anos de 2008 e 2009, apresentam uma produção média que oscilou em torno de 34.000 toneladas de castanha-do-brasil, sendo que grande parcela foi destinada à exportação, conforme dados mostrados na Figura 1 (VILAS, 2002; MARTINS; SILVA; SILVEIRA, 2008; IBGE, 2010; ALICE, 2011).

Figura 1 - Volume da produção x exportação brasileira de castanha-do-brasil
 Fonte: Dados coletados no IBGE (2010)

No mercado interno, o consumo per capita (kg/ano) de frutas situa-se em cerca de 60 kg. Se comparado a outros países, inclusive com os principais importadores brasileiros, apresenta um consumo considerado baixo. Em países como a Alemanha, a média de consumo oscila em torno de 112 kg e, na Espanha, a média é de 120 kg de consumo por ano, portanto, mesmo sendo um grande produtor, o Brasil, ainda não é um grande consumidor, quando comparado com esses países. A produção de frutos apresenta variação, proporcionalmente, próxima da taxa de exportação (VILAS, 2002; IBGE, 2010; ALICE, 2011).

De acordo com os valores estatísticos, apresentados pelos órgãos oficiais de pesquisa governamental, as amêndoas de castanha-do-brasil seguem aparentemente em posição contrária à relação comercial, quando comparadas à maioria dos frutos, como se pode constatar no volume de exportação de castanha-do-brasil com casca, em toneladas, mostrada na Figura 2, para diversos países consumidores desse fruto (ALICE, 2011).

Figura 2 - Volume de exportações brasileiras de castanha-do-brasil com casca
 Fonte: Dados coletados no Alice (2011).

As exportações brasileiras apresentam oscilações, com predominância de queda em seu volume. Em paralelo, constata-se um possível aumento do consumo interno, provavelmente, devido a suas aplicações nos segmentos industriais, tanto para o consumo per capita no setor alimentício, quanto para aproveitamento nos ramos farmacêuticos, dermocosméticos, cosméticos, entre outros. Como se observa na Figura 2, o Brasil exporta, cada vez mais, castanha com casca para a Bolívia, em decorrência do aperfeiçoamento das técnicas de beneficiamento e adequação às exigências da União Europeia, que tornaram esse país um dos principais exportadores da oleaginosa, para essa região e para os Estados Unidos. Assim, podem oferecer melhores preços aos extrativistas desse fruto no Brasil, provocando aumento da exportação da produção de castanha para a Bolívia (FAO, 2010; ALICE, 2011).

Os dados apresentados na Figura 3 revelam que a exportação de castanha sem casca acompanha a tendência de decréscimo daquelas com casca. Na última década, os dados estatísticos refletem um panorama de decréscimo, com maior destaque para a queda apresentada nos períodos correspondentes aos primeiros e últimos anos da primeira década do século XXI.

Figura 3 - Volume de exportações brasileiras de castanha-do-brasil com casca e sem casca
 Fonte: Dados coletados no ALICE (2011)

Essas oscilações de quedas e elevações entre as exportações, como já se destacou, podem ser resultados de fatores como: a elevação da produção de natureza extrativa de outros países, que compõem o território da Amazônia; a evolução das técnicas de beneficiamento dos países produtores, como a Bolívia e o Peru. A isso, somam-se as dificuldades de manuseio nos níveis de produção e uma série de fatores socioeconômicos e ambientais ligados às políticas públicas de distribuição de terras e do movimento de ocupação das regiões dos castanhais no Brasil.

No estado do Pará, as áreas mais produtivas concentram-se ainda na região do Tocantins, municípios de Marabá, Itupiranga, São João do Araguaia e Conceição do Araguaia, entretanto, existem áreas de produção expressiva nas regiões do baixo Amazonas e no Oeste Paraense (ENRIQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003). O resumo das etapas de produção e comercialização da castanha-do-brasil no estado do Pará é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Resumo das etapas de produção e comercialização da castanha-do-brasil no estado do Pará

Fonte: Dados obtidos por Enriquez, Silva e Cabral (2003)

O processo inicia-se com a coleta, seguida da etapa de preparo do produto e armazenamento, ainda na área de cultivo. Após a estocagem, segue-se o transporte primário até as sedes dos municípios, onde será realizado o transporte secundário, até as usinas de beneficiamento. Entretanto, em todas essas etapas existe a figura do atravessador, elemento que circula em quase todas as frentes. Este participa da maioria dos processos, desde a busca dos extratores, acúmulo e armazenagem da produção e seus sucessivos transportes até as usinas nas quais serão beneficiados (ENRIQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003).

Esses dados revelam a importância da fruticultura brasileira para a economia do país, uma vez que as taxas de exportação elevadas movimentam uma grande cadeia produtiva. Assim, geram-se divisas consideráveis para as regiões produtoras

e conseqüentemente para o país. Além disso, são gerados empregos diretos nessas localidades e indiretos por todas as etapas que abrangem o beneficiamento da matéria-prima nos grandes centros, até seu transporte e descarga nos portos de origem e de destino destes produtos.

1.2.1 Aspectos de demanda

A castanha-do-brasil manteve-se durante os anos 1990 como um ponto forte de exportações, que se concentravam quase que em sua totalidade nos Estados Unidos e na Europa, relatados como mercados estáveis, mesmo estando esse produto sujeito às variações de mercado, tanto pelas oscilações internas, quanto externas (ENRIQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003; ALICE, 2011).

As exportações de castanha com casca e sem casca destinavam-se, quase que exclusivamente, às indústrias de alimentos, na forma *in natura* ou de produtos de confeitaria em geral (ENRIQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003).

Entretanto, a castanha-do-brasil tem despertado grande interesse em pesquisas que abrangem estudos sobre seus constituintes nutricionais, funcionais, assim como suas possibilidades de aplicações industriais.

Os constituintes macro e micronutrientes dessa oleaginosa em conjunto com seus apelos funcionais, possibilitam a utilização de seus compostos bioativos como o selênio. Constata-se ainda que os níveis de ácidos graxos essenciais, aliados à sua capacidade antioxidante, são empregados na elaboração de fármacos e produtos que auxiliam a medicina preventiva e a indústria de cosméticos e dermocosméticos. Aliam-se a essas constatações os já conhecidos apelos nutricionais e funcionais dados pelas indústrias de alimentos.

Esse cenário revela a importância da produção de castanha-do-brasil para a fruticultura brasileira e para o desenvolvimento do país, além dos aspectos ambientais, econômicos e sociais. Esses frutos são caracterizados como excelentes fontes de nutrientes essenciais para o equilíbrio orgânico. Combinado com outros componentes alimentares são responsáveis pelo transporte de uma gama de vitaminas e minerais, além de apresentar alto percentual lipídico, protéico e de fibras em sua composição. Apresentam taxas variadas de compostos indispensáveis para uma boa nutrição, em virtude de suas diferentes composições em macro e micronutrientes (SANTOS, 2008; YANG, 2009).

1.3 ASPECTOS NUTRICIONAIS E FUNCIONAIS DA CASTANHA-DO-BRASIL

Diversas pesquisas têm privilegiado os principais componentes de valor nutricional e econômico diretamente relacionado a essa oleaginosa e o aproveitamento e agregação de valor aos produtos que dela podem derivar. Dentre estes, podemos citar o óleo, a farinha, o “leite”, entre outros.

A constituição das sementes da castanha-do-brasil apresenta valores predominantes em constituintes lipídicos: em geral, são maiores que a somatória de todos os demais macronutrientes. As indústrias destinam parte das amêndoas quebradas à extração lipídica, em grande parte das vezes, por processos de prensagem. Seus resíduos são utilizados na indústria de alimentos por conterem alto valor nutricional, em decorrência do alto teor protéico, fibras, conteúdo de selênio, e demais componentes da nutrição humana (SANTOS, 2008; YANG, 2009).

Em relação à composição nutricional das amêndoas de castanha-do-brasil, verificam-se seu alto conteúdo lipídico (60-70%) e protéico (15-20%), e elevado teor de metionina (aminoácido essencial deficiente em muitas proteínas de origem vegetal, especialmente nas leguminosas); além de possuir em sua composição elementos reconhecidos por sua atuação como antioxidante (KORNSTEINER; WAGNER; ELMA, 2006; VENKATASHALAM; SATHE, 2006; SANTOS, et al., 2011).

As amêndoas de castanha-do-brasil, além de sua reconhecida constituição em macronutrientes, apresentam-se como considerável fonte de importantes constituintes de ação antioxidante. Dentre estes, Fraga (2005) e Reilly (2006) destacam o elevado teor de vitamina E. Seu percentual em α , β e γ - tocoferol está diretamente relacionado aos compostos fenólicos, que vêm sendo citados como constituintes funcionais, além de carotenóides, e a presença considerável em fitosteróis totais, elemento de estrutura semelhante ao colesterol que potencializa a função imune (PHILIPS; RUGGIO; ASHRAF-KHORASSANI, 2005).

Um dos componentes residuais da etapa de extração é denominado torta, e, no caso de seus grânulos serem uniformizados, passa a se chamar farinha, matéria-prima que pode ser incorporada a diversas formas de alimentos, utilizada, por exemplo, nas indústrias de panificação e confeitaria; também é possível a elaboração do extrato hidrossolúvel de castanha-do-brasil, genericamente chamado de “leite de castanha” (SOUZA; MENEZES, 2004; SANTOS et al., 2011).

Outro destaque reconhecidamente importante é o seu alto percentual em selênio, importante antioxidante que vem sendo relacionado à redução de alguns tipos de câncer, entre outras patologias, baseado em seus efeitos preventivos nos processos metabólicos degenerativos dos organismos (CHUNHIENG, 2004; SEIFRIED et al., 2007).

Uma única amêndoa pode fornecer até 120 µg de selênio, dependendo de seu peso médio. Essa quantidade é superior às necessidades diárias recomendadas deste mineral para homens e mulheres, que ficam em torno de 75 µg e 55 µg por dia, respectivamente (FAO, 2002; MOODLEY; KINDNESS; JONNALAGADDA, 2007; NETO et al., 2009; YANG, 2009).

A Tabela 1 mostra os principais componentes nutricionais em macronutrientes da castanha-do-brasil.

Tabela 1 - Composição nutricional da amêndoa *in natura* de castanha-do-brasil, resultados em 100 g de amostra integral.

Valor calórico (kcal)	Lipídios (g)	Proteínas (g)	Carboidratos (g)	Fibra Total (g)	Autores
666	65,90	14,40	11	2,10	Almeida (1963)
-	66,80	13,60	10,3	-	Andrade et al. (1999)
676,56	67,30	14,29	3,42	8,02	Souza e Menezes (2004)
-	66,70	19,93	0,69	-	Venkatashalam; Sathe (2006)
-	66,80	13,60	10,30	-	Moodley, Kindness, Jonnalagadda (2007)
695,73	65,33	18,22	8,72	4,85	Santos (2008)
680,20	61	15,60	17,12	7,79	Neto et al (2009)

- Não determinado
Base seca

Ao analisar os dados expostos na Tabela 1, é possível constatar o elevado valor calórico dessa oleaginosa nas diversas pesquisas apresentadas, pelos respectivos autores, com valores próximos a 700 kcal, derivados basicamente da alta concentração lipídica dessa amêndoa, em torno de 65 gramas por 100 gramas de amostra.

O problema da má nutrição ou desnutrição humana ainda é uma realidade em muitas regiões do Brasil e de outros países. A carência protéica é um dos fatores

primordiais para agravar as consequências desse quadro. As principais fontes protéicas de origem vegetal provêm das leguminosas e oleaginosas, e, nesse contexto, a castanha-do-brasil se destaca dentre as frutas, por ser uma das maiores fontes de proteínas. Sua constituição em aminoácidos ricos em enxofre, como a metionina e a cisteína, com teores médios de 18 e 8%, respectivamente, a tornam um fruto diferenciado e de alto valor protéico-nutricional (MOODLEY; KINDNESS; JONNALAGADDA, 2007; SANTOS, 2008; NETO et al., 2009).

As proteínas da castanha-do-brasil têm sido cada vez mais estudadas, por sua relação com outro elemento de extrema importância para a saúde, como por exemplo, o selênio, um micromineral relacionado ao aminoácido metionina, formando a seleniometionina considerada por Kannamkumarath, Wrobel, Wuilloud (2005) a sua forma biodisponível. Nas pesquisas de Chunhieng et al. (2008), esta forma também foi relacionada às famílias que compõem essas proteínas, sendo divididas primordialmente em: Albumina, globulina e glutelinas, sendo a primeira a de maior relação quantitativa com o selênio, na forma de seleniometionina e seleniocisteína (CHUNHIENG et al., 2008).

Os níveis protéicos desse fruto, após a extração de grande parte de seu conteúdo em óleo, têm se tornado um grande atrativo para indústrias de alimentos. O estudo de suas propriedades funcionais tem sido reportado por Ramos e Bora (2004, 2005) e Santos (2008), demonstrando que as propriedades de solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo, formação e estabilidade de espuma e capacidade emulsificante são características de grande aplicação nas indústrias de alimentos. Além disso, essas pesquisas demonstram que os níveis de solubilidade da farinha desengordurada são maiores com pH em torno de 4, sendo aplicáveis nas indústrias de bebidas; já a capacidade de absorção de água e óleo é útil na formulação de massas em geral. Todas essas propriedades podem ser plenamente exploradas nos vários segmentos das indústrias alimentícias.

Muitas pesquisas têm abordado a introdução de fontes de fibras como fator coadjuvante na prevenção de patologias do sistema circulatório e digestivo. E, nesse aspecto, as amêndoas de castanha-do-brasil apresentam apreciável percentual em fibras, variável nas diferentes pesquisas e métodos de quantificação.

Nas pesquisas de Santos (2008), o teor em fibras foi avaliado nas amêndoas e na farinha desengordurada, em que se mostrou que a redução do teor lipídico é

um fator diretamente proporcional à elevação do teor de fibras, ou a interferência dos altos níveis lipídicos na quantificação real do valor em fibras. Também foi relatada a presença de maior concentração de fibras insolúveis, em relação às solúveis, avaliada pelo método enzimático-gravimétrico (AOAC, 1996), simulando os processos digestivos, a partir de ataques enzimáticos.

O avanço nos estudos dos componentes nutricionais e funcionais das amêndoas de castanha-do-brasil tem se aprimorado, como se evidencia nas pesquisas dos diversos autores, conforme verificado na Tabela 1; as diferenças podem ser resultados das formas de análises, técnicas e metodologias empregadas, evolução dos equipamentos e introdução de novos conceitos e conhecimentos aplicáveis à busca de novos compostos e elementos pertinentes as pesquisas com estes frutos.

Pautado nesses avanços tecnológicos, é possível aprofundar cada vez mais o conhecimento da complexidade dos constituintes desses frutos, colocando em evidência sua funcionalidade. De fato, pode-se revelar por meio de estudos de sua constituição, a presença de componentes que possuem funções diferenciadas da maioria dos frutos, e por vezes com percentuais elevados, que podem ser considerados funcionais. É possível classificar a castanha-do-brasil nesta categoria, ao se reportar à definição aplicada pela legislação brasileira, por meio da Portaria nº 398, de 30 de abril de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a saber: alimentos funcionais são aqueles considerados alimentos ou ingredientes que, além das funções nutricionais básicas, quando consumidos como parte de uma dieta usual, produzem efeitos metabólicos e/ou fisiológicos benéficos à saúde, sem supervisão médica (BRASIL, 1999).

Os efeitos benéficos do consumo regular das amêndoas de castanha-do-brasil para a saúde são sugeridos por sua constituição em macro e micronutrientes, com grande destaque para o selênio, agregado ao alto nível de proteína rica em aminoácidos sulfurados, que têm grande afinidade com o selênio, formando um complexo de alta biodisponibilidade, o que favorece sua atuação funcional. Sua composição em ácidos graxos essenciais, com ênfase aos ômega (ω -6 e ω -9), seus níveis de tocoferol, fitosterol, compostos fenólicos, dentre outros fatores, têm sido reportados como potencialmente benéficos à manutenção da saúde (FDA, 2008; YANG, 2009).

Dentre os compostos de maior reconhecimento funcional, destaca-se o selênio, considerado um dos mais importantes antioxidantes, capaz de atuar sobre as alterações fisiológicas e metabólicas, no retardo ou prevenção dos processos naturais de oxidação orgânica. O selênio é um micromineral essencial, que, em conjunto com a vitamina E, figura entre os mais importantes antioxidantes orgânicos. Entretanto, ele não é um antioxidante “puro”, mas sim um componente das enzimas antioxidantes, as selenoenzimas, como a glutathione peroxidase, selenoproteína P. e a tioredoxina redutase (BROOKS et al., 2001; CALVO et al., 2002; PATRICK, 2004).

A composição protéica elevada desse fruto auxilia diretamente na atuação sinérgica do selênio como composto considerado funcional. Sua junção com o perfil de aminoácidos sulfurados como a metionina e a cisteína favorece a ação antioxidante. Nas formas primárias de seleniometionina e seleniocisteína, esses aminoácidos também são capazes de se unir a outros minerais. Segundo Moodley, Kindness, Jonnalagadda (2007), a presença de elementos minerais essenciais na castanha-do-brasil segue quantitativamente a seguinte ordem $Mg > Ca > Fe > Cu > Cr > As > Se$. Entretanto, esses níveis são muito variáveis e alteram-se por diversos fatores intrínsecos e extrínsecos do próprio fruto.

A atuação orgânica do selênio na manutenção da normalidade funcional do sistema imune e manutenção da glândula tireoide é reportada como fator importante na ação anti-carcinogênese nos mecanismos de quimioprevenção. Além dos processos patológicos preexistentes, em geral expressos no desencadeamento de diversos tipos de câncer como os de próstata, de mama, entre outros, pode atuar na redução dos níveis de colesterol, Alzheimer, dentre outras afecções crônico-degenerativas. Estas funções têm sido atribuídas à sua atuação antioxidante, sobre a proliferação celular o que induz o processo da apoptose². Todas essas etapas podem facilitar a reestruturação do DNA pela ativação da proteína p53, componentes da selenioenzimas (JIANG et al. 2001; SEO; KELLEY; SMITH, 2002; VENKATESWARAN; FLESHNER; KLOTZ, 2004; YANG, 2009).

O óleo extraído das amêndoas apresenta elevado valor nutricional e funcional, seu perfil de ácidos graxos é composto por monoglicerídeos, diglicerídeos

² Conhecida como “morte celular programada”. Entretanto, a definição correta é “morte celular não seguida de autólise”, é um tipo de “auto-destruição celular” que ocorre de forma ordenada e demanda energia para a sua execução (diferente da necrose). Está relacionada com a manutenção da homeostase e com a regulação fisiológica do tamanho dos tecidos, mas pode também ser causada por estímulo patológico, como, por exemplo, a lesão do DNA celular.

e poliglicerídeos em menor concentração. A grande relevância situa-se nos ácidos graxos insaturados, principalmente, os ácidos linoléico e oleico (VENKATACHALAM; SATHE, 2006; YANG, 2009). Métodos alternativos têm sido estudados como forma de se obter esse óleo, entre os quais, pode-se citar as extrações por prensagens mecânicas e hidráulicas, as extrações sólido-líquido via reagentes, além das extrações com fluidos em estado supercrítico.

O perfil de ácidos graxos insaturados, incluindo os monoinsaturados (MUFA) e os polinsaturados (PUFA) correspondem em média a 75% do total de ácidos graxos. O restante são ácidos graxos saturados (SFA), com prevalência para os ácidos palmítico e esteárico. São fontes consideráveis de ômega 6 e 9, com taxas importantes de ômega-3, ácidos linolênico. A composição em ácidos graxos é muito variável nas amêndoas de diferentes espécies. A Tabela 2 apresenta a composição em percentuais de ácidos graxos em diferentes oleaginosas (YANG, 2009; USDA, 2009).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos (%) dos óleos extraídos de 10 tipos de amêndoas comestíveis comparadas com a castanha-do-brasil

Amostras	Ácidos graxos											
	14:0	16:0	16:1	17:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1
Amêndoa	0,06	6,85	0,63	ND	1,29	69,24	21,52	0,16	0,16	ND	0,05	ND
Castanha-do-brasil	0,06	13,5	0,33	0,22	11,77	29,09	42,80	0,20	0,54	0,21	0,12	0,34
Caju	0,07	9,93	0,36	0,14	8,70	57,24	20,80	0,23	0,97	0,25	0,39	0,28
Avelã	0,13	5,82	0,29	ND	2,74	79,30	10,39	0,46	0,16	ND	ND	ND
Macadâmia	0,95	8,37	17,28	ND	3,17	65,15	2,31	0,06	2,28	ND	0,2	ND
Amendoim	0,03	11,0	0,15	ND	2,66	38,41	44,6	0,58	1,57	ND	0,1	ND
Nogueira	ND	4,28	0,09	0,10	1,80	40,63	50,31	0,65	Tr	1,21	0,16	0,25
Pinho	ND	6,87	0,14	0,10	4,48	39,55	45,41	0,63	1,04	1,06	0,33	0,40
Pistache	0,09	7,42	0,70	ND	0,86	58,19	30,27	0,44	0,59	0,60	0,34	0,57
Noz	0,13	6,70	0,23	ND	2,27	21,0	57,46	11,58	0,08	ND	0,07	ND

Fonte: Yang (2009).

ND- Não determinado/Tr- Traço

Observa-se na Tabela 2, que as amostras citadas apresentam-se como fontes consideráveis de ácidos graxos insaturados, com maior destaque para os monoinsaturados e polinsaturados, que juntos perfazem a maior parte de suas respectivas composições.

A castanha-do-brasil, em comparação com as demais oleaginosas, mostra um valor em torno de 25% de ácidos graxos saturados e 75% de insaturados, com maior prevalência de ácidos graxos polinsaturados, com valores menores apenas que as oleaginosas como noqueira, noz, pinho e amendoim. Assim, todas demonstram sua importância pelo alto conteúdo em ácidos graxos ômega-6 e ômega-9, com conteúdo considerável de ômega-3, sendo que a noz se destaca pela presença maior desse ácido graxo em sua composição.

Nas amêndoas de castanha-do-brasil, o perfil de ácidos graxos saturados tem sua prevalência em ácidos palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), com maior valor entre todas as oleaginosas analisadas (USDA, 2009; YANG, 2009).

1.4 CONSIDERAÇÕES

Diante dos dados expostos, a qualidade nutricional e a presença de constituinte de capacidade funcional da castanha-do-brasil, relatadas nas diversas pesquisas, confirmam a riqueza desta oleaginosa amazônica e as inúmeras possibilidades de pesquisas que dela podem derivar, seja no seu conteúdo em valor calórico, como em enriquecimentos nutricionais, seja na aplicação de modo mais específico pautado sobre compostos isolados, como o seu perfil lipídico (óleo), pós-extração (torta desengordurada), isolamento e ou concentração protéica, estudos de seus constituintes de alegação e ação funcional, como o selênio e os fitosteróis, que ora vem sendo pesquisados nos mais diversos setores industriais.

Desta forma, constata-se que as amêndoas de castanha-do-brasil apresentam um alto potencial como objeto de estudo de seu produto e subproduto, mantendo-se como uma rica fonte de subsídios de pesquisas dentre as oleaginosas amazônicas.

REFERÊNCIAS

- ALICEWEB - Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 08 jun. 2010.
- ALMEIDA, C. P. Castanha do Pará - sua exportação e importância na economia Amazônica. **Estudos Brasileiros**, Rio de Janeiro: Serviço de Informação Agrícola, n. 19, p. 34, 1963.
- ANDRADE, E.H.A.; MAIA, J.G.S.; STREICH, R.; MARX, F. Seed Composition of Amazonian Lecythidaceae Species: Part 3 in the Series "Studies of Edible Amazonian Plants". **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, p. 37-51, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação - apresentação. Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16. ed., Virginia, 1996.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 398, de 30 de abril de 1999. Regulamento Técnico referente a Informação sobre Alimentos Funcionais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 de abril de 1999.
- BROOKS, J. D. et al. Plasma selenium level before diagnosis and the risk of prostate cancer development. **The Journal of Urology**, v.166, p. 2034-2038, 2001.
- CALVO, A. et al. Alterations in gene expression profiles during prostate cancer progression: functional correlations to tumorigenicity and down-regulation of selenoprotein-P in mouse and human tumors. **Cancer Research**, v. 62, n. 5, p. 325-5335, 2002.
- CHUNHIENG, T. et al. Study of selenium in the protein fractions of the Brazil nut, *Bertholletia excelsa*. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, n. 52, p. 4318-4322, 2004.
- CHUNHIENG, T. et al. Detailed study of Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal Brazil Chemistry Society**, v. 19, n. 7, p. 1374-1380, 2008.
- COSLOVSKY, S. V. **Determinantes de sucesso na indústria da castanha** – como a Bolívia desenvolveu uma indústria competitiva enquanto o Brasil ficou para trás. Rio de Janeiro: Ebape, 2005. 21p.
- ENRÍQUEZ, G.; SILVA, M. A.; CABRAL, E. **Biodiversidade da Amazônia**: usos e potencialidades dos mais importantes produtos naturais do Pará. Belém: NUMA/UFGPA, 2003.
- FRAGA, C. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, p. 235-244, 2005.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Statistics**. Disponível em: www.fao.org. Acesso em: 20 nov. 2010.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Qualified claims about cardiovascular disease risk: nuts & heart disease**. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/wdms/qhc-sum.html#nuts>. Acesso em: 13 nov. 2008.

HOMMA, A. K. O. **Extrativismo vegetal na Amazônia: limites e oportunidades**. Brasília: EMBRAPA - SPI, Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental, 1993. 201p.

JIANG, C., WANG, Z., GANTHER, H., LU, J. Caspases as key executors of methyl selenium-induced apoptosis (anoikis) of DU-145 prostate cancer cells. **Cancer Research**, n. 61, p. 3062-3070, 2001.

KANAMKUMARATH, S. S.; WROBEL, K.; WUILLOUD, R. G. Studying the distribution pattern of selenium in nut proteins with information obtained from SEC-UV-ICP-MS and CE-IPC-MS. **Talanta**, Amsterdã, v. 66, p. 153-59, 2005.

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

LIMA, A. C. **Estudo para a agregação de valor aos produtos de caju: elaboração de formulações de fruta e castanha em barras**. 2004. 173f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

MARTINS, L.; SILVA, Z. P. G.; SILVEIRA, B. C. Produção e comercialização da castanha do brasil (*bertholletia excelsa*, h.b.k) no estado do acre- brasil, 1998-2006. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 46. Rio Branco: UFAC, **Anais...** Rio Branco: UFAC, 2008.

MATSUURA, F. C. A. U. **Estudo do albedo de maracujá e de seu aproveitamento em barra de cereais**. 2005, 157f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MOODLEY, R.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. B. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and walnut) consumed in Southern Africa. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 42, n. 5, p. 585-591, 2007.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia**, João Pessoa, v. 03, n. 01, p. 33-42, 2009.

NEW YORK BOTANICAL GARDEN. **The Brazil nut Industry** - past, present and the future. Disponível em: <http://www.nybg.org/bsci/braznut/>. Acesso em: 13 out. 2009.

PATRICK, L. Selenium biochemistry and cancer; a review of the literature. **Alternative Medicine Review**, v.9, p. 239-258, 2004.

PHILIPS, K.; RUGGIO, D. M.; ASHRAF-KHORASSANI, M. Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 24, p. 9436-9445, 2005.

RAMOS, C. M. P.; BORA, P. S. Functional characterization of acetylated Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H. B. K) kernel globulin. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 134-138, 2004.

RAMOS, C. M. P.; BORA, P. S. Functionality of succinylated Brazil nut (*Bertholletia excelsa* HBK) Kernel globulin. **Plant food for human nutrition**, n. 60, p. 1-6, 2005.

REILLY, C. **Selenium in food and health**. Springer: United States of America, 2. ed. p.158-172, 2006.

SANTOS, V. S. **Desenvolvimento de barras de alto teor protéico a partir da castanha-do-Brasil**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SEO, Y. R.; KELLEY, M. R.; SMITH, M. L. Selenomethionine regulation of p53 by a ref1-dependent redox mechanism. **The Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 99, 14548-14553, 2002.

SEIFRIED, H. E. et al. A. A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 18, n. 9, p. 567-579, 2007.

SOUZA, M. L.; MENEZES, H. C. Processamento de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 01, 2004.

TONINI, H. **Castanheira-do-brasil**: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação. Boa Vista: EMBRAPA Roraima, 2007. p. 3.

U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Nutrient Database for Standard Reference**. Agricultural Research Service, 2009. Disponível em: <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>. Acesso em: 28 dez. 2009.

VENKATACHALAM, M.; SATHE, S. K. Chemical composition of selected edible nut seeds. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4705-4714, 2006.

VENKATESWARAN, V., FLESHNER, N. E.; KLOTZ, L. H. Synergistic effect of vitamin E and selenium in human prostate cancer cell lines. **Prostate Cancer and Prostatic Diseases**, v. 7, n. 7, p. 54-56, 2004.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p.1573-1580, 2009.

ANEXO 1

PADRONIZAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO INTERNA DA CASTANHA-DO-BRASIL (BRASIL, 1976)

Especificações para padronização, classificação e comercialização interna da Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.), aprovadas pela portaria Ministerial nº 846, de 08 de novembro de 1976, em observância ao disposto no artigo 39, Ministério da Agricultura, item VIII, do Decreto-Lei nº 200, de 25 de fevereiro de 1967, e com vistas ao que prescreve o art. 1º do Decreto nº 69.502, de 05 de novembro de 1971.

DA PADRONIZAÇÃO

Art. 1º. A castanha do Brasil, conhecida no mercado internacional como *Brazil nuts* ou *noix du Brésil*, semente do castanheiro (*Bertholletia excelsa* H.B.K.), da família das Lecythidáceas, será classificada em grupos, subgrupos, classes e tipos, segundo sua forma de apresentação, preparo ou manipulação, tamanho e qualidade.

DOS GRUPOS E SUBGRUPOS

Art. 2º. A castanha do Brasil, segundo sua forma de apresentação, será ordenada em 2 (dois) grupos, assim denominados:

I . Castanha em casca: É o produto que se apresenta no estado que foi colhido, extraído ou ouriço, limpo e seco naturalmente ou por processo de desidratação adequada.

II . Castanha descascada ou beneficiada: É o produto limpo, seco e são, que por processos tecnológicos adequados, teve retirada sua casca.

Art. 3º. A castanha em casca, segundo o seu preparo ou processo de manipulação, será classificada em 3 (três) subgrupos:

I . Natural: É o produto in natura, sem ter sido submetido a qualquer processo de desidratação artificial, apenas limpo e seco naturalmente.

II . Desidratado: É o produto que foi submetido simplesmente ao processo artificial de desidratação, teve o seu teor de umidade compreendido entre 11% (onze por cento) e 15% (quinze por cento), no máximo.

III . Desidratado polido: É o produto que, depois de desidratado, foi submetido ao processo de polimento, objetivando melhoria de sua apresentação e conservação.

Art. 4º. A castanha descascada ou beneficiada, segundo seu preparo ou processo de manipulação, será classificada em 2 (dois) subgrupos:

I . Amêndoa com película: É o produto que se apresenta total ou parcialmente revestido de película.

II . Amêndoa sem película: (brancheada): É o produto que, após ter sido submetido a processo químico, se apresenta totalmente desprovido de película.

DAS CLASSES

Art. 5º. A castanha em casca, quando in natura, do subgrupo Natural, será classificada segundo o seu tamanho, caracterizado pelo número de unidade/castanha por 453 gramas, em 6 (seis) classes:

I . Extra grande (extra-large): É o produto que contiver menos de 36 unidades/castanha por 453 gramas.

II . Grande (large): É o produto que contiver de 36 a 40 unidades/castanha por 453 gramas.

III . Semigrande (weak-large): É o produto que contiver de 41 a 45 unidades/castanha por 453 gramas.

IV . Extra média (extra-medium): É o produto que contiver de 46 a 50 unidades/castanha por 453 gramas.

V . Média (medium): É o produto que contiver de 51 a 58 unidades/castanha por 453 gramas.

VI . Pequena (small): É o produto que contiver acima de 58 unidades/castanha por 453 gramas.

Art. 6º. A castanha em casca dos subgrupos Desidratado e Desidratado Polido será classificada, segundo seu tamanho, caracterizado na forma do artigo anterior, em 6 (seis) classes:

I . Extra grande (extra-large): É o produto que contiver menos de 46 unidades/castanha por 453 gramas.

II . Grande (large): É o produto que contiver de 46 a 50 unidades/castanha por 453 gramas.

III . Semigrande (weak-large): É o produto que contiver de 51 a 55 unidades/castanha por 453 gramas.

IV . Extra média (extra-medium) É o produto que contiver de 56 a 62 unidades/castanha por 453 gramas.

V . Média (medium): É o produto que contiver de 57 a 68 unidades/castanha por 453 gramas.

VI . Pequena (small): É o produto que contiver acima de 68 unidades/castanha por 453 gramas.

Art. 7º. A castanha descascada ou beneficiada dos Subgrupos Amêndoa com Película e Amêndoa sem Película (Brancheada) será classificada segundo seu tamanho, caracterizado na forma do disposto no artigo 5º, e, simultaneamente, de acordo com a natureza em que for o produto enquadrado (inteira, ferida ou quebrada), em 8 (oito) classes:

I . Miudinha (tiny): É o produto que contiver acima de 180 unidades/amêndoa por 453 gramas.

II . Miúda (midget): É o produto que contiver de 160 a 180 unidades/amêndoa por 453 gramas.

III . Pequena (small): É o produto que contiver de 140 a 159 unidades/amêndoa por 453 gramas.

IV . Média (medium): É o produto que contiver de 115 a 139 unidades/amêndoa por 453 gramas.

V . Extra média (extra-medium): É o produto que contiver de 102 a 114 unidades/amêndoa por 450 gramas.

VI . Grande (large): É o produto que contiver menos de 102 unidades/amêndoa por 453 gramas.

VII . Ferida (chipped): É o produto que se apresente com as amêndoas lascadas e/ou mutiladas por escoriações, oriundas de agente físico.

VIII . Quebrada (broken): É o produto que apresenta com as amêndoas fragmentadas, partidas e/ou quebradas.

DOS TIPOS

Art. 8º. A castanha em casca será classificada, segundo a qualidade, respeitado o subgrupo e a classe a que pertencer, em um único tipo; constituído de castanhas perfeitamente desenvolvidas, de cor natural; de tamanho e uniformidade correspondentes à classe a que forem enquadradas; limpas; secas, em boas condições de sanidade e isentas de matérias estranhas.

Tolerância: Máximo de 10% (dez por cento) de castanhas danificadas e/ou defeituosas, e 2% (dois por cento) de impurezas próprias do produto para a castanha natural; sendo, quando desidratada e desidratada polida, de 7% (sete por cento) e 1% (um por cento), no máximo, respectivamente.

Art. 9º. A castanha descascada ou beneficiada será classificada, segundo a qualidade, respeitado o subgrupo e a classe a que pertencer, em um único tipo: constituído de amêndoas de cor natural; de tamanho e uniformidade correspondentes à classe a que forem enquadradas, em boas condições de sanidade; livre de amêndoas rancificadas, e isentas de matérias estranhas.

Tolerância: Máximo de 1% (um por cento) de impurezas próprias do produto.

Parágrafo único - As amêndoas das classes VII (ferida) e VIII (quebrada) serão respectivamente classificadas, segundo a qualidade, respeitado o subgrupo a que pertencer, em um único tipo: constituído de amêndoas, correspondentes à classe a que forem enquadradas, de cor natural, em boas condições de sanidade, livre de amêndoas rancificadas e isentas de matérias estranhas.

Tolerância: Máximo de 2% (dois por cento) de impurezas próprias de produto, inclusive resíduo e/ou pó.

ABAIXO DO PADRÃO

Art. 10. A castanha de qualquer grupo, respeitados os respectivos subgrupos e as respectivas classes, que pelos seus atributos não se enquadrar no tipo descrito, será considerada abaixo do padrão, desde que se apresente em bom estado de conservação. § 1º. A castanha assim classificada poderá, conforme o caso, ser rebeneficiada ou submetida à secagem, para efeito de se enquadrar no tipo descrito, observando os artigos 8º, 9º e 10.

§ 2º. É permitido, quando no ato da inspeção e de rebeneficiamento ou secagem do produto, a recomposição (loteamento) e o desdobramento dos lotes.

§ 3º. Deverão constar, obrigatoriamente, no Certificado de Classificação, os motivos que deram lugar à denominação abaixo do padrão.

DESCCLASSIFICAÇÃO

Art. 11. Será desclassificada a castanha de qualquer grupo que apresente:

a). Mau estado de conservação;

- b). Aspecto generalizado de mofo e/ou fermentação;
- c). Odor estranho de qualquer natureza, impróprio ao produto, prejudicial à sua utilização normal;
- d). Presença de insetos vivos.

Parágrafo único - Serão declarados, obrigatoriamente, no Certificado de Classificação, os motivos que deram lugar à desclassificação.

Art. 12. Toda a castanha em que for verificada a presença de insetos vivos só poderá ser comercializada depois de expurgada, medida esta prescrita pela autoridade fitossanitária competente, que expedirá o respectivo Certificado, respeitada a legislação vigente.

DA AFLATOXINA

Art. 13. Quando exigido em cláusula contratual, a castanha, de qualquer grupo, só poderá ser comercializada internamente, mediante apresentação do certificado de isenção de aflatoxina.

Parágrafo único - Será considerado isento de aflatoxina o produto que presença dessa toxina até um limite máximo de 50 p.p.b. (cinquenta partes por bilhão).

DA AMOSTRAGEM

Art. 14. A retirada ou extração de amostra será procedida do seguinte modo: a). Nos lotes de castanha em casca natural, quando a granel, far-se-á extração de amostra do alto, do meio e das laterais do lote ou tulha, em quantidade que represente a totalidade de castanha a ser classificada, nunca inferior a 10 (dez) quilogramas por tonelada do produto.

b). Nos lotes de castanha em casca natural ou desidratada, quando ensacada, far-se-á extração de amostra ao acaso, em quantidade mínima correspondente a 10% (dez por cento) do total do lote a ser classificado.

c). Nos lotes de castanha descascada ou beneficiada (amêndoa) encaixotada, far-se-á extração de amostras, obedecendo ao seguinte critério:

Lote de até 5 (cinco) caixas: amostra média de 1 (uma) unidade (caixa);

Lote de 6 (seis) a 100 (cem) caixas: 10% (dez por cento) do lote, com um mínimo de 5 (cinco) unidades (caixa);

Lote acima de 100 (cem) caixas: 5% (cinco por cento) do lote, com um mínimo de 10 (dez) unidades (caixa).

DA ANÁLISE

Art. 15. As amostras extraídas segundo os processos descritos no artigo anterior, serão homogeneizadas, divididas em 3 (três) ou mais exemplares, com o peso mínimo de 500 (quinhentos) gramas cada, as quais serão acondicionadas em saquinhos de papel, plástico ou similar, devidamente identificadas, sendo 2 (duas) destinadas, obrigatoriamente, ao órgão classificador.

Parágrafo único - Para fins de fiscalização, a extração de amostra e sua embalagem serão idênticas ao estabelecido nos artigos 14 e 15.

DA EMBALAGEM E MARCAÇÃO

Art. 16. A castanha em casca, quando não embarcada a granel, e a castanha descascada ou beneficiada (amêndoa) deverão ser acondicionadas em embalagens apropriadas e em lotes uniformes.

§ 1º - No caso específico de castanha descascada ou beneficiada (amêndoa), seu acondicionamento deverá simultaneamente ser feito mediante injeção de gás inerte na respectiva embalagem, objetivando preservar a conservação do produto.

§ 2º - As embalagens avariadas durante o transporte deverão ser substituídas ou reparadas com material idêntico.

§ 3º - A embalagem de castanha será obrigatoriamente marcada de acordo com a legislação específica em vigor.

§ 4º - A marcação de embalagem será procedida mediante o emprego de tintas que não afetem sua qualidade.

DO ARMAZENAMENTO E MEIOS DE TRANSPORTE

Art. 17. O depósito para armazenamento da castanha e os meios para seu transporte devem oferecer plena segurança e condições técnicas imprescindíveis à sua perfeita conservação, respeitadas as exigências da legislação específica vigente.

DA FRAUDE

Art. 18. Considera-se fraude toda alteração dolosa de qualquer natureza praticada não só na classificação e no acondicionamento, como também nos documentos da qualidade da castanha, conforme legislação vigente.

NORMAS GERAIS

Art. 19. As normas e termos adotados nas presentes especificações assim como as características relacionadas com a qualidade da castanha deverão ser observadas e interpretadas do seguinte modo, e de acordo com o apêndice incluso:

Castanha defeituosa: Castanha em casca, amêndoas e fragmentos de amêndoas que se apresentem carunchados, mofados, rancificados.

Coloração: Cor uniforme e característica do produto.

Corte: Operação que compreende na abertura da castanha em casca, para exame do estado em que se encontra sua amêndoa.

Danificada: Castanha em casca, amêndoas e pedaços de amêndoas que se apresentem com danos causados por agentes biológicos (carunchos, roedores, insetos e outros).

Impurezas: Detritos do próprio produto, tais como haste, pó e casca.

Matérias estranhas: Detritos de qualquer natureza, estranhos ao produto tais como: areia, fragmentos de madeira, pedra, torrões, sementes estranhas, sujidades, restos de insetos.

Mofada: Castanha em casca, amêndoa e fragmentos de amêndoa, que apresentem, a olho nu, filamentos de fungos.

Odor estranho: Aroma não peculiar ao produto.

Quebrado: Pedaço ou fragmento de amêndoa, qualquer que seja o seu tamanho.

Rancificada: Amêndoa que apresenta cor anormal, odor e sabor desagradáveis, devido às características físico-químicas do óleo terem se alterado por processo oxidativo.

Teor de umidade: Percentual de água contida na castanha ou na amêndoa, determinado através de processos reconhecidos oficialmente.

DISPOSIÇÕES GERAIS

Art. 20. O Certificado de Classificação será válido pelo prazo de 90 (noventa) dias para a castanha em casca natural, e de 150 (cento e cinquenta) dias para a

castanha em casca desidratada, e descascada ou beneficiada (amêndoa), contados, respectivamente, da data de sua emissão.

Parágrafo único - Deverão constar do Certificado de que trata o presente artigo a indicação do grupo, subgrupo, classe, tipo e ano da safra a que pertencer o produto, sendo que no caso de mistura de castanha de safras colhidas em anos diferentes prevalecerá a anotação da mais antiga.

Art. 21. As determinações físico-químicas serão aquelas obtidas em laboratórios devidamente credenciados.

Art. 22. Os métodos de análises para a determinação dos teores de umidade e aflatoxina serão os de validade reconhecidos no mercado, tanto interno como externo.

Art. 23. Os casos omissos serão resolvidos pelo órgão técnico competente do Ministério da Agricultura.

CAPÍTULO 2

2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DA CASTANHA-DO-BRASIL

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar as características microbiológicas, físico-químicas e de macro e microminerais, com vistas à avaliação do potencial nutricional das amêndoas de castanha-do-brasil. As análises foram realizadas seguindo as recomendações e métodos e padrões oficiais. Os resultados das análises microbiológicas e de micotoxinas demonstraram uma matéria-prima de boa qualidade e sanidade microbiológica que a tornaram apta para consumo humano. Nos aspectos físico-químicos, as amêndoas demonstraram, entre seus constituintes mais relevantes, um elevado valor energético total (VET), com uma média de 710,60 kcal/100 g. Seu valor protéico com média de 18,58 g/100 g e seu conteúdo lipídico em torno de 67,32%, principal responsável pelo alto valor energético desse fruto. Os resultados dos principais micronutrientes apresentam média de 11,48 µg/g de selênio, próximo às recomendações diárias para homens e mulheres. Outros minerais com presença considerável são o magnésio com média de 325 mg/100 g, o fósforo com teor médio de 610 mg/100 g, o cobre e o zinco com médias de 1,40 mg/100 g e 3,50 mg/100 g, respectivamente. Esses dados demonstram a importância nutricional e funcional dessa oleaginosa, assim como sua potencialidade de aplicação e agregação de valor nas indústrias e em vários segmentos comerciais.

Palavras-chave: Castanha-do-brasil. Características Microbiológicas. Físico-Química. Macro e microminerais.

CHAPTER 2

2. PHYSICAL, PHYSICOCHEMICAL, AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERIZATION OF BRAZIL NUT

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the microbiological, physicochemical, and macro- and micro- characteristics to assess the nutritional potential of Brazil nut. Analyses were performed following official recommendations, methods, standards and guidelines. The results of mycotoxin and microbiological analyses showed a raw material of good quality and microbiological sanity and therefore fit for human consumption. With regard to physicochemical parameters, Brazil nut demonstrated, among its most important constituents, a high total energetic value (VET) with an average of 710.60 kcal/100 g. Its protein content had an average of 18.58 g/100 g and its lipid content was around 67.32%, the main responsible for its high energetic value. The results of the major micronutrients showed an average of 11.48 mg/g of selenium, value close to the daily recommendations for men and women. Other minerals present in large amount are magnesium with an average of 325 mg/100 g, phosphorus with an average content of 610 mg/100 g, and copper and zinc with averages of 1.40 mg/100 g and 3.50 mg/100 g, respectively. These data demonstrate the nutritional and functional importance of this oilseed as well as its potential application and added value in various industries and business segments.

Keywords: Brazil nut. Microbiological characteristics. physical chemistry. Macro and micro minerals.

2.1 INTRODUÇÃO

A principal forma de colheita da castanha-do-brasil é extrativista, sendo seu transporte e beneficiamento um dos maiores entraves para sua comercialização, pois o solo de terra úmida, o índice pluviométrico e seu envoltório amadeirado (ouriço) oferecem subsídios para o crescimento de microorganismos contaminantes, como os coliformes a 45 °C e salmonelas *SP*, sendo estes os microorganismos mais relevantes definidos pela legislação brasileira como contaminantes para essas amêndoas (BRASIL, 2001; YANG, 2009).

O comércio dessa oleaginosa também tem sido afetado pela afinidade que os fungos do gênero *Aspergillus* apresentam por essa amêndoa, sendo um dos fatores que dificultam o desenvolvimento pleno de sua exportação, uma vez que a região Amazônica apresenta condições propícias para o crescimento desses fungos, com temperaturas variando entre 25 e 30 °C e umidade relativa média entre 97% e 99%. Estas condições são consideradas por Arrus et al. (2005) os pontos críticos para o desenvolvimento desses microrganismos.

Esses fungos produzem as aflatoxinas, que são metabólitos secundários elaborados, sobretudo, por *Aspergillus flavus* e *Aspergillus parasiticus*. A ingestão de aflatoxinas pode levar ao surgimento de patologias que variam consideravelmente, dependendo da dose, do estado nutricional, da idade e do gênero. Na atualidade, 17 compostos são conhecidos, mas os principais tipos de maior interesse médico são identificados por siglas como AFB1, AFB2, AFG1 e AFG2. As aflatoxina seguidas do número 1 são as consideradas de maior poder toxigênico (JAY, 2005; HEDAYATI et al., 2007; TEIXEIRA, 2008).

Outros fatores de extrema importância para a ampliação da comercialização está relacionada as suas propriedades físico-químicas, com maior relevância para sua porção lipídica média em torno de 60 a 70%, sua riqueza em ácidos graxos da série ômega 6 e 9, despertando um grande interesse das indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, dentre outros setores (RODRIGUES et al., 2005a; RODRIGUES et al., 2005b; YANG, 2009).

Paralelo ao teor lipídico, tem-se um alto valor protéico com ênfase na sua composição aminoacídica, com destaque para aos aminoácidos sulfurados como a metionina e cisteína; além de seu teor em fibras solúveis e insolúveis, suas altas taxas em compostos minerais essenciais como o selênio, considerado em conjunto

com a vitamina E e o magnésio, os mais eficazes antioxidantes, ambos com valores maiores que as recomendações diárias de ingestão (IDR). Esses, entre outros fatores, tornam o estudo desta oleaginosa amazônica, imprescindível para alavancar o crescimento do consumo per capita no mercado interno e consolidar sua exportação (KANAMKUMARATH; WROBEL; WUILLOUD, 2005; SANTOS, 2008; SHARMA, ROUX, SATHE, 2009).

Baseando-se na importância econômica e nos benefícios nutricional e funcional para a saúde do ser humano, bem como na própria produção, que faz do Brasil um dos maiores exportadores na fruticultura mundial, com alto percentual de produção nas regiões Norte e Nordeste, é que a castanha-do-brasil tornou-se objeto deste estudo.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Matéria-prima

Foram adquiridos 20 kg de amêndoas de castanha-do-brasil, provenientes da cidade de Belém do Pará safra 2009/2010, tipo média, padrão exportação, embaladas sob atmosfera modificada com introdução de nitrogênio, em embalagens primárias metálicas e secundárias em caixas de papelão. As amostras foram transportadas em caixas de papelão e armazenadas no Laboratório de Operações e Separações (LAOS) da UFPA, à temperatura de -18 °C.

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Análises microbiológicas da castanha-do-brasil

As amostras de castanha-do-brasil foram analisadas de forma indicativa (Anexo 1), submetidas às análises microbiológicas de coliformes a 45 °C e *Salmonella SP*, segundo parâmetros de tolerância exigidos pela Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001 (BRASIL, 2001), e de acordo com metodologias descritas por Vanderzant e Splittstoesser (1992).

2.2.2.2 Análises de micotoxina da castanha-do-brasil: aflatoxina B₁, B₂, G₁ e G₂.

As análises de aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂ foram realizadas segundo o método de cromatografia em camada delgada descrito por Soares e Rodriguez-Amaya (1989).

2.2.2.3 Caracterização física da castanha-do-brasil

As amêndoas foram selecionadas de forma aleatória, considerando-se como ponto de corte das unidades a presença de injúrias mecânicas, sanidade ou irregularidades que impedissem a medida correta dos diâmetros; posteriormente, foram realizadas as pesagens e medidas quanto ao diâmetro maior e diâmetro menor com auxílio de paquímetro da marca VONDER, e a pesagem em balança analítica da marca QUIMIS (Electronic Balance FA-2104n Bioprecisa).

2.2.2.4 Caracterização físico-química da castanha-do-brasil

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas nas amêndoas de castanha-do-brasil:

- Atividade de água: através de medida direta, em instrumento AquaLab Series 3TE da DECAGON, com controle interno de temperatura a 25 °C;
- pH: segundo método nº 981.12 da AOAC (1997), por meio do uso de um potenciômetro, previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e 7;
- Umidade: segundo o método nº 920.151 da AOAC (1997), utilizando-se de secagem em estufa com circulação forçada de ar na temperatura de 105 °C, até que a amostra atinja peso constante;
- Proteína bruta: segundo o método de micro Kjeldahl nº 950.48 da AOAC (1997), que se baseia na determinação da quantidade de nitrogênio total existente na amostra. O teor de proteína bruta foi calculado através da multiplicação do nitrogênio total pelo fator 5,46 (%N x 5,46);
- Lipídios totais: de acordo com o método nº 948.22 da AOAC (1997), que consiste de extração em equipamento tipo Soxhlet usando como solvente éter de petróleo;
- Resíduo mineral fixo: o teor de cinzas foi determinado por incineração da amostra em forno mufla a 550 °C, de acordo com método 930.05 da AOAC (1997);

- Carboidratos totais: calculados por diferença (100 g - gramas totais de umidade, proteínas, lipídios e cinzas), segundo a Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003);

- Cálculo do valor energético: foi obtido aplicando-se os fatores de Atwater 4 - 9 - 4 kcal/g para os valores de proteínas, lipídios e carboidratos totais, respectivamente; segundo Anderson et al. (1988) e a Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003).

2.2.2.5 Caracterizações em macro e microminerais da castanha-do-brasil

A análise da composição em macro e micronutrientes nesta pesquisa está relacionada aos teores de cálcio, magnésio, ferro, cobre, zinco, manganês, selênio, fósforo, sódio e potássio. As amostras foram preparadas “abertas” em duplicata com leituras em triplicatas por digestão ácida assistida em forno microondas (sistema fechado), marca *Microwave sample preparation* (multiwave 3000 Anton Paar), utilizando-se como reagentes: ácido nítrico (HNO_3) concentrado e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, seguindo a metodologia previamente desenvolvida, no Laboratório de Química (IQUSP).

As amostras foram preparadas em duplicata, a partir da mistura ácida (digestão ácida) dos reagentes: ácido nítrico (HNO_3) concentrado (2,0 mL) acrescido de 3,0 mL de água e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%, a uma quantidade de amostra média de 0,2 gramas, pesados nos próprios recipientes do microondas, acoplado os sensores de temperatura e pressão. Nas condições de pressão de 40 bar e temperatura de 140 °C, após atingir a temperatura programada, deixou-se esfriar por cerca de 40 minutos, retirando as amostras homogeneizadas, passando-as para os tubos Falcon. Em seguida, avoluma-se com água Milli-Q, seguindo a metodologia do Laboratório de Química (IQUSP).

A leitura dos elementos foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica por plasma com argônio induzido (ICP-AES), acoplado ao *Software Smart Analyser Vision*, do próprio equipamento de ICP-AES (Marca Spectro, Modelo Genesis-SOP). As soluções foram lidas gerando uma curva que relaciona Intensidade [cps] com Concentração [ppm]. Baseando numa elaboração prévia das curvas-padrão, a geração dos valores relacionada a esta curva e ao *Software* calcula

automaticamente a concentração do elemento de interesse a partir de seus respectivos padrões.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Avaliação Microbiológica da Castanha-do-Brasil

As amêndoas de castanha-do-brasil estão enquadradas nas definições constantes do Anexo 1 da RDC N° 12, no que tange às frutas, produtos de frutas e similares. E seus principais contaminantes estão listados com sua respectiva numeração pelos itens e subitens a seguir:

5.9. Considerações sobre os grupos de microrganismos pesquisados. Com subdivisões para definições e denominações nos subitens:

5.9.1. A denominação de "coliformes a 45 °C" é equivalente à denominação de "coliformes de origem fecal" e de "coliformes termotolerantes". Caso seja determinada a presença de *Escherichia coli*, deve constar no laudo analítico;

5.9.7. Nos padrões constantes no Anexo I, a abreviatura "aus" significa "ausência". A abreviatura "pres" significa "presença". O símbolo "<" significa "menor que";

5.9.8. O resultado da determinação de *Salmonella SP*, *Listeria monocytogenes* deve ser expresso como Presença ou Ausência na alíquota analisada. No Anexo I da legislação, estes microorganismos constam, respectivamente, como *Salmonella SP*.

Na Tabela 3, são apresentados os valores das análises microbiológicas da castanha-do-brasil, em comparação com sua respectiva tolerância máxima permitida.

Tabela 3 - Avaliação microbiológica da castanha-do-brasil

Amostra	Coliformes a 45 °C (NMP/g)	<i>Salmonella sp</i>
Castanha-do-brasil	< 3,0	Ausência/25 g
Limite estabelecido para amostras indicativas	10 ³	Ausência/25 g

Os valores resultantes das análises de coliformes a 45 °C e *Salmonella sp* seguem as especificações dos itens constantes da legislação vigente do país e

comparadas com os níveis de tolerância máxima permitidos para esses alimentos seguindo a RDC nº 12 (BRASIL, 2001).

O resultado para a análise de coliformes a 45 °C demonstrou sua presença com Número Mais Provável por grama (NMP/g) menor que 3,0, considerado mínimo, quando comparado com a tolerância máxima de 10^3 NMP/g estipulado pela legislação Brasileira (BRASIL, 2001). Esta constatação demonstra uma matéria-prima de boa qualidade microbiológica, indicando sanidade higiênico-sanitária; considerada apta para consumo e manipulação, seguindo-se as boas práticas de preparo, manipulação e higiene.

A análise de *Salmonella SP* tem seu resultado apresentado seguindo a definição indicada pela legislação. O valor encontrado mostrou a ausência desse microorganismo contaminante. Esses dados nos remetem à obtenção de uma matéria-prima e seu respectivo processamento está dentro dos padrões de boas práticas de fabricação e higiene.

2.3.2 Análises de micotoxinas da Castanha-do-brasil: Aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂

As análises da presença de micotoxinas realizadas nas amêndoas de castanha-do-brasil foram obtidas com um limite de detecção do método de 0,5 µg para cada quilograma de amostra, não sendo detectada nenhuma das frações analisadas para esse limite de detecção, sendo, portanto irrelevante a comparação com os padrões de tolerância definidos pela legislação brasileira (BRASIL, 1998).

A tolerância máxima permitida de 20 µg/kg para consumo humano deve representar a somatória de todas as frações (B₁+B₂+G₁+G₂). A presença de todas as frações nos alimentos tem alto poder toxigênico e carcinogênico, a constatação de sua presença além dos riscos iminentes à saúde, também deve ter seu enfoque tratado com grande cautela pelas autoridades, uma vez que um dos grandes entraves ao crescimento das exportações brasileiras são as barreiras fitossanitárias impostas aos países produtores (BRASIL, 1998; FONSECA apud TEIXEIRA, 2008).

As barreiras fitossanitárias podem representar um grande risco em potencial ao agronegócio brasileiro, com importantes consequências à economia do país, no que tange às exportações na cadeia produtiva agrícola. Principalmente na região Norte do país, a castanha-do-brasil é um dos principais produtos, e grande parte de

sua produção encontra-se voltada para a exportação (PACHECO; SCUSSEL, 2006; YANG, 2009).

No Brasil, a comprovação da qualidade fitossanitária em relação à segurança alimentar dos consumidores é estabelecida por dois órgãos ministeriais, sendo as aflatoxinas as únicas micotoxinas que mantêm um padrão legislativo de níveis máximos em alimentos.

Tal padrão foi regulamentado pelo Ministério da Saúde, em resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), pela RDC n° 274, de 15 de outubro de 2002, que determinou um limite de tolerância de 30 µg/kg para a somatória das frações de aflatoxinas ($B_1 + G_1$), em produtos para consumo humano, por serem as frações com maior potencial toxigênico (BRASIL, 2002).

Também foi regulamentado pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento, para a somatória das frações ($B_1 + B_2 + G_1 + G_2$), o limite de segurança de 20 µg/kg de aflatoxinas totais em matérias-primas de alimentos e rações. O limite é adequado aos estabelecidos por outros países e são os recomendados pela Organização Mundial da Saúde e pela Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO/WHO, 1998). A Tabela 4 mostra o limite de tolerância máxima permitida em alguns países.

Tabela 4 - Limite de tolerância da fração B1 e total permitida em alguns países

PAÍS	NÍVEL MÁXIMO (µg/kg ⁻¹)	ALIMENTO	FONTE
União Europeia	2(B1);4 (Total)	Cereais e produtos processados	(3)
Austrália	5 (total)	Todos os alimentos	
Brasil	20 (total)	Amendoim e derivados de milho	(1)
Índia	30 (total)	Todos os alimentos	
Japão	10 (total)	Todos os alimentos	
Cingapura	0,0	Todos os alimentos	
África do sul	5 (B1) 10 (Total)	Todos os alimentos	
Suécia	5 (Total)	Todos os alimentos	
Estados Unidos	20 (Total)	Todos os alimentos	(2)
Alemanha	2(B1);4(Total) 0,05 (Total)	Todos os alimentos e alimentos infantis	

Fonte: Fonseca apud Teixeira (2008).

(1) Resolução RDC n°274, ANVISA (2002)/Portaria n°183, de 21 de março de 1996, Ministério da agricultura.

(2) FAO: WORLDWIDE REGULATIONS FOR MYCOTOXINS 1995.

(3) Directiva n° 2005/p/ce de 28 de janeiro de 2003.

Nas pesquisas de Caldas, Silva e Oliveira (2002), com diversos produtos considerados fontes para o desenvolvimento de aflatoxinas, a castanha-do-brasil apresentou o segundo menor valor em concentração média tanto para a somatória das duas frações consideradas as mais toxigênicas (B_1+G_1) (20 $\mu\text{g/kg}$) quanto pela somatória das frações ($B_1+B_2+G_1+G_2$) (27 $\mu\text{g/kg}$), perdendo apenas em valores médios de concentração para o milho de pipoca com 13 $\mu\text{g/kg}$ e 17 $\mu\text{g/kg}$ respectivamente.

Santos (2008), em seus estudos com castanha-do-brasil, observou a presença das frações B_1 e B_2 nas amêndoas, com valores de 7,0 $\mu\text{g/kg}$ e maior que 1,0 $\mu\text{g/kg}$, respectivamente, com o mesmo limite de detecção do método utilizado nesta pesquisa. Entretanto, apesar de sua presença, os estudos prosseguiram, pois seus valores estavam abaixo dos tolerados pela legislação brasileira (BRASIL, 1998). As frações G_1 e G_2 não foram encontradas, para esse limite de detecção.

2.3.3 Análises físicas das amêndoas de castanha-do-brasil

O resultado das análises físicas das amêndoas de castanha-do-brasil mostrou a média de peso de 3,81 g, com o maior valor encontrado entre as unidades de 5,90 g e o menor com 2,52 g. Também se evidenciam variações médias, valor máximo e mínimo dos seus respectivos diâmetros, ou seja, dos aspectos comprimento e largura que são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização física das amêndoas de castanha-do-brasil

MEDIDAS	MÉDIA*	MAIOR	MENOR
Peso das amêndoas (g)	3,81 $\pm$ 1,75	5,90	2,52
Diâmetro maior (Comprimento em mm)	3,41 $\pm$ 1,85	4,55	2,35
Diâmetro menor (Largura em mm)	1,60 $\pm$ 1,22	1,94	1,25

*Média de 100 unidades analisadas

Essa análise se justifica por pautar as discussões dos resultados das análises posteriores, com intento maior nos aspectos físico-químicos e de macro e microminerais, pois seus resultados são expressos algumas vezes em grama, miligrama ou micrograma de determinado elemento por grama ou cem gramas de amostra.

Além disso, é necessário o conhecimento prévio de algumas características físicas, por unidade de amêndoa, para um melhor enquadramento dessas aos valores encontrados nas bases de indicações diárias recomendadas ou valores diários recomendados pelas instituições que definem esses parâmetros, como a FAO ou a OMS.

Há uma grande dificuldade de padronização desses aspectos nas amêndoas, pois são considerados para venda diferentes padrões, como: grande, média e pequena ou grande, média, pequena e miúda, além das nuances próprias de cada safra, tornando-se um fator significativo para as comparações entre as pesquisas (FERREIRA et al., 2006).

2.3.4 Análises físico-químicas das amêndoas de castanha-do-brasil

Na Tabela 6, são apresentados os valores médios, com os respectivos desvios padrões, da composição físico-química da castanha-do-brasil, safra 2009.

Tabela 6 - Composição físico-química da castanha-do-brasil	
Composição (g/100g)	
VET (kcal)	710,60
Atividade de água	0,47 ± 0,01
pH	6,63 ± 0,02
Carboidrato	7,60 ± 0,83
Proteínas	18,58 ± 0,30
Lipídios	67,32 ± 0,21
Umidade (%)	3,19 ± 0,13
Cinzas	3,32 ± 0,01
Dados expressos em base úmida (b.u)	
Dados representam a média das triplicatas ± desvio-padrão	
* Proteína (N x 5,46)	
** Teor de carboidratos calculados por diferença	

O objetivo de se reafirmar o ano de obtenção da matéria-prima é demonstrar que possíveis alterações podem ocorrer nas diferentes safras, alterando os dados quando comparados com outras pesquisas relacionadas a esta oleaginosa. Sabe-se que outros fatores também podem estar relacionados a estas diferenças, tais como

os fatores instrumentais; pontos de amostragem, técnicas de preparo da amostra, metodologia, condições laboratoriais e/ou alterações intrínsecas da matéria-prima, sua variabilidade genética, riqueza do solo, índice pluviométrico, técnicas de coleta e plantio, entre outros.

Nesta safra, as amêndoas de castanha-do-brasil demonstraram um elevado valor energético total (VET), com uma média de 710,60 expressos em kilocalorias (kcal) por 100 g, representando um percentual médio de 35,53% das calorias diárias requeridas quando relacionadas à estipulação do padrão médio de uma dieta de 2000 kcal por dia.

A velocidade das principais reações químicas de transformação dos alimentos, como as reações de escurecimento enzimático e não enzimático, além das reações de oxidação lipídica, é geralmente aumentada pelo teor de atividade de água (Aa). Com base nestes conhecimentos e nos valores médios de Aa, que favorecem o crescimento dos microorganismos, como as bactérias que diminuem drasticamente seu crescimento em Aa inferior a 0,90, ou as leveduras que praticamente não crescem em Aa abaixo de 0,85 e os fungos em Aa abaixo de 0,70, nota-se que os resultados encontrados, na Aa das amêndoas com média de 0,465 contribui para a estabilidade química e microbiológica.

Os resultados obtidos nas análises para o teor de resíduo mineral fixo demonstraram um valor em torno de $3,32 \pm 0,01$, refletindo a provável qualidade em compostos inorgânicos deste fruto e consequentemente a possível riqueza em composição de micronutrientes. Estes resultados apresentam-se próximos aos encontrados por Neto et al. (2009) e Santos et al. (2010), com médias de 2,75% e 4,32%, respectivamente. Essas recentes pesquisas e seus resultados se referem à mesma matéria-prima, porém de safras diferentes.

A umidade apresentou valor em torno de 3,19% resultado inferior ao obtidos nas pesquisas de Santos (2008), cujo valor relatado foi de 4,98% de umidade para amêndoas de castanha da safra 2007; já nos trabalhos de Neto et al. (2009), o percentual de umidade média encontrado foi de 4,91%. Estas variações refletem as diferenças de matérias-primas quando se considera a mudança de safra dentre outros aspectos.

A análise de proteínas totais apresentou valor médio de 18,58 g/100 g, quando comparado com outras pesquisas percebe-se que as diferenças são

mínimas, como nos trabalhos de Santos (2008), nos quais os resultados protéicos foram de 18,22 g/100g, e nas pesquisas de Neto et al. (2009), o valor foi de 16,5 g/100g, confirmando sua riqueza também como fonte protéica.

O óleo da castanha-do-brasil tem sido um grande atrativo comercial deste fruto para as indústrias dos mais diversos setores. O teor lipídico encontrado foi de 67,32%, sendo o principal responsável pelo alto valor energético desse fruto. Os resultados obtidos em diversas pesquisas situam-se numa faixa entre 60 a 70%. Como nas pesquisas de Santos (2008), com valor de 65,33%, e de Neto et al. (2009), com 68,58%, confirmando a predominante riqueza lipídica desse fruto.

Os carboidratos apresentaram valor médio em torno de 7,60 g/100 g. Esse resultado expressa as variações dos demais componentes e encontra-se próximo aos encontrados nas pesquisas utilizadas como referência com valores médio de 8,72 g/100 g e 5,69 g/100 g, respectivamente em Santos (2008) e Neto et al. (2009).

2.3.5 Análises macro e micromineral nas amêndoas de castanha-do-brasil

A Tabela 7 mostra os resultados das análises de micronutrientes presentes nas amêndoas *in natura* da castanha-do-brasil, expressos como macrominerais em virtude de seu valor estar acima de 100 miligramas por 100 gramas e microminerais quando a baixo de 100 miligramas por 100 gramas de amostra.

Tabela 7 - Análise dos micronutrientes *in natura* das amêndoas de castanha-do-brasil

MINERAIS	VALORES		FAO (2002)
	MACROMINERAIS (mg/100g)		mg/dia
Sódio (Na)	210,0 ± 0,269		2400
Potássio (K)	675 ± 0,03		3500
Fósforo (P)	610 ± 0,03		1000
Cálcio (Ca)	180 ± 0,00		1000
Magnésio (Mg)	325 ± 0,01		400
	MICROMINERAIS (mg/100g)		mg/dia
Ferro (Fe)	2,96 ± 0,00		18
Cobre (Cu)	1,40 ± 1,28		2
Manganês (Mn)	1,65 ± 0,03		2
Selênio (Se)	11,48 ± 0,77 µg/g		70 µg p/homens 55 µg /mulheres
Zinco (Zn)	3,51 ± 3,01		15

Dentre os elementos de maior destaque entre os minerais está o selênio, do qual a castanha-do-brasil é referenciada como uma das maiores fontes. Uma das explicações para tal fato é a alta lixiviação do selenato (SeO_4^{-2}) do solo para as águas dos rios, tornando-se facilmente absorvível pelas árvores, principalmente as que apresentam a capacidade de retenção cumulativa, como acontece na região Amazônica (UDEN, 2004; REILLY, 2006).

O resultado encontrado em média de 11,48 µg/g de selênio está próximo às recomendações diárias para homens e/ou mulheres, se forem levados em consideração os aspectos físicos, já determinados nessas amêndoas, no item 4.3, nas características físicas, com peso médio de uma amêndoa de 3,81 g, representando um percentual de 79,58% das recomendações diárias de ingestão para mulheres e de 62,53% para homens.

Entretanto, ao se considerar o maior valor em peso encontrado por amêndoa de 5,90g (Tabela 6), tem-se um valor de ingestão diária recomendada de 23,14%, acima das recomendações de ingestão diária para as mulheres, e para homens o valor fica em torno de 96,76% das recomendações.

A concentração de selênio pode variar conforme os diferentes tipos de solos, capacidade de absorção das árvores, maturidade/variedade da planta, da forma

química do selênio entre outros fatores. Por esses motivos, há grande dificuldade de padronização e comparação entre os resultados, quanto ao teor de Se por amêndoa, mesmo em materiais da mesma localidade (REILLY, 2006).

Outros elementos presentes também podem ocorrer com maior relevância quanto maior for o teor de proteínas, consequentemente, a extração lipídica de porções consideráveis de óleo desta oleaginosa favorece a detecção desses compostos. A castanha-do-brasil apresenta 3 famílias protéicas predominantes, as albuminas, as globulinas e as glutelinas (MORENO, 2004; KANNAKUMARATH, 2005).

As albuminas apresentam o maior conteúdo de selênio, que está associado à fração protéica na forma de seleniometionina e seleniocisteína, com níveis considerados de cobre, ferro e manganês, ocorrendo em menores concentrações nas globulinas e glutelinas (MORENO, 2004; KANNAKUMARATH, 2005).

Outro mineral com presença considerável é o magnésio com média de 325 mg/100g, que mostra a importância desse fruto quando consideradas as recomendações diárias estipuladas pela FAO (2002), de 400 mg/dia, com uma proporção equivalente de 81,25% das necessidades diárias. Nas pesquisas de Gonçalves et al. (2002) e Santos (2008), foram encontrados valores em torno de 312,5 mg/100g e 725,8 mg/100g, respectivamente. Entretanto, nessas pesquisas as amêndoas de castanha-do-brasil estavam previamente desengorduradas e os dados foram expressos em peso seco. Esse mineral tem sua importância definida por participar de forma coadjuvante dos processos preventivos das arritmias cardíacas, equilíbrio hidrodinâmico da regulação sanguínea, entre outras funções.

O fósforo é um importante macromineral encontrado na castanha. Seu valor médio determinado nessa análise foi de 610 mg/100g, representando um percentual médio de 61% das recomendações diárias definidas pela FAO (2002). No trabalho de Gonçalves et al. (2002), o valor situa-se próximo ao encontrado nesta pesquisa com média de 564,5 mg/100g. Sua grande relevância envolve os processos de fosforilação muscular, ou seja, a formação do substrato intramuscular de grande capacidade energética, capaz de ressintetizar a adenosina trifosfato (ATP), fornecendo energia imediata para as ações musculares (MACDLE; KATCH; KATCH, 2003).

A presença do potássio, cálcio e sódio, em valores consideráveis para os primeiros e reduzido para o último, torna-se uma importante virtude, ao se considerar o consumo elevado de cloreto de sódio na alimentação diária da maioria da população, acarretando o surgimento de patologias do sistema circulatório. Já a junção desses elementos é responsável pelo sistema de fornecimento energético para a contração muscular, a partir da bomba de sódio/potássio/cálcio/atpase, componentes do processo de contração muscular (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2002; MACDLE; KATCH; KATCH, 2003).

Outra presença interessante é a dos microminerais cobre e zinco com médias de 1,40 mg/100 g e 3,50 mg/100 g, respectivamente, representando proporções médias de 70% e 23,33% das recomendações diárias definidas pela FAO (2002) com valores de 2 mg/dia e 15 mg/dia. Suas ações estão relacionadas a diversas reações e atividades enzimáticas. O zinco participa de reações que envolvem a síntese ou a degradação de metabolitos maiores, como carboidratos, lipídios, proteínas e ácidos nucleicos. Quanto ao cobre, os músculos esqueléticos apresentam em média 40% de todo o conteúdo corpóreo desse mineral, apresentando importante papel na produção de energia mitocondrial, possuindo também ação protetora contra agentes oxidantes e radicais livres, promovendo a síntese de melanina e catecolaminas (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2002; MACDLE; KATCH; KATCH, 2003).

Esses dados reforçam a importância nutricional dessa oleaginosa, além dos aspectos funcionais que podem ser suscitados, pela presença de compostos acima das recomendações diárias estabelecidas, com funções que, além de suprir as necessidades nutricionais, são capazes de exercer efeitos protetores ao sistema orgânico humano.

2.4 CONSIDERAÇÕES

Os resultados das análises de coliformes a 45 °C, *Salmonella SP*, micotoxinas e atividade de água, demonstraram uma matéria-prima de boa qualidade microbiológica, confirmando, assim, que as amêndoas encontravam-se dentro dos padrões de boas práticas de fabricação e higiene.

O resultado das análises físicas das amêndoas de castanha-do-brasil auxiliou no enquadramento das amêndoas nas indicações diárias recomendadas pela FAO e OMS, considerando seu padrão tipo exportação média.

Levando-se em conta as particularidades de cada safra de castanhas-do-brasil, há necessidade de se realizar análises físico-químicas, para assim poder se identificar possíveis alterações, em comparação a outras pesquisas, assim como constatar modificações nas características das amêndoas, quando convertida em farinha e óleo.

Na safra em questão, as amêndoas de castanha-do-brasil evidenciaram um fruto com alta qualidade nutricional, com maior ênfase em seus aspectos lipídico e protéico, responsáveis, diretos, por seu elevado valor energético.

As análises de seus componentes minerais apresentaram uma composição em termos de macro e micronutrientes, com grande relevância nutricional, apontando aspectos funcionais quando constata-se a presença de selênio próximo ou acima das indicações diárias recomendadas.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, L. A. et al. **Nutrição**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. Cap. 10, p. 179-87.

ARRUS, K. et al. Aflatoxin production by *Aspergillus flavus* in Brazil nuts. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 513-527, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação - apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16. ed., Virginia, 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 360. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, dezembro de 2003.

_____. Resolução RDC nº 274, de 15 de outubro de 2002. Regulamento técnico sobre os padrões de tolerância em produtos para consumo humanos para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 de outubro de 2002.

_____. Resolução RDC nº 12 de 2 de janeiro de 2001. Regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 de janeiro de 2001.

_____. Resolução n. 34/1976 Diário oficial. MS, Brasília, de 1976. Regulamento técnico que fixa a tolerância limite para aflatoxina. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 de janeiro de 1998.

CALDAS, E. D.; SILVA, S. C.; OLIVEIRA, J. Aflatoxinas e ocratoxina A em alimentos e riscos para a saúde humana. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 319-323, 2002.

DERECTIVA nº 2005/p/ce de 28 de janeiro de 2003. Relativa às condições especiais aplicáveis a determinados géneros alimentícios importados de certos países terceiros devido ao risco de contaminação destes produtos por aflatoxinas. **Jornal Oficial da União Europeia**, p. 199-21, 2003.

FAO. **Worldwide Regulations for Mycotoxins 1995** – A Compendium FAO Food and Nutrition Paper, n. 64, Roma, 1997.

FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [JECFA]. **Safety evaluation of certain food additives and contaminants** – Aflatoxins. Geneva: World Health Organization, 1998.

FERREIRA, E. S. et al. Caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-brasil

(*Bertholletia excelsa* H. B. K). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 17, n. 2, p. 203-208, abr./jun. 2006.

GONÇALVES, J. F. C. et al. Primary metabolism components of seeds from Brazilian Amazon tree species. **Brazilian Journal of Plant Physiologic**, Campos dos Goytacazes, RJ, v. 14, n. 2; p. 139-142, 2002.

HEDAYATI, M. T. et al. *Aspergillus flavus*: human pathogen, allergen and mycotoxin producer. **Review: Microbiology**, v. 153, p. 1677-1692, 2007.

JAY, J. M. **Microbiologia de alimentos**. Trad. Eduardo César Tondo et al. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.

KANAMKUMARATH, S. S; WROBEL, K.; WUILLOUD. Studying the distribution pattern of selenium in nut proteins with information obtained from SEC-UV-ICP-MS and CE-IPC-MS. **Talanta**, Amsterdã, v. 66, p.153-59, 2005.

MACDLE, W. D.; KATCH, I. F.; KATCH, L. V. **Fisiologia do exercício**: energia, nutrição e desempenho humano. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. 10. ed. São Paulo: Roca, 2002. 1157 p.

MORENO, F. J. et al. Mass spectrometry and structural characterization of 2S albumin isoforms from Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*). **Biochimica et Biophysica ACTA**, Amsterdã, v. 1698, n. 2, 6, p. 175-186, mai. 2004.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia**, João Pessoa, v. 03, n. 01, p. 33-42, 2009.

PACHECO, A. M.; SCUSSEL, V. M. **Castanha-do-Brasil**: da floresta tropical ao consumidor. Florianópolis: Editorgraf, 2006. 176 p.

REILLY, C. 2006. **Selenium in food and health**. Springer: United States of America, 2. ed. p. 158-172, 2006.

RODRIGUES, J. E. et al. Phase equilibrium of Brazil nut (*Bertholletia excelsa* L.) oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 223-229, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil nut and Macadamia nut oils by solvent extration: liquid – liquid equilibrium data at 298.2k. **Journal Chemistry of Engineering**, v. 50, p. 517-523, 2005b.

SOARES, L. M. V.; RODRIGEZ-AMAYA, D. B. Survey of aflatoxins, ochratoxin A, zearalenone and sterigmatocystin in some Brazilian foods using multitoxin thin layer chromatographic method. **Journal of Association Analytical Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 22-26, 1989.

SANTOS, V. S. **Desenvolvimento de barras de alto teor protéico a partir da castanha-do-brasil**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SHARMA, G. M.; ROUX, K. H.; SATHE, S. K. A sensitive and robust competitive enzyme-linked immunosorbent assay for Brazil nut (*Bertholletia excelsa* L.) Detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 769-776, 2009.

TEIXEIRA, A. S. **Adequação e apresentação de parâmetros de validação intralaboratorial de um ensaio para a quantificação de aflatoxinas em Castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) através de cromatografia Líquida de Alta Eficiência**. 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.

SOARES, L. M. V.; RODRIGEZ-AMAYA, D. B. Survey of aflatoxins, ochratoxin A, zearalenone and sterigmatocystin in some Brazilian foods using multitoxin thin layer chromatographic method. **Journal of Association Analytical Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 22-26, 1989.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento (CE) nº 401/2006 da Comissão de 23 de fevereiro de 2006. Estabelece os métodos de amostragem e de análise para o controle oficial dos teores de micotoxinas nos gêneros alimentícios. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 70 de 23 de fevereiro de 2006, p. 31.

UDEN, P.C. et al. Selective detection and identification of Se containing compounds-review and recent developments. **J. of Chromatography A**, n. 1050, p. 85-93, 2004.

VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D. F. (Ed). **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 3. ed. Washington: APHA, 1992. 1087p.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1573-1580, 2009.

CAPÍTULO 3

3 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E NUTRICIONAL DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL OBTIDO SOB DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO

RESUMO

As amêndoas de castanha-do-brasil apresentam uma ampla potencialidade de aproveitamento, apresentando-se como uma das principais oleaginosas amazônicas, com base em seu elevado teor lipídico e perfil em ácidos graxos. Com teores médios predominantes em ácidos graxos insaturados, evidenciam a importância da proporção lipídica em termos quantitativos e qualitativos nos óleos extraídos desta oleaginosa. O objetivo desta pesquisa é avaliar a composição físico-química e nutricional do óleo de castanha-do-brasil, obtido por diferentes formas de extração. Os resultados com base nos parâmetros avaliados da extração por prensagem hidráulica, extrações sólido-líquido (com os solventes hexano e éter de petróleo) e a forma de extração com CO₂ em estado supercrítico mostraram que os dois últimos métodos obtiveram o maior rendimento entre as formas analisadas. Os dados das avaliações físico-químicas obtidos apresentaram diferenças significativas quanto aos valores de acidez e peróxido entre as formas de extração avaliadas, indicando a possível influência do método de extração sob a qualidade da amostra. A avaliação colorimétrica demonstrou diferenças significativas entre todos os óleos, evidenciando que a forma de extração altera a cor dos óleos. As análises do perfil de ácidos graxos mostraram diferenças significativas entre os resultados obtidos, tendo a extração com CO₂ supercrítico teores em ácidos graxos mirístico e láurico acima das demais formas de extração. Quanto aos ácidos graxos essenciais às formas de extração, via prensagem hidráulica e por CO₂ em estado supercrítico, apresentaram resultados semelhantes em sua qualidade nutricional e funcional. Os dados apresentados indicam que a forma de extração altera significativamente vários parâmetros dos óleos, pautados principalmente nos aspectos de qualidade e funcionalidade dos óleos.

Palavras-chave: óleo de castanha-do-brasil, avaliação físico-química e nutricional, extração de óleos.

CHAPTER 3

3 PHYSICOCHEMICAL AND NUTRITIONAL EVALUATION OF BRAZIL-NUT OIL OBTAINED BY DIFFERENT TYPES OF EXTRACTION

ABSTRACT

Brazil nuts have high exploitation potential, and it is one of the most important Amazonian oilseeds due to its high fat content and fatty acid composition with prevailing average levels of unsaturated fatty acids. These characteristics show the importance of lipid content in terms of quantitative and qualitative aspects in the oils extracted from this oilseed. The objective of this study was to evaluate the physicochemical and nutritional composition of Brazil nut oil obtained by different types of extraction. Based on the evaluation of hydraulic press extraction, solid-liquid extraction (with hexane and petroleum ether), and supercritical CO₂ extraction, the results showed that the last two methods produced the highest yield among the extraction types examined. The data of physicochemical evaluations showed significant differences in terms of the acidity and peroxide indexes among the different types of extraction indicating the possible influence of the extraction method on the quality of the sample. Colorimetric evaluation showed significant differences among all oils indicating that the type of extraction changes the oil color. The fatty acid composition analysis showed significant differences between the results obtained, and higher content of the saturated fatty acids myristic and lauric was obtained in the extraction with supercritical CO₂ than that of the other types of extraction. With regard to the essential fatty acids, hydraulic press and supercritical CO₂ extractions showed similar results of nutritional and functional quality. The data obtained indicate that the type of extraction significantly changes several oil parameters, especially in terms of quality and functionality.

Keywords: oil. Brazil nut. physicochemical and nutritional evaluation. types of oil extraction.

3.1 INTRODUÇÃO

Dentre as oleaginosas amazônicas, a castanha-do-brasil desponta como uma das principais representantes dessa categoria de fruto. Sua riqueza calórica e nutricional é reconhecida internacionalmente, fato que a torna foco de inúmeras pesquisas em diversos segmentos industriais, com grandes investimentos, na busca de isolamentos de seus principais compostos nutricionais e funcionais. A porção lipídica desse fruto destaca-se como um dos focos de grande interesse industrial, em que se busca formas mais rentáveis e econômicas de isolamento e/ou extração lipídica. As pesquisas, nesse sentido, têm sido direcionadas para a relação custo-benefício, norteadas diretamente esses campos de experimentos.

As técnicas de extração com vistas ao aproveitamento máximo das porções lipídicas das oleaginosas têm alavancado esse campo de estudos em busca das melhores condições de processamento, promovendo, assim, o surgimento de novos modelos de transformação que ampliem seus rendimentos, reduzam custos e aumentem a produtividade na elaboração de produtos e subprodutos oriundos dessas matérias-primas, agregando menor custo durante o seu processamento, minimizando os produtos de descarte de seus resíduos ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, maximizando seus rendimentos (FREITAS et al., 2007).

As pesquisas relativas à funcionalidade dos alimentos provocaram uma mudança de perspectiva. Assim, as instituições de ensino e pesquisa se voltaram para os constituintes vegetais e as aplicações dos óleos deles derivados, passando, então, a buscar uma ampla aplicabilidade destes. Em âmbito governamental, busca-se a aplicação como combustíveis renováveis, energia limpa. Deste modo, surgem investimentos em centros e instituições de pesquisas que norteiam o aperfeiçoamento dos processos de extração de óleos e a exploração de fontes alternativas destes produtos. Por outro lado, muitos outros ramos industriais têm se valido destas matérias-primas. Além dos alimentos e combustíveis, podem-se citar os setores farmacológicos, cosméticos, produção de tintas e vernizes, entre outros (TEMELLI, 2009).

A semente da castanheira (*Bertholletia excelsa* H. B. K.), com denominação para fins de comércio internacional de castanha-do-brasil, pertence à família das *Lecythidaceae*. É encontrada numa vasta região da América Latina, principalmente

na região Amazônica. Possui uma ampla potencialidade de aproveitamento, considerada como uma das principais oleaginosas amazônicas (CHUNHIENG et al., 2008; SHARMA; ROUX; SATHE, 2009; SANTOS et al., 2010).

Seu teor lipídico em torno de 60 a 70% e perfil em ácidos graxos, com teores médios predominantes em ácidos graxos insaturados, mostram a importância da proporção lipídica encontrada nessa oleaginosa, apresentando maior destaque para ácido oléico, ácido linoléico e linolênico, além da presença dos ácidos palmítico, mirístico e palmitoléico (FREITAS et al., 2007; NETO et al., 2009).

3.2 EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM

Dentre os processos aplicados, a extração lipídica por prensagem é a forma mais comumente utilizada nas diversas oleaginosas, incluindo a castanha-do-brasil. Em escala industrial, as formas mais utilizadas são as extrações a frio ou a quente, em prensas hidráulicas ou mecânicas. A capacidade, nesse caso, atinge de 2 kg a 400 kg de prensagem de matéria-prima por hora. Devido à sua praticidade, pode-se trabalhar com várias sementes na extração de diversos compostos, mas seus melhores resultados são obtidos nas oleaginosas, em virtude de apresentarem matéria-prima com alto teor em óleo. Dentre as oleaginosas, pode-se citar: amendoim, girassol, babaçu, palmiste, jojoba, gergelim, mamona, castanha-do-brasil, andiroba etc. (RODRIGUES et al., 2005a; BRASIL, 2009; TEMELLI, 2009).

Esta forma de extração apresenta como características a simplicidade técnica, a facilidade de operação, a montagem, a manutenção e principalmente a relação positiva entre o custo e o benefício, uma vez que não requer a utilização de qualquer reagente químico, gás ou qualquer forma de combustível para seu funcionamento, além de não gerar resíduos tóxicos ao ambiente. Utilizam-se equipamentos simples que atuam exercendo pressão sobre o material, forçando a saída do conteúdo lipídico por ruptura da matriz, resultando na obtenção do óleo extraído e sua respectiva torta desengordurada.

Entretanto, este método de extração apresenta o inconveniente de manter um conteúdo residual considerável de óleo no material sólido, implicando em perdas percentuais de óleo, reduzindo a eficiência do processo, além de comprometer a

qualidade da torta resultante, principalmente quando sua obtenção for o objetivo principal (BOSS, 2000; SANTOS et al., 2010).

Contudo, nas pesquisas em escalas laboratoriais outros procedimentos vêm sendo utilizados. Dentre eles, destacam-se com maior frequência a extração sólido-líquido, via reagentes como éter de petróleo, hexano, etanol, metanol, clorofórmio, entre outros, de forma isolada e/ou combinadas e a extração com utilização de fluídos supercríticos (RODRIGUES et al., 2005a; FREITAS et al., 2008; TEMELLI, 2009).

3.3 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração sólido-líquido destaca-se dentre as extrações convencionais em decorrência de sua larga utilização de n-hexano, solvente orgânico alifático obtido por destilação de frações do petróleo, com sua temperatura de ebulição em torno de 68 °C. O seu emprego no processo de extração apresenta alguns aspectos e características próprias que devem ser levados em consideração que incluem:

- Aspectos positivos: elevado poder de solvência para um grande número de sementes oleaginosas; é facilmente separado do óleo ou gordura, facilitando o processo de recuperação do solvente;
- Aspectos negativos: é um solvente inflamável; requer maior tempo de extração com aplicação de temperatura, pode apresentar solventes remanescentes na matéria-prima, com possibilidade de alteração de suas características sensoriais; além de representar uma forma de contaminação para o meio ambiente quando do descarte de seus rejeitos (LAMEIRA; COELHO; MOTHÉ, 1997; SCHWARZBACH, 1997; CHUNHIENG et al., 2008).

Outro reagente muito utilizado na extração lipídica, paralelo ao hexano, é o éter de petróleo, composto volátil, altamente inflamável e com poder explosivo, sendo miscível na maioria dos solventes orgânicos (FREITAS et al., 2008).

A extração com o éter de petróleo mostra as seguintes propriedades físico-químicas: apresentar-se em estado líquido, é incolor, com odor característico e temperaturas específicas ou faixas de temperaturas, nas quais ocorrem mudanças de estado físico, sua temperatura de ebulição de 30 -70 °C; e de ignição de

aproximadamente de 250 °C. Seu uso requer conhecimentos quanto aos aspectos positivos e negativos apresentados por este solvente que incluem:

- Aspectos positivos: tal como o hexano, o éter de petróleo apresenta bom poder de solvência, sendo utilizado para extrações lipídicas em uma grande variedade de sementes oleaginosas; tem bom poder de separação gordura-solvente, com rápida evaporação e a consequente recuperação do solvente; mínima presença de resíduos na torta desengordurada.

- Aspectos negativos: apresenta-se como um solvente facilmente inflamável; requer tempo considerável de extração com aplicação de temperatura; representa uma forma de contaminação para o meio ambiente, quando do descarte de seus rejeitos; não é facilmente biodegradável, em meio aquático pode ser tóxico ao ambiente marinho (LAMEIRA; COELHO; MOTHÉ, 1997; SCHWARZBACH, 1997; CHUNHIENG et al., 2008).

3.4 EXTRAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

A extração por fluidos supercríticos apresenta-se como uma alternativa viável aos métodos de extração convencionais para diversos tipos de compostos, dentre estes, os óleos vegetais que são fonte de uma grande variedades de pigmentos, vitaminas, ácidos graxos essenciais, dentre outros constituintes de alto valor nutricional e funcional que podem ser preservados mais eficientemente.

Os fluidos em estado supercrítico têm como características apresentarem propriedades físico-químicas intermediárias às de um líquido e de um gás, incrementando sua ação como solvente, por sua densidade relativamente alta, conferindo-lhe uma boa atuação de solvência, paralelo à sua alta difusividade e baixa viscosidade, resultando em considerável poder de penetração na matriz do soluto (OZKAL; SALGIN; YENER, 2005; RODRIGUES et al., 2005a; TEMELLI, 2009).

O fluido supercrítico pode ser identificado a partir das regiões características de seus diagramas de fases. Seu ponto crítico é definido como as condições de trabalho em escala de temperatura, pressão e volume críticos. Em condições abaixo desse ponto, as substâncias podem se apresentar como sólido, líquido ou vapor. E os fluidos supercríticos, propriamente ditos, situam-se em regiões superiores ao

ponto crítico (Figura 5), e nessas áreas as alterações nas propriedades termodinâmicas dos fluidos podem provocar intensas reações sobre os solutos e os reagentes (BRUNNER, 2005).

Figura 5 - Fases do estado supercrítico para componentes puros
Fonte: Bruner (1994)

A Figura 5 mostra em destaque a região localizada acima do ponto crítico. Nesta região, alterações mínimas de pressão e/ou temperaturas provocam grandes oscilações na densidade. Na região definida como fluido supercrítico, as substâncias apresentam comportamentos intermediários àqueles peculiares do estado líquido e gasoso, em suas propriedades físicas. Outras propriedades ligadas à sua capacidade de solubilização, como a densidade em estado supercrítico, tornam-se similares as de um líquido, e as propriedades relacionadas ao transporte de matéria, difusividade, viscosidade tomam comportamentos típicos de um gás (BAIKER, 1999; TURNER; KING; MATHIASSEN, 2001).

Essas alterações impostas pelo estado supercrítico agregam comportamentos que os tornam excelentes solventes, pois reúnem o poder de solvência dos líquidos, com a alta difusividade e baixa viscosidade dos gases, minimizando os aspectos negativos dos líquidos, com sua lenta difusão e alta viscosidade, e dos gases com sua baixa solvência. A combinação paralela dos comportamentos dos líquidos e gases torna os fluidos supercríticos uma referência nas pesquisas envolvendo extração.

As propriedades de alguns fluidos supercríticos, como temperatura e pressão, são consideradas relativamente baixas, tornando possível a extração de vários tipos de compostos, até mesmo daqueles considerados instáveis termicamente. Algumas substâncias e suas propriedades são mostradas na Tabela 9 (OZKAL; SALGIN; YENER, 2005; RODRIGUES et al., 2005a).

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os dados críticos para algumas substâncias puras.

Tabela 8 - Dados críticos de exemplos de solventes utilizados em extração supercrítica

Propriedades de fluidos supercríticos no ponto crítico			
Fluido supercrítico	T_c (°C)	P_c (bar)	Densidade crítica (g/mL)
CO ₂	31,00	72,00	0,47
N ₂ O	36,50	70,60	0,45
Etanol	32,30	47,60	0,20
Propanol	96,70	42,40	0,22
n- pentano	196,90	32,90	0,23
Amônia	132,50	109,80	0,23
Fluorofórmio	26,00	46,90	0,52
SF ₆	45,50	38,00	—
Água	374,20	214,80	0,32

Fonte: Turner, King e Mathiasson (2001)

O uso do dióxido de carbono CO₂ supercrítico na extração de óleos, apresenta características vantajosas pela sua não toxicidade (atóxico), não ser inflamável, não corrosivo e de apresentar fácil remoção de seus possíveis resíduos no produto extraído. Quanto às condições de operação, podem ser controladas, de crítica a moderada, diminuindo os custos de compressão (OZKAL; SALGIN; YENER, 2005; BRUNNER, 2005; TEMELLI, 2009).

A técnica de extração utilizando os fluidos supercríticos é fundamentalmente um processo que consiste na retirada de compostos de matrizes sólidas, comparadas às extrações sólido-líquido, como as aplicadas pelos difusores³ podem ser divididas em duas etapas: etapa de extração e de separação.

³ Equipamentos onde o líquido é forçado a passar através do sólido, de baixo para cima, ocupando todos os espaços vazios do leito.

Etapa de extração: nesta etapa são aplicadas ao solvente condições apropriadas de temperatura e pressão (fluido supercrítico), que, em contato com a matéria-prima, escoando por meio de um leito fixo pelo qual flui o gás, solubiliza os compostos da matriz sólida. O solvente de extração é alimentado no extrator e distribuído de forma uniforme no interior do leito fixo. O composto resultante da mistura soluto extraído e solvente sai do extrator direcionado ao precipitador, onde ambos serão separados (BRUNNER, 1994). A Tabela 9 mostra a comparação das propriedades entre o gás, líquido e fluido supercrítico.

Tabela 9 - Comparação das propriedades entre o gás, líquido e fluido supercrítico

Estado	Densidade (g/cm³)	Difusividade (cm²/s)	Viscosidade (g/cms)
Gás P= 1 atm T= 15 a 30 °C	(0,6 - 2,0) x10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
Supercrítico P= P _c , T= T _c	0,2 - 0,5	0,7x10 ⁻³	(1 - 3)x 10 ⁻⁴
P=4P _c , T= T _c	0,4 - 0,9	0,2x10 ⁻³	(3 - 9) x 10 ⁻⁴
Líquido P= 1 atm	0,6 – 1,6	0,2 – 2,0 x 10 ⁻⁵	0,2 – 3,0 x10 ⁻²

Fonte: Rizvi et al. (1986)

Os dados mostram a relevância da utilização dos fluidos em estado supercrítico em comparação com as propriedades de gases e líquidos. O solvente ideal para a extração de produtos alimentícios considerado por Rizvi et al., (1986) é o dióxido de carbono (CO₂) em estado supercrítico. As vantagens da utilização do CO₂ listadas por Brunner (2005) são:

- É considerado inerte aos produtos a serem extraídos de matéria-prima vegetal, ao corpo humano nas condições de operação aplicadas.
- Apresenta condições moderadas em seu ponto crítico com temperatura em torno de 31 °C e pressão de 73 bar, permitindo operações a temperaturas relativamente baixas, reduzindo, assim, os custos de compressão do solvente.
- Pode ser considerado de baixo custo, é atóxico, não inflamável, encontrado de forma acessível com alta pureza.
- Permite o processamento de matérias-primas termolábeis, devido à sua baixa temperatura crítica.

- Assegura a qualidade das matérias-primas, sensíveis aos diferentes fatores de degradação como as oxidações, que comprometem a qualidade final do produto.
- Não gera rejeitos industriais indesejáveis que necessitem de tratamentos antes de serem eliminados ou que contaminem o meio ambiente.
- Apresenta facilidade na separação do solvente após os processos de extração, com manobras simples, apenas de aquecimento e redução da pressão as condições normais.

Diante das vantagens apresentadas pela extração de compostos por fluidos supercríticos, com destaque especial para a aplicação de dióxido de carbono (CO₂) em matérias-primas de origem vegetal, devem-se reconhecer as formas de atuação dos fluidos sobre as matrizes sólidas, sua ação sobre os componentes de membrana, estruturas celulares, as transferências de massa do interior a superfície, os mecanismos que regem o transporte das substâncias extraíveis, dentre outros fatores recorrentes.

Segundo Turner, King e Mathiasson (2001) e Rubio-Rodriguez et al. (2008), a extração com fluidos supercríticos segue alguns aspectos:

1. O solvente supercrítico é absorvido pela matriz sólida, alterando a espessura das estruturas celulares e diminuindo a resistência de suas membranas, o que induz a um aumento do diâmetro dos canais intercelulares, reduzindo de forma geral a resistência à transferência de massa;
2. Os compostos a serem extraídos são dissolvidos no solvente, e os graus de solubilidade das substâncias de matérias-primas complexas variam conforme as substâncias mais solúveis forem sendo extraídas;
3. As substâncias extraíveis são difundidas do interior da matriz sólida para a superfície. O principal mecanismo de transferência de massa é a difusão;
4. Os compostos dissolvidos na superfície da matriz sólida atravessam a superfície externa, onde pode ocorrer uma mudança de fase;
5. As substâncias extraíveis são transferidas para o solvente supercrítico e sucessivamente removidas do extrator.

Etapas de separação: Nesta etapa, ocorre a separação, no extrator, dos constituintes solubilizados no solvente supercrítico, a partir da redução de sua densidade, com a diminuição da pressão ou pelo aumento de temperatura.

Entretanto, a forma de separação dos compostos extraídos, depende da natureza dos constituintes envolvidos no processo.

As propriedades físicas de maior relevância nos processos de extração supercrítica, sob a ótica da transferência de massa, situam-se entre a densidade, a viscosidade e a difusividade da massa de amostra (soluto) no solvente. Estas variáveis são extremamente sensíveis a quaisquer alterações de temperatura e pressão, sendo necessária a observação contínua para a análise dos resultados obtidos.

Os parâmetros de pressão e temperatura foram investigados por Rodrigues et al. (2005b), em sua pesquisa sobre extração de óleo de castanha-do-brasil por fluidos supercríticos. A referida pesquisa analisou pressões diferentes em temperatura constante, considerando-se que para uma extração eficiente há necessidade de uma boa capacidade de solubilidade dos fluidos supercríticos, a qual é ligada diretamente à densidade dos mesmos. Assim, incrementos na pressão à temperatura constante elevam a densidade do fluido e em paralelo seu grau de solubilização.

Entretanto, de acordo com Freitas et al. (2008), alterações na temperatura, como sua elevação, promovem variações nas propriedades de transporte dos fluidos, principalmente nos expressos pelos coeficientes de difusão e viscosidade do solvente e, em paralelo, temperaturas altas aumentam a pressão de vapor do óleo. Esses aspectos tornam os fluidos favoráveis à penetração nos poros da matriz vegetal, facilitando a extração pelo solvente, e a solubilização do óleo. Por outro lado, o aumento na pressão torna os poros da matriz aptos à penetração do solvente, proporcionando maior facilidade de contato entre o solvente e os compostos a serem extraídos.

Outro aspecto relevante a ser observado, para essa forma de extração, é que esta é comumente controlada pelo transporte de massa na fase sólida, o qual pode ser dificultado pela resistência imposta pelo material a ser separado, pois a forma e a estrutura das partículas exercem diferentes graus de influência sobre o processo de extração. Entretanto, esta resistência à transferência de massa interna pode ser minimizada pela redução do tamanho dos sólidos, embora partículas demasiadamente finas possam vir a dificultar o solvente de fluir através destas,

diminuindo a transferência de massa externa, e podendo levar à redução da eficiência final da extração (BRUNNER, 1994; RUBIO-RODRIGUEZ et al., 2008).

Nos trabalhos de Rubio-Rodríguez et al. (2008), foram estudados a transferência de massa e o rendimento da extração, com partículas maiores e menores que 5 mm, obtendo-se maior êxito com partículas maiores que 5 mm, conforme mostrado no Figura 06.

Figura 6 – Influência do tamanho das partículas no rendimento da extração
Fonte: Rubio-Rodríguez et al. (2008)

Entre as propriedades físicas de grande importância na determinação das taxas de transferência de massa, nos processos de extrações supercríticas, a viscosidade atua decisivamente na eficiência do sistema de extração. Nos fluidos, as altas pressões e temperaturas influenciam diretamente na viscosidade, por exemplo, ao manter-se a pressão constante a viscosidade diminui, com o aumento de temperatura (BRUNNER, 1994). No que diz respeito à viscosidade e ao comportamento dos fluidos, Brunner (1994) afirma que a temperaturas acima do mínimo, o fluido se comporta como um gás, e abaixo desse mínimo, se comporta como um líquido.

Conforme Tilly et al. (1994), as propriedades influenciam-se mutuamente, ressaltando que a atuação da pressão sobre a viscosidade de fluidos em estado supercrítico está ligada com as características de densidade. Quando ocorre um

incremento na densidade, em paralelo ocorre um aumento nas forças intermoleculares, como resultado da redução no espaçamento entre as moléculas, o que força o escoamento molecular.

Dentre os fluidos apresentados, o CO₂ tem sido o mais utilizado, devido às suas peculiaridades e baixos valores apresentados pelas suas propriedades críticas e vantagens sobre os demais solventes, sendo considerado ideal para aplicação em produtos alimentícios, por apresentar-se como um processo isento de resíduos de solventes orgânicos, elementos considerados contaminantes e promotores de alterações importantes na composição dos alimentos (BRUNNER, 2005; SAJFROTOVÁ et al., 2005)

A aplicação da extração supercrítica em escala industrial tem se desenvolvido no fracionamento de compostos com grande valor agregado, como os ésteres de ácidos graxos ômega-3, os antioxidantes, como o tocoferol e tocotrienóis, vitamínicos lipossolúveis (A e E), escalenos, pigmentos como os carotenóides, obtenção de aromas essenciais, obtenção de óleos de citrus entre outras aplicações especiais, como na produção de café descafeinado, chás, cervejas e vinhos desalcoholizados, melhoria de *flavour* em sucos e bebidas, elaboração de carne e batata frita desengordurada, preparações e encapsulamento de especiarias, purificação, dentre outras aplicações (BRUNNER, 2005).

Outras pesquisas com extração supercrítica em frutos amazônicos têm sido desenvolvidas visando à obtenção de óleos, vitaminas, extratos e pigmentos, como por exemplo, as que foram realizadas nos frutos de bacuri (*Platonia insignis*), por Monteiro et al., (1997); buriti (*Mauritia flexuosa*), nos estudos de França et al. (1999); dendê (*Elae guineensis*), pesquisada por França e Meireles (2000); pupunha (*Guilielma speciosa*), nos trabalhos de Araújo et al. (2000); cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), com Azevedo, Kopcak e Mohamed (2003); tucumã (*Astrocaryum vulgare mart*), por Guedes (2006). Estas pesquisas incluem os parâmetros dos processos de extração supercrítica, dentre outros dados.

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS

3.5.1 Preparo das amostras

Foram utilizadas amêndoas de castanha-do-brasil padrão exportação, safra 2009/2010, provenientes da cidade de Belém do Pará. As amostras foram seccionadas e previamente aquecidas a temperatura de 50 °C, em estufa de circulação de ar marca Fabbe e trituradas em moinho Tecnal do tipo Willie TE- 650. A granulometria média das partículas de castanha-do-brasil, utilizadas para o empacotamento da célula extratora, foi determinada pela uniformização da amostra triturada, a partir de seu peneiramento utilizando peneiras da série Tyler de tamanhos 12, 14 e 20 mesh acopladas ao agitador magnético de peneiras da marca BERTEL Ltda, Brasil, modelo 0701, com seu reostato na posição de vibração ou agitação n° 8, por um tempo de 10 minutos, para a separação completa das partículas. A umidade da matéria-prima foi determinada segundo o método n° 920.151 (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2000).

A quantidade de massa retida em cada peneira foi quantificada em balança analítica da marca QUIMIS. As partículas trituradas e peneiradas foram embaladas a vácuo e armazenadas em *freezer* horizontal da marca Consul, em temperatura inferior a -10 °C. O diâmetro médio das partículas foi determinado pela equação 1 de acordo com o modelo recomendado pela ASAE (1998).

$$d_{mg} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

$$\bar{d}_i = (d_i d_{i+1})^{0,5}$$

Em que:

d_i = abertura nominal da i-ésima peneira (mm)

d_{i+1} = abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm)

w_i = massa do material retida na i-ésima peneira

3.5.2 Métodos de extração da fração lipídica

3.5.2.1 Prensagem hidráulica

As amêndoas foram previamente submetidas a aquecimento em estufa de circulação de ar forçado por 24 horas, e posteriormente prensadas em prensa hidráulica FMB SIWA com capacidade de 15 toneladas de pressão, mantidas sobre uma média de 500 g de amostra por um período de 5 minutos sobre as bateladas de amostras.

3.5.2.2 Extração sólido-líquido

Empregaram-se os equipamentos de extração soxhlet Vidrolabor. As amostras foram transferidas para cartuchos de papel filtro Whatman nº 2, com médias de 5 g por cartucho, utilizando os solventes n-hexano (faixa de ebulição entre 68 – 70 °C) Synth, P.A e éter de petróleo, Synth P.A (faixa de ebulição de 30° a 70 °C), seguindo as recomendações da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2000). A velocidade/quantidade foi fixada em torno de 6 sifonagens por hora à temperatura constante e com fluxo de gotejamento médio entre 80 e 100 gotas por minuto, com tempo total de extração de 12 horas. Após a etapa de extração, a miscela resultante foi concentrada a vácuo em evaporador rotativo da marca Laborota 4000 (Heidolph) à temperatura média de 50 °C, sendo o óleo obtido por separação do solvente podendo ser recuperado.

3.5.2.3 Extração por CO₂ supercrítico

3.5.2.3.1 **Descrição da unidade de extração**

A extração do óleo de castanha-do-brasil foi realizada no equipamento Applied Separations (Spe-ed SFE, modelo 7071, Allentown, PA, EUA), com média de 10 g de amostras por extração, apresentado na Figura 7. O equipamento está localizado na Universidade Federal do Pará, no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFPa).

Figura 7 – Fotografia do APPLIED SEPARATION/UFPA

A Unidade de Extração Supercrítica é carregada com dióxido de carbono P-4574 (CO₂), com pureza de 99,9% (Indústria White Martins, Belém-PA), proveniente do reservatório cilíndrico com capacidade de 30 kg, com uma pressão de 70 bar. A unidade de extração com fluidos supercríticos é detalhada na Figura 8.

Figura 8 - Unidade de extração supercrítica (THERMTEK /UFPA)
Fonte: Manual do Equipamento

3.5.2.3.2 Procedimento experimental na unidade de extração

3.5.2.4 Determinação das isotermas de rendimento global

A obtenção experimental das isotermas de rendimento global toma como base a máxima quantidade de material solúvel que pode ser extraído de uma matriz sólida sob determinados parâmetros de temperatura e pressão em um determinado tempo. Os ensaios para obtenção das isotermas de rendimento global foram realizados com variação de pressão e temperatura, conforme apresentado na Tabela 10. Os rendimentos de extração foram calculados utilizando a massa de óleo extraído pela massa total de amostra, conforme a Equação 2.

$$R(\%) = \left(\frac{M_{\text{óleo}}}{M_{\text{amostra}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

M_{óleo} - Massa do óleo

M_{amostra} - Massa total

Tabela 10 - Ensaios com variação de pressão e temperatura constante

Ensaio*	Temperatura (°C)	Vazão (g/minutos)	Pressão (bar)
1°	40 °C	7,04	200
			250
			300
2°	50 °C	7,04	200
			250
			300
3°	60 °C	7,04	200
			250
			300

*Ensaios realizados por 120 minutos.

3.5.3 Caracterização física e físico-química dos óleos extraídos

3.5.3.1 Acidez

A acidez dos óleos foi determinada segundo o método AOCS Cd 3d-63 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998).

3.5.3.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi realizado seguindo a metodologia AOCS Cd 3-25 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998).

3.5.3.3 Densidade

Para as determinações das densidades dos óleos, foi utilizado um densímetro digital (KEM KYOTO ELECTRONICS, modelo DA-130), à temperatura de 25 °C. O valor obtido das densidades foi lido diretamente no equipamento.

3.5.3.4 Viscosidade

Para as análises das viscosidades dos óleos, utilizou-se um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, tipo nº 520 23), de acordo com a norma ISO 3105, ASTM 446 a uma temperatura de 40 °C. O tubo utilizado para se colocar a amostra foi o capilar de nº 200. O cálculo da viscosidade é dado pela Equação 3:

$$V = K(t - v) \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

V - viscosidade cinemática (cSt ou mm²/s);

K - constante de referência do capilar; ($k=0,25$)

t - tempo obtido no decorrer da análise (s);

v - constante de correção cinética para t . ($v=0,0$)

As constantes de referência do capilar e de correção cinética são fornecidas pelo fabricante, enquanto que o tempo é lido no equipamento.

3.5.3.5 Índice de refração

O índice de refração foi avaliado por meio do método da AOCS Cc 7- 25 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998), utilizando um refratômetro Abbé (Arealitic Jean), e a leitura foi feita à temperatura ambiente em torno de 26 °C, posteriormente corrigida para a temperatura de 25 °C, segundo a Equação 4.

Deve-se observar que as correções de temperatura podem ser feitas para pequenas diferenças de $T < 3$ °C).

$$R = R' + (T' - T) \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

$K = 0,00035$ a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

$K = 0,00036$ a $T = 20, 50, 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$K = 0,00037$ a $T \geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

T' = temperatura em que é feita a leitura R'

T = padrão

R' = leitura em T'

3.5.3.6 Índice de peróxido

O índice de peróxido do óleo foi realizado segundo o método Ácido Acético-Clorofórmio AOCS Cd 8 -53 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998).

3.5.3.7 Teor de água

O teor de água foi realizado segundo o método Ca 2d-25 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998).

Todas as amostras foram analisadas em triplicatas e os valores apresentados correspondentes às médias destes valores.

3.5.4 Análise colorimétrica dos óleos

A análise de cor dos óleos de castanha-do-brasil, obtidos sob diferentes formas de extração, foi determinada utilizando-se um colorímetro Minolta CE (CR-310), obtendo-se os valores de L^* , a^* , b^* , sendo que L^* representa a luminosidade; a^* define a transição da cor verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e b^* representa a transição da cor azul ($-b^*$) para a cor amarela ($+b^*$). As medidas foram realizadas em triplicatas, obtendo-se os valores médios de L^* , a^* e b^* .

Na área alimentícia, as normas internacionais para a mensuração de cor foram definidas pela Commission Internationale d'Eclairage (CIE), em 1931, que estabeleceu a nomenclatura do sistema CIE. Nesta pesquisa, será utilizado o sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*), relatado por Motta (2005). O equipamento foi calibrado

nos seguintes parâmetros $L^* = 97,51$; $a^* = +0,34$; $b^* = +1,73$, (dados definidos pelo fabricante). Seu resultado expressa a variação de cor (ΔE), dado pela Equação 5.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

3.5.5 Caracterização do perfil de ácidos graxos

A preparação dos metil ésteres de ácidos graxos seguiu a recomendação metodológica da organização internacional de padronização ISO 5509 (1978). As amostras de 1,0 g de óleo foram pesadas em tubos, adicionando-se 10,0 mL de n-heptano e levadas à agitação. A seguir, foram adicionados 0,50 mL de solução de NaOH e 2,0 mol/L em metanol e novamente agitadas por 20 segundos. Após a separação das fases, o sobrenadante foi coletado para posterior análise no cromatógrafo a gás (MILINSK et al., 2008).

As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso marca Varian 430 GC, acoplado a um microcomputador com o *software Galaxie Chromatography*. As condições cromatográficas foram as seguintes: coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (SUPELCO USA), com 100 m de comprimento, com 0,25 mm de diâmetro interno, contendo 0,2 µm de polietilenoglicol em seu interior.

As condições de operação foram: injeção Split, razão de 50:1; temperatura da coluna de 140 °C por 5 minutos, programada numa taxa de elevação de 4 °C por minuto até 240 °C, com gás de arraste hélio, em pressão isobárica de 37 psi, velocidade linear de 20 cm/segundo; gás make-up: hélio a 29 mL/minuto; temperatura do injetor 250 °C, marca Varian CP8410 (Autosampler); temperatura do detector 250 °C. A composição qualitativa será determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões de ácidos graxos.

A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa (DÍAZ GAMBOA; GIOELLE, 2003), de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1997). Todas as amostras foram analisadas em triplicatas e os valores apresentados correspondentes às médias destes valores.

3.5.6 Análise estatística dos resultados

As análises físico-químicas e o perfil de ácidos graxos foram realizados em triplicatas (média $\pm$ desvio padrão), e os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística, com o auxílio do programa *Statistica* versão 7.0 (STATSOFT INC., 2000), empregando as seguintes metodologias estatísticas: Análise de variância (ANOVA) com nível de 5% de significância estatística; Teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Análises dos rendimentos dos métodos de extração com prensagem hidráulica, solvente orgânico (éter de petróleo e hexano) e extração com fluido supercrítico

Os resultados apresentados pelos diferentes métodos de extração mostram os rendimentos e sua relação custo-benefício, considerando-se as peculiaridades de cada método e os parâmetros utilizados nas respectivas formas de extração.

3.6.1.1 Extração por prensagem hidráulica

O método de extração utilizando a prensagem hidráulica apresentou o resultado de 52% de extração total em óleo, rendimento relativamente bom se considerar a capacidade de força da prensa (15 t) sobre as amostras e as perdas advindas desta técnica podem ocorrer em virtude de:

- Considerável perda de material sólido retido nas camisas de retenção, principalmente nos orifícios de pré-filtração existentes no porta-amostra;
- A possibilidade do método não exercer pressão necessária sobre todo o montante da amostra, o que pode representar perda de eficiência no método;
- Possibilidade de perda de óleo durante a retirada ou separação do material comprimido (torta desengordurada ou parcialmente desengordurada), pois considerável parte do material localizado na porção inferior do porta-amostra, ainda permanece em contato com o óleo resultante da extração;
- O método mantém durante o tempo de extração a amostra *in natura* e o material extraído (óleo) em contato direto com seus principais agentes oxidantes, ar, calor, luz, dentre outros;

- Entretanto, é o método mais economicamente viável em relação a seu custo de aquisição, manutenção, instalação e utilização;
- Não requer grandes conhecimentos técnicos para sua operação;
- Pode ser adaptável em praticamente qualquer lugar, não requerendo instalações adaptadas ou específicas para o seu funcionamento;
- É o método mais utilizado nas usinas e micro-usinas de extração industrial de oleaginosas amazônicas;
- Não gera resíduos poluentes e contaminantes ao meio ambiente;
- O material obtido é bruto, sem quaisquer resíduos de componentes químicos;
- Não necessita de energia elétrica (prensa hidráulica) para o seu funcionamento, atuando apenas sob força manual (mecânica), com auxílio de sistemas de alavancas;
- Apresenta ainda a grande vantagem de não utilizar qualquer solvente para sua extração, resultando ao final do processo óleo e torta totalmente isento de resíduos de solventes orgânico, considerando-se um método limpo de extração tanto para a matéria-prima quanto para o ambiente.

3.6.1.2 Extração sólido-líquido

Os resultados das extrações utilizando solventes orgânicos, apresentados foram próximos, sendo o percentual para o hexano de 67,73% e para a extração com éter de petróleo de 67,32%. Estes resultados confirmam o alto valor energético desse fruto. Comparado com as pesquisas de Santos (2008), com valor médio de 65,33% e Neto et al., (2009), com 68,58%, verifica-se a maior proporção dos lipídios na composição de seus macronutrientes situados na faixa entre 60 e 70% de teor lipídico. A relação custo-benefício desta forma de extração pode ser expressa por:

- Considera-se como uma das formas de extração com os valores mais próximos do real existente na matéria-prima, oferecendo bons rendimentos quantitativos em massa de óleo extraído;
- As amostras ficam parcialmente protegidas dos fatores deteriorantes/oxidativos nos cartuchos de extração;
- O material resultante, composto da mistura óleo e solvente (miscela), não apresenta dificuldade de separação;
- O solvente resultante da separação é recuperado e reutilizável.

Entretanto, o método apresenta algumas ressalvas para sua utilização, que devem ser relatadas em sua relação custo-benefício, dentre as quais:

- Sua utilização requer local de instalação específico e adequações elétricas e hidráulicas, ou se utilizar outros equipamentos de resfriamento (resfriadores, banho termoeestático) agregados, variável conforme o modelo do equipamento utilizado;

- Os equipamentos utilizados por esse método, como *Soxhlet* e outras vidrarias, requerem materiais específicos de baixa resistência mecânica, compostos de vidros de diferentes formas e encaixes, com maior e menor resistência às variações de temperatura e choques mecânicos;

- Necessidade de energia elétrica e de outros equipamentos para sua utilização (variável com o modelo), dentre eles, estufa, rota evaporador, resfriador, manta de aquecimento etc.;

- Requer considerável conhecimento para sua utilização, pela montagem do equipamento, definição dos solventes e seus pontos de ebulição, separação dos componentes da miscela resultante, remoção de material recuperado;

- Os solventes de maior uso na extração lipídica são na maioria derivados do petróleo, estando economicamente sujeitos às oscilações do mercado petroquímico;

- Estes solventes são normalmente poluidores do meio ambiente, necessitando de tratamento de seus rejeitos para sua eliminação;

- São considerados danosos à saúde, inflamáveis e corrosivos para alguns materiais;

- O tempo de extração requerido é considerado alto e necessita de aplicação de temperatura;

- Apresentam a possibilidade de deixar resíduos de solventes remanescentes na matéria-prima, provocando possíveis alterações de suas características sensoriais;

- Seus gastos econômicos relativos à utilização e manutenção são consideráveis, em decorrência do gasto de energia elétrica e de água para o resfriamento que nesta pesquisa girou em torno de 12 horas de consumo.

3.6.1.3 Extração com CO₂ supercrítico

Após a análise dos resultados obtidos nos ensaios com amostras de partículas médias em torno de 1,0 mm de diâmetro (utilizando aproximadamente um terço de material retido em cada peneira), com umidade média em torno de 3,0%, foi possível definir os melhores parâmetros de extração com base no rendimento global obtido, ou seja, um padrão de extração realizada com o dióxido de carbono em estado supercrítico (CO₂), seguindo-se os melhores parâmetros de pressão e temperatura para o óleo de castanha-do-brasil. Os resultados das isotermas de rendimento global são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Isoterma de rendimento global da extração do óleo de castanha-do-brasil
Os dados representam as médias das extrações nas temperaturas de 40,50 e 60 °C, nas pressões de 200, 250 e 300 bar

As alterações comportamentais nas isotermas de rendimento global podem ser observadas nas faixas de temperaturas de 40, 50 e 60 °C, à pressão de 200 bar, apresentando médias de 34,30% para 40 °C; 31,29% para 50 °C e de 22,67% a 60 °C.

Na avaliação dos ensaios, os parâmetros de temperatura a 40 °C e pressões de 250 e 300 bar apresentaram rendimentos globais próximos de 55,10% e 55,80%.

Nas temperaturas de 50 °C e 60 °C, ambos na pressão de 250 bar, os resultados mantiveram-se no mesmo patamar com 55,54% e 53,40%, respectivamente.

Nos experimentos realizados nos parâmetros de temperaturas de 50 e 60 °C, na pressão de 300 bar, os rendimentos médios foram de 65,60% e 67,20%, respectivamente. No último parâmetro de temperatura e pressão, o resultado obtido

encontra-se similar aos resultados alcançados na forma de extração com os solventes orgânicos.

Assim, é possível inferir, a partir dos resultados obtidos nos experimentos de isoterma de rendimento global, que os parâmetros de temperatura e pressão influenciam na obtenção do óleo de castanha-do-brasil, e sua extração tem eficiência máxima na faixa de temperatura de 60 °C e na pressão de 300 bar.

Os resultados estão de acordo com constatações de Freitas et al. (2007), ao relacionarem o efeito da elevação de temperatura com as variações nas propriedades de transporte dos fluidos, como a viscosidade e a difusão do solvente, além de elevar a pressão de vapor do óleo. Todas essas variáveis, alteradas pelo aumento da temperatura, facilitam a penetração dos fluidos nos poros da matriz vegetal, favorecendo a retirada do conteúdo lipídico pelo solvente e a consequente solubilização do óleo.

Quanto aos resultados obtidos pela alteração da pressão, sua elevação promove maior permeabilidade do solvente aumentando consecutivamente a superfície de contato entre os compostos extraíveis e o solvente de extração, assim, pode-se considerar que aumentos na pressão e temperaturas constantes podem elevar a densidade dos fluidos e seu poder de solubilização (RODRIGUES et al., 2005; FREITAS et al., 2007).

Apesar dos experimentos terem sido realizados em três níveis de temperatura, o rendimento global apresentou dois comportamentos. Nas pressões mais baixas, entre 200 e 250 bar, pode-se observar um fenômeno denominado de retrogradação que consiste na diminuição da solubilidade, com o aumento da temperatura a uma dada pressão (RODRIGUES et al., 2003). Já em pressões mais elevadas (300 bar), o efeito do aumento da pressão de vapor do extrato não é mais importante do que o efeito da densidade do solvente.

Assim, segundo Condori (2005), duas propriedades físico-químicas afetam o rendimento global do extrato em fluidos supercríticos: (i) densidade do fluido supercrítico e (ii) pressão de vapor e/ou sublimação do extrato.

Detalhando os estágios apresentados na Figura 9, é possível observar que nas pressões abaixo de 240 bar, o comportamento apresentado pelas curvas, em relação à solubilidade do soluto, há predominância da densidade do solvente (CO₂), sobre a eficiência do processo nessa fase de extração, apresentando maior

influência sobre o rendimento das extrações referentes ao óleo de castanha-do-brasil.

Na pressão de 250 bar, observa-se um ponto de interseção entre duas curvas, expressas pelas temperaturas de 40 °C e 50 °C. De forma geral, observa-se um ponto de convergência entre os comportamentos gráficos referentes aos rendimento, pois, na temperatura de 60 °C, o rendimento nessa faixa de pressão aproxima-se dos demais parâmetros de temperatura.

No segundo nível, em pressões acima de 250 bar, as diferenças de rendimento entre as faixas de temperaturas aplicadas nas condições de extração, mostram as influências que esses parâmetros impõem sobre a matriz vegetal. Pode-se inferir que nesta fase há maior importância no sistema é pautada na pressão de vapor do soluto sobre a matriz, apresentando maior influência sobre os resultados das extrações.

A importância da obtenção das curvas de rendimento global pode ser expressa pela possibilidade em permitir a observação dos comportamentos no decorrer das modificações nos parâmetros de temperatura e pressão na solubilidade do óleo, mostrando o ponto onde ocorre a inversão em grau de importância entre a densidade do fluido e a pressão de vapor do soluto, além de fornecer dados para a otimização das condições operacionais de extração sucessivas.

Esses resultados coadunam com os dados encontrados nas pesquisas de Rodrigues et al. (2005), com óleo de castanha-do-brasil, com maior eficiência observada nos parâmetros de temperatura e pressões elevadas, confirmando a relação entre estas variáveis, ou seja, temperaturas e pressões mais elevadas apresentaram maior rendimento para esse óleo.

Nas pesquisas com extrações de gordura de sementes fermentadas de cupuaçu com fluidos supercrítico, Azevedo, Kopcak e Mohamed (2003) observaram que o aumento na pressão à temperatura constante resulta num incremento na solubilidade da gordura do cupuaçu, causada pelo aumento da densidade do solvente.

Nas pesquisas de Ozkal, Salgin e Yener (2005), com óleo de avelã, observou-se que na faixa de 150 bar a solubilidade decresce com o aumento de temperatura e o oposto ocorre a partir de 300 bar; em paralelo, há o aumento de extração proporcional de óleo.

Nessa pesquisa, o rendimento médio do óleo de avelã na temperatura de 60 °C e a 300 bar de pressão, foi de 50% de óleo; e a 450 bar com temperatura entre 50 e 60 °C, o rendimento manteve a média de 50% para todas as temperaturas. O maior rendimento médio foi encontrado em torno de 59% a temperatura de 60 °C, com pressão de 600 bar. Assim, é possível avaliar que a mudança na solubilidade do óleo de avelã mostra um incremento com pressões nas faixas entre 30 Mpa e 60 Mpa a temperaturas entre 50 °C e 60 °C (OZKAL; SALGIN; YENER, 2005).

Palazoglu e Balaban (1998) constataram que os diâmetros médios das partículas também interferem no rendimento das extrações de óleo. Em amêndoas de pistache, a média foi de 29%, com experimentos realizados com partículas na faixa de 1,0 a 1,68 mm, com parâmetros de extração de 50 °C e 350 bar.

Nos experimentos com noz pecan e amendoim, com diâmetros médios das partículas entre 1,76 e 2,36 mm, o rendimento obtido nas extrações foi de 49% e 55% (PASSEY; GROS-LOUIS; 1993; GOODRUM; KILGO, 1987).

Em extração com soja, as partículas médias de 0,81 mm, o rendimento médio foi de 67%, com experimentos realizados na faixa de 25 a 50 °C e 550 bar (SNYDER; FRIEDRICH; CHRISTIANSON, 1984).

Em outra pesquisa, a solubilidade do óleo da semente de uva demonstrou um decréscimo durante a extração com CO₂, nos parâmetros de 40 °C, com pressão de 290 bar. Isto pode estar relacionado com o alto percentual de ácidos graxos livres, especialmente mono e diglicerídeos, sendo a solubilidade relacionada diretamente à composição em triglicerídeos e este, por sua vez, depende do tipo de ácidos graxos acoplados à cadeia de glicerídeos (HASSAN et al., 2000; SOVOVA, et al., 2001).

Nas pesquisas realizadas por Rodrigues et al. (2005), com extrações supercríticas de óleo de castanha, e Snyder, Friedrich e Christianson (1984), com o óleo de soja, observou-se altos rendimentos com temperaturas entre 50 e 60 °C em altas pressões, com diâmetro médio de partículas para a soja de 0,81 mm. Hassan et al. (2000) e Sovová et al. (2001) observaram em suas pesquisas que o rendimento, a temperatura, a pressão e a composição dos óleos podem interferir na solubilidade dos óleos e conseqüentemente no rendimento obtido, como o observado nesta pesquisa.

As pesquisas com extração supercrítica com outros frutos amazônicos, como bacuri (*Platonia insignis*), por Monteiro et al. (1997), avaliaram a composição e o rendimento dos extratos dessas sementes, de acordo com o método de extração aplicado.

No fruto do buriti (*Mauritia flexuosa*), França et al. (1999) avaliaram a extração de carotenóides e de lipídios, a partir do fluido supercrítico (CO₂), nas pressões de 200 e 300 bar, obtendo rendimento médios de 7,0 e 8,0%, respectivamente.

Nos estudos de Guedes (2006), sobre a extração de óleo da polpa de tucumã (*astrocaryum vulgare*, mart.), por CO₂ supercrítico, obteve-se um rendimento médio de 18% em óleo, com alto valor em perfil de ácidos graxos e teores de carotenóides totais.

Nas sementes de cupuaçu, Azevedo, Kopcak e Mohamed (2003) mostraram as interações entre as condições de extração das frações lipídicas, aplicando os fluidos supercríticos, obtendo média de rendimento de 620 g/kg de gordura por quilograma de sementes de cupuaçu. Observaram a efetividade dessa forma de extração nos rendimento de lipídios, extrações de carotenóides e vitaminas.

Nos frutos de pupunha (*Guilielma speciosa*), Araújo et al. (2000) aplicaram a extração com fluido supercrítico, utilizando o CO₂ e investigaram a influência da pressão e da temperatura na qualidade do óleo e as relações entre o rendimento e a manutenção de sua qualidade pós-extração. Estas pesquisas, dentre outras, incluem diversas análises aplicando o fluido supercrítico, tendo o CO₂ como o solvente de referência.

Nesta pesquisa, a extração com CO₂ supercrítico foi aplicada às amêndoas de castanha-do-brasil para a obtenção de seu óleo, mostrando maior rendimento entre as oleaginosas amazônicas tomadas como base nesta pesquisa. Outras formas de extração foram avaliadas em paralelo com base nas peculiaridades de cada sistema sobre o material extraído, norteando a relação custo-benefício de cada método sobre a qualidade da matéria-prima e seu respectivo enquadramento no objetivo almejado.

Dentre os aspectos analisados, com base nas formas de extração avaliadas, destacam-se o rendimento, fatores econômicos, ambientais, qualidade da matéria-prima, características físico-químicas, perfil em ácidos graxos, dentre outros

aspectos. O resultado apresentado para as formas de extração pode ser comparado a partir de seus rendimentos percentuais representados na Figura 10.

Figura 10 - Percentuais de rendimento entre as formas de extração

Os resultados expressos pela Figura 10 mostram um maior rendimento para as formas de extração sólido-líquido, com os reagentes éter de petróleo e hexano e para a extração com CO₂ em estado supercrítico, com valores muito próximos 67,73%; 67,32% e 67,20%, respectivamente. Quanto à forma de extração por prensagem hidráulica, seu rendimento médio mostrou-se inferior às demais formas de extração com média de 52,0%.

A opção pelo método de extração a ser aplicado deve seguir parâmetros de escolha que levem em consideração a matéria-prima, a eficiência do processo, a complexidade ou simplicidade do método de extração, seu custo, sua velocidade de extração, possibilidades de perdas ou degradações, ausência de rejeitos de produtos químicos, a qualidade do produto extraído, entre outros aspectos.

Os resultados obtidos quantitativamente apontam para a forma de extração sólido-líquido e para a extração com CO₂ em estado supercrítico, como os métodos de maior eficiência com base nos respectivos rendimentos para a extração com o óleo de castanha-do-brasil. Entretanto, quando analisados os aspectos relacionados à qualidade do material obtido, bem como sobre os parâmetros anteriormente destacados, observa-se desvantagens significativas para a utilização da forma de extração via solventes orgânicos, dentre as quais se podem destacar:

- Os solventes utilizados requerem um longo tempo de extração (horas) ou até dias para se obter resultados satisfatórios, obtendo extratos ou misturas que necessitam de uma etapa seguinte para sua separação e concentração por evaporação do solvente, podendo permitir a presença de rejeitos na amostra.

- Outros aspectos relacionados a este método situam-se sobre o ponto de vista ecológico e de segurança laboratorial: sua aplicação gera acúmulos de substâncias tóxicas ou emissão destes para a atmosfera durante sua utilização.

Esses contrapontos relacionados ao método de extração sólido-líquido direcionam as pesquisas para o método de extração com CO₂ em estado supercrítico como o método de escolha para essa oleaginosa, com grandes vantagens sobre as demais formas de extração avaliadas.

Quando relacionados aos aspectos de qualidade do material extraído apresentam a conveniência de impedir o contato da amostra com os elementos deteriorantes dos óleos (luz, calor, oxigênio) e o material extraído não necessita de tratamentos posteriores para sua utilização. Sob a ótica ambiental, não apresenta rejeitos poluidores, sem riscos de toxicidade; quanto aos aspectos econômicos, seu custo é minimizado pela relação custo-benefício, em prol de um método eficiente e limpo ambientalmente.

Os resultados obtidos com o fluido supercrítico foram comparados sob diversos aspectos àqueles obtidos por métodos de extração convencionais, mostrando-se quantitativamente e qualitativamente o sistema de extração mais eficiente para a obtenção do óleo de castanha-do-brasil.

3.6.2 Análises físico-químicas dos óleos

Os resultados das análises físico-químicas dos óleos da castanha-do-brasil são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização físico-química dos óleos de castanha-do-brasil

FORMAS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CASTANHA				
Análises	Prensagem hidráulica	Éter de petróleo	Hexano	CO₂ supercrítico
AGL ácido oléico (%)	0,32 ± 0,12 ^b	0,24 ± 0,00 ^a	0,23 ± 0,02 ^a	0,813 ± 0,00 ^c
Índice de peróxido (mEqkg ⁻¹)	4,06 ± 0,30 ^c	2,93 ± 0,23 ^{ab}	2,99 ± 0,20 ^b	3,40 ± 0,20 ^{ac}
Índice de saponificação (mgKOH/g)	181,53 ± 6,30 ^a	184,10 ± 1,80 ^a	181,55 ± 6,63 ^a	187,20 ± 2,71 ^a
Índice de refração	1,46 ± 0,00 ^a	1,46 ± 0,00 ^a	1,46 ± 0,00 ^a	1,46 ± 0,00 ^a
Densidade (g/cm ³)	0,91 ± 0,00 ^a	0,91 ± 0,00 ^a	0,91 ± 0,00 ^a	0,91 ± 0,00 ^a
Teor de água (%)	0,03 ± 0,00 ^{ab}	0,04 ± 0,00 ^a	0,04 ± 0,00 ^a	0,03 ± 0,00 ^b
Viscosidade (cSt)	41,06 ± 0,03 ^b	42,08 ± 0,37 ^a	41,02 ± 0,04 ^b	41,31 ± 0,27 ^b

Dados representam a Média ± Desvio-padrão das triplicatas das análises.

Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças significativas.

As análises físico-químicas dos óleos apresentam resultados relacionados à conservação e à qualidade dos óleos, por meio de parâmetros, como a acidez, que é uma variável relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima. Seu resultado pode revelar o estado de conservação do óleo, baseado na ação deteriorante da temperatura, da luz e do oxigênio – que aceleram a decomposição dos glicerídeos, acompanhados da formação de ácidos graxos livres.

Os resultados da Tabela 11 são mostrados na seguinte sequência, extração por prensagem hidráulica, extração sólido-líquido, com os solventes éter de petróleo e hexano e por CO₂ em estado supercrítico.

A acidez nos óleos obtidos sob diferentes formas de extração apresentaram médias de 0,32%; 0,24%; 0,23% e 0,81%, expressas em ácido oléico, mostrando diferença significativa entre as formas de extração por prensagem hidráulica e por CO₂ supercrítico, com $p \leq 0,05$ avaliados pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Nas pesquisas de Rodrigues et al. (2005b), com óleo de castanha-do-brasil e macadâmia, obtidos por prensagem hidráulica com valores de acidez expressos em percentual de ácido oléico, a média encontrada foi de 0,24 e 0,20 (%AGL), respectivamente, próximos aos encontrados nesta pesquisas em extrações sólido-líquido, com os solventes éter de petróleo e hexano, com médias de 0,24 e 0,23

(%AGL). Os autores relatam que outras formas de extração, como o uso de solventes, podem elevar o valor da acidez (RODRIGUES et al., 2005b).

Nas pesquisas de Freitas et al. (2007), os valores de acidez para o óleo de castanha-do-brasil foram de 0,55 e 0,56 (%AGL). Dentre as formas de extrações avaliadas, o valor mais próximo encontrado foi em média de 0,32 (%AGL), obtido sob prensagem hidráulica. Estes valores confirmam a manutenção da qualidade do óleo de castanha-do-brasil, analisado nesta pesquisa.

O resultado apresentado pela acidez na forma de extração lipídica, utilizando o CO₂ em estado supercrítico, foi em média de 0,81 (%AGL). Quando comparada às outras formas avaliadas, esta pesquisa mostrou-se superior às demais formas de extração, fato que pode ser explicado pela interação entre o agente extrator e o percentual de água presente na amostra, resultando em interações que elevam a acidez do óleo extraído (TURNER, KING; MATHIASSEN, 2001).

Outro fato a ser considerado é a possibilidade de alteração das matérias-primas, prévias à etapa de extração, em virtude do período de seu armazenamento para a realização da análise ter sido bem maior que para as demais formas de extração avaliadas, o que poderia alterar sua composição e qualidade. E, nesse aspecto, a acidez é um dos principais indicativos de padrão de qualidade e estado de conservação da matéria-prima, com maior formação de ácidos graxos livres, modificando a acidez (TURNER; KING; MATHIASSEN, 2001).

Em suas pesquisas com extrações supercríticas de vitaminas lipossolúveis, Turner, King e Mathiasen (2001) relatam, com relação à acidez, que a quantidade de água presente na amostra pode atuar de forma paradoxal, ora atuando como facilitador da extração, ora dificultando-a, por impedir possivelmente o contato do fluido supercrítico com o material a ser extraído. A água pode provocar efeitos de hidrólise e de degradação no material, pois a presença de CO₂ em contato com a água pode elevar sua acidez, em virtude da absorção daquele pela água.

Outro fato relatado por Rodrigues et al. (2005b), para as variações dos valores de acidez na amostra, são as suas condições de armazenamento, tais como a temperatura e a umidade altas, que podem alterar a qualidade do óleo, aumentando sua acidez livre. No caso das oleaginosas amazônicas, estes fatores norteiam a qualidade de seus subprodutos em virtude das próprias peculiaridades caracterizadas pelo clima de temperaturas e umidade altas da região.

Esses resultados mostram que as formas de extração avaliadas para o óleo de castanha-do-brasil alteram de forma significativa a acidez dos óleos. Esse valor representa um dos parâmetros de controle de qualidade mais importante para os óleos. Independentemente das formas de extração, os valores obtidos encontram-se de acordo com os padrões definidos pela ANVISA para óleos prensados a frio e não refinados, estabelecendo valores máximos de 4,0 mg KOH/g de óleo (BRASIL, 2005).

Outro parâmetro de avaliação da qualidade dos óleos determinado foi o índice de peróxido, que consiste em avaliar os estágios iniciais do processo oxidativo. Esta avaliação pode determinar as concentrações de hidroperóxido que sejam capazes de oxidar o iodeto de potássio, quantificando sua concentração. Esse índice é o mais utilizado na determinação da qualidade de óleos e gorduras.

Os valores encontrados pelo índice de peróxido para os óleos de castanha-do-brasil mostram diferenças significativas em nível de 5% para o óleo obtido por prensagem hidráulica, em relação às demais formas de extração.

O resultado do índice de peróxido da forma de extração sólido-líquido, utilizando o solvente éter de petróleo e hexano, foi 2,93 e 2,99 mEqkg⁻¹, próximos aos encontrados por Carvalho et al. (2008), em pesquisas com óleo de soja durante sua estocagem, com média de 2,10 mEqkg⁻¹.

O valor médio obtido para este índice com o óleo extraído por prensagem hidráulica foi de 4,06 mEqkg⁻¹, inferior aos valores encontrados nas pesquisas de Ferrari e Souza (2009), com óleo de girassol, com média para o índice de peróxido de 5,88 mEqkg⁻¹.

Os resultados do índice de peróxidos do óleo obtido por extração com CO₂ supercrítico e extrações sólido-líquido foram de 3,40; 2,93 e 2,99 mEqkg⁻¹. Esse resultado está próximo ao encontrado por Neto et al. (2009), em pesquisas com óleo de castanha-do-brasil, obtido por extração sólido-líquido com média de 2,92 mEqkg⁻¹. Esses dados revelam as variações na conservação da matéria-prima e as alterações que o tempo de armazenamento, tempo de análise e as peculiaridades do método de extração lipídica podem provocar na estabilidade oxidativa do óleo extraído.

Os resultados obtidos pela acidez e índice de peróxido nas formas de extração avaliadas apresentam-se de acordo com os valores determinados pela

ANVISA para óleos prensados a frio e não refinados, com valores máximos estabelecidos nas faixas de $15,00 \text{ mEqkg}^{-1}$ de óleo e $4,00 \text{ mgKOH/g}$, para os índices de peróxidos e de acidez, respectivamente (BRASIL, 2005).

Outro parâmetro avaliado é o índice de saponificação nas análises de óleo e gorduras, que tem sua importância pautada no fornecimento de uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto peso molecular. É possível verificar que os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem uma quantidade maior de álcali para a saponificação. Assim, pode ser avaliado pela quantidade de álcali necessário no processo. Portanto, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos contidos nos trigliceróis (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Este índice pode ser definido como a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade determinada de amostra de óleo ou gorduras, expressando o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para promover a saponificação de um grama de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Os resultados do índice de saponificação (Tabela 11) não mostraram diferenças significativas entre os óleos. Esses resultados estão próximos aos encontrados por Ferreira et al. (2006) e Neto et al. (2009), em pesquisas com óleo de castanha-do-brasil, com índice de saponificação de $198,58 \text{ mgKOH/g}$ e $187,50 \text{ mgKOH/g}$, respectivamente, mostrando valores próximos aos apresentados por esta pesquisa com as formas de extração do óleo de castanha nos métodos sólido-líquido, com médias de $184,10$ e $181,55 \text{ mgKOH/g}$; prensagem hidráulica com média de $181,53$ e $187,20 \text{ mgKOH/g}$, na extração com CO_2 supercrítico.

O resultado apresentado pelo índice de saponificação na forma de extração sólido-líquido é semelhante ao relatado na pesquisa com óleo de noz pecã com o valor encontrado de $184,30 \text{ mgKOH/g}$, próximo aos valores observados nas extrações sólido-líquido com éter de petróleo; hexano e por prensagem hidráulica com médias de $184,10$; $181,55$ e $181,53 \text{ mgKOH/g}$ respectivamente (ORO, 2007).

A avaliação do índice de refração dos óleos e gorduras mostra-se como uma variável peculiar de cada material. Apresenta-se relacionada aos graus de saturação das ligações, podendo apresentar padrões diferenciados por influência de fatores

como o teor de ácidos graxos livres, seu grau de oxidação e tratamento térmico (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Os índices de refração apresentados pelo óleo de castanha-do-brasil foram em média de 1,46, tanto para os óleos obtidos por extração com éter de petróleo e CO₂ supercrítico, quanto por hexano e prensagem hidráulica, não havendo assim diferenças significativas entre os resultados, com $p > 0,05$.

Esses resultados mostram-se semelhantes aos encontrados por Neto et al. (2009) e Ferreira et al. (2006), em suas pesquisas de caracterização de óleo bruto de castanha-do-brasil, apresentando média de 1,466 de índice de refração, à temperatura de 20 °C e de 1,4451 a 25 °C.

Em óleo de bacuri e noz pecã, relatados nas pesquisas de Hiane et al. (2003) e Oro (2007), os valores encontrados foram de 1,467 e de 1,469, ambos à temperatura de 40 °C. Estes dados podem refletir o alto teor de ácido oléico presente nestes óleos e que as formas de extrações não alteram o índice de refração apresentados por estes óleos.

A análise de densidade dos óleos avaliados apresentou médias de 0,91 (g/cm³) para o óleo extraído por prensagem hidráulica, com éter de petróleo, média de 0,91 (g/cm³), para o óleo extraído por CO₂, 0,91 (g/cm³) e para o óleo extraído com hexano, 0,91 (g/cm³), não apresentando diferenças significativas entre as amostras, com $p > 0,05$. Esse resultado mostra que as formas de extração avaliadas não alteram a densidade dos óleos de castanha-do-brasil avaliados sob estes métodos de extração.

Esses resultados apresentados estão próximos aos relatados nas pesquisas de Ferreira et al. (2006), com óleo de castanha-do-brasil, com média de 0,91 (g/cm³); e de 0,91 (g/cm³), nos óleos de tucumã, analisados por Ferreira et al. (2008).

A avaliação da viscosidade refere-se, entre outros aspectos, ao estudo do comportamento do fluxo do material, definido pela reologia, ciência que estuda a descrição das propriedades mecânicas dos materiais, sob diversas condições, como a capacidade de escoar e/ou de apresentar deformações reversíveis (ADAMS; GELLER; GOODRU, 2003).

Os resultados apresentados na viscosidade dos óleos mostraram que apenas o óleo extraído com o éter de petróleo apresentou diferença em nível de 5%

de significância estatística em relação às demais formas de extração avaliadas. Com valor médio de 42,08 (cSt) e os demais com médias de 41,32; 41,02 e 41,07 (cSt) para as formas de extrações CO₂, hexano e prensagem hidráulica, respectivamente.

Nas pesquisas de Ceriane et al., (2008) a viscosidade dos óleos como o da castanha-do-brasil, o babaçu, o buriti e a macadâmia foi avaliada em diferentes temperaturas, com média de 31,86 para a castanha; 26,36 para o óleo de babaçu; de 35,77 para o Buriti e 35,26 (cSt) para a macadâmia. Quando comparadas à condição de temperatura aplicada nesta pesquisa (40 °C), o valor de viscosidade para o óleo castanha-do-brasil apresentou-se maior. Entretanto, se for comparado este mesmo dado obtido com o relatado na temperatura de 30 °C, por Ceriane et al., (2008), observa-se um resultado próximo com média de 46,72 (cSt).

Outro elemento importante avaliado foi o teor de água ou umidade que representa um dos parâmetros de controle mais importantes para óleos, gorduras e sementes de oleaginosas, uma vez que a estabilidade desses alimentos diminui com o aumento dessa propriedade (KAIJSER; DUTTA; SAVAGE, 2000; RUBIO-RODRIGUEZ et al., 2008).

Segundo Rubio-Rodriguez et al. (2008), as pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de avaliar a influência do teor de água na amostra e sua relação com o rendimento da extração. King, Johnson e Friedrich (1989), em suas pesquisas, têm relacionado um proporcional aumento do rendimento com a secagem da matéria-prima, verificado após a extração com CO₂ supercrítico.

Dunford, Goto e Temelli (1998), em pesquisas sobre extrações de óleo de peixes com diferentes teores de umidade, observaram que a solubilidade decresce com o aumento do nível de umidade. Assim, é possível assumir que a influência da solubilidade do óleo extraído com CO₂ supercrítico está diretamente relacionada à concentração de água na fase fluida, relacionada a possível interação negativa entre o óleo e a água na fase supercrítica. Apesar de apresentar-se como um componente polar, ela é solúvel na pressurização com CO₂. Este fato pode ter influência negativa sobre a dissolução do óleo no fluido em estado supercrítico.

O teor de água ou umidade avaliado mostrou diferenças significativas entre as formas de extração avaliadas. As menores médias foram observadas nos métodos que utilizaram o CO₂ e a prensa hidráulica, com médias de 0,03 já as

maiores no método sólido-líquido, com médias iguais de 0,04 para as extrações com os solventes éter de petróleo e hexano.

Em pesquisas com óleo de noz pecã obtido por prensagem, Oro (2007) observou o percentual de 0,05% para o teor de umidade maior que os valores obtidos nesta pesquisa. Nas pesquisas de Ferrari e Souza (2009), o teor de água no óleo de girassol foi de 0,0%.

Nas pesquisas avaliadas, as caracterizações físico-químicas mostram a análise do teor de água ou umidade nas sementes de oleaginosas com valores baixos, tal como os resultados apresentados por esta pesquisa, suscitando a influência relativa deste componente no rendimento da extração com CO₂ supercrítico.

Os resultados apresentados pelas análises dos aspectos físico-químicos mostram que a forma de extração aplicada pode alterar alguns fatores pertinentes tanto na qualidade do material extraído, quanto aos demais parâmetros físicos ou químicos peculiares do material obtido pós-extração.

3.6.3 Análise colorimétrica

As análises instrumentais de cor dos produtos vegetais são parâmetros que podem oferecer indicações da qualidade dos produtos, e podem ser avaliadas sob os aspectos sensoriais, determinações químicas ou físicas. Nesta pesquisa, aplicou-se a análise colorimétrica nos óleos de castanha-do-brasil.

Os resultados da análise de cor dos óleos extraídos pelos métodos sólido-líquido, com os solventes éter de petróleo e hexano, extraídos por CO₂ e por prensagem hidráulica, mostraram variação de cor (ΔE) média de 38,53; 40,42; 41,06 e 39,19, respectivamente (Tabela 12), apresentando diferença significativa entre todos os resultados obtidos nos óleos referentes às formas de extração avaliadas nesta pesquisa em nível de 5% de significância estatística.

Tabela 12 - Análise instrumental da cor dos óleos obtidos por diferentes formas de extração

COLORIMETRIA				
Análises	Óleo Éter de petróleo	Óleo Hexano	Óleo CO ₂	Óleo Prensagem hidráulica
L*	56,28	54,98	56,24	58,12
a*	-3,03	-2,25	-1,20	-1,39
b*	15,97	14,66	5,41	5,10
ΔE	38,53±0,01 ^a	40,41±0,03 ^b	41,06±0,04 ^c	39,19±0,01 ^d

Dados representam a Média ± Desvio-padrão das triplicatas (n=3)

A análise dos parâmetros de cor avaliados nos óleos de castanha-do-brasil, obtidos sob diferentes formas de extração, mostra a tendência de cor com base no parâmetro (a*) para todos os óleos, para a cor verde, com seus resultados negativos com médias de -1,203, para o óleo extraído por CO₂ a -3,03, para o óleo extraído com éter de petróleo.

No parâmetro de transição (b*) para todos os óleos, a tendência é mostrada para a cor amarela (+b*), com seus resultados com médias variando de 5,10 para o óleo extraído por prensagem hidráulica a 15,97, para o óleo extraído com éter de petróleo. Seu resultado geral expressa a variação de cor dos óleos obtidos pelos diferentes processos de extração (ΔE).

Nas pesquisas de Rubio-Rodriguez et al. (2008), com extração supercrítica de ômega-3 em óleo de peixe e a avaliação de sua qualidade durante a estocagem, observam-se que os parâmetros de cor (a*) diminuem durante sua estocagem, aumentando sua tendência para a cor verde (-a*) e o parâmetro (b*) diminui em temperaturas em torno de 20 °C, demonstrando maior tendência para o amarelo (+b*). As mudanças nesses parâmetros podem estar relacionadas às reações de oxidação lipídica, comuns nos óleos durante o armazenamento, que podem ser expressos pelas diferenças entre a acidez e os índices de peróxidos (Tabela 11), obtidos nos diferentes óleos bem como pela possível presença de metais como ferro, cobre entre outros que podem se tornar elementos deteriorantes (Tabela 7).

3.6.4 Análise dos perfis de ácidos graxos

O resultado das análises dos perfis de ácidos graxos dos óleos de castanha-do-brasil extraídos sob diferentes formas é mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 - Perfil de ácidos graxos dos óleos obtidos por diferentes métodos de extração

Perfil de ácidos graxos (%)	FORMAS DE EXTRAÇÃO			
	Óleo prensa	Óleo éter de petróleo	Óleo hexano	Óleo CO ₂
Ácido mirístico (C14)	0,06 ± 0,00 ^a	0,05 ± 0,00 ^a	0,05 ± 0,00 ^a	0,52 ± 0,03 ^b
Ácido laurico (C12)	0,00 ± 0,00 ^b	0,00 ± 0,00 ^b	0,00 ± 0,00 ^b	0,77 ± 0,04 ^a
Ácido palmítico (C16)	14,24 ± 0,02 ^{ab}	13,48 ± 0,00 ^{bc}	12,63 ± 0,16 ^c	14,94 ± 0,93 ^a
Ácido palmitoléico (C16:1)	0,01 ± 0,00 ^a	0,02 ± 0,00 ^a	0,01 ± 0,00 ^a	0,02 ± 0,00 ^a
Ácido esteárico (C18)	11,19 ± 0,01 ^a	11,93 ± 0,01 ^b	11,63 ± 0,14 ^c	10,23 ± 0,01 ^d
Ácido oléico (C18:1, ω-9)	36,26 ± 0,03 ^a	31,24 ± 0,02 ^b	29,76 ± 0,41 ^b	35,55 ± 2,27 ^a
Ácido linoléico (C18:2, ω-6)	37,53 ± 0,03 ^a	42,42 ± 0,03 ^{bc}	45,17 ± 0,72 ^c	40,51 ± 2,56 ^{ab}
Ácido linolênico (C18:3, ω-3)	0,08 ± 0,00 ^a	0,06 ± 0,00 ^b	0,07 ± 0,01 ^a	0,07 ± 0,01 ^a
Ácido erucico (C22:1n9)	0,28 ± 0,00 ^b	0,20 ± 0,00 ^c	0,19 ± 0,01 ^d	0,44 ± 0,01 ^a
Ácido docosaenoico (C22:6, DHA)	0,06 ± 0,00 ^d	0,20 ± 0,01 ^a	0,16 ± 0,01 ^b	0,11 ± 0,06 ^c

Dados representam a Média ± Desvio-padrão das triplicatas referentes às análises. Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças significativas.

Os resultados obtidos pelas análises dos perfis de ácidos graxos dos óleos de castanha-do-brasil foram submetidos à análise de variância em nível de 5% de significância estatística ($p < 0,05$). Sua análise revela as variações encontradas nos óleos obtidos nas diferentes formas de extração avaliadas, demonstrando diferenças significativas em praticamente todos os ácidos graxos de maior relevância encontrados nessa matéria-prima.

Os ácidos graxos de maior relevância são os ácidos graxos: oléico com média mínima de 29,76%, para o óleo extraído via sólido-líquido com hexano, e, na máxima, com média de 36,26% para extração por prensagem hidráulica e o ácido linoléico, que apresenta valores variando de 37,53 a 45,17%, obtidos respectivamente na forma de extração por prensagem hidráulica e extração sólido-líquido por hexano. O ácido linolênico apresentou resultados variando de 0,06% a

0,08%. Estes ácidos correspondem respectivamente aos reconhecidos ômega ω -9, ω -6 e ω -3.

Outros ácidos graxos como o palmítico e o esteárico também se apresentam com destaque nos perfis desses óleos. O ácido palmítico mostrou teores médios mínimos de 12,63%, para a forma de extração sólido-líquido, com solvente hexano e de 14,94%, para a maior média obtida para a extração por CO₂. Quanto ao esteárico, as menores médias foram de 10,23, e máxima de 11,93%, sendo relacionadas respectivamente às extrações por CO₂ e extração sólido-líquido com o solvente éter de petróleo.

A forma de extração com CO₂ em estado supercrítico apresentou diferenças significativas com destaque para os ácidos graxos mirístico, com valor médio de 0,52%, mostrando-se, quando comparada às demais formas de extração, cerca de dez vezes maior, fato semelhante ocorre com o ácido láurico e com o ácido erúico. Estes valores podem ser resultado das interações entre o fluido aplicado na extração, temperatura, pressão de vapor e o arraste contínuo dos ácidos graxos saturados e insaturados com base nos parâmetros de operação utilizados (BRUNNER, 2005; OZKAL; SALGIN; YENER, 2005).

A composição de ácidos graxos do óleo de castanha-do-brasil pesquisada por Rodrigues et al. (2005b) mostra com destaque os principais ácidos graxos em maior proporção; dentre eles, o ácido palmítico com média de 15,86%; ácido esteárico 11,34%; ácido oléico 30,68% e ácido linoléico com média de 42,12%. Estes resultados estão próximos aos encontrados aos perfis de ácidos graxos das extrações avaliadas nesta pesquisa, com mais proximidade com as formas de extração com CO₂ e a extração sólido-líquido, com o solvente éter de petróleo.

Nas pesquisas de Ceriani et al. (2008), com óleos vegetais, dentre eles, o de castanha-do-brasil, obtiveram-se resultados semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, para os ácidos graxos oléicos, com média de 37,08%, mas inferiores ao de ácido linoléico e linolênico, com média de 34,56 e 0,05%. Quanto ao ácido palmítico e esteárico, as médias foram de 17,23 e de 10,11, respectivamente.

O perfil de ácidos graxos obtidos por Neto et al. (2009), em pesquisas com óleo de castanha-do-brasil, quando comparado ao perfil desta pesquisa, apresentou as maiores proporções para o ácido palmítico com média de 15,45%; o ácido esteárico com 12,83%; o ácido oléico com média de 31,95% e linoléico com 39,14%

e linolênico com 0,10%. Estes resultados estão próximos aos encontrados nesta pesquisa, com o valor para o ácido palmítico de 14,94% e ácido linoléico, com média de 40,51%, encontrados nos perfis obtidos na forma de extração com CO₂; o ácido esteárico, com 11,93%, e o ácido oléico, com 31,24%, estão próximos aos valores encontrados para a forma de extração com éter de petróleo.

Os resultados apresentados nesta pesquisa, quanto aos perfis de ácidos graxos relativos aos óleos obtidos sob diferentes formas de extração, mostram-se semelhantes aos valores relatados em Ozkal, Salgin e Yener (2005), que avaliaram o perfil de ácidos graxos em óleos de avelã, comparando extrações de óleos com CO₂ supercrítico em temperaturas diferentes; e sólido-líquido utilizando como solvente o hexano. A composição de ácidos graxos não apresentou diferenças significativas entre essas formas de extração. Segundo os autores, estes dados indicam que o óleo não foi completamente fracionado durante as extrações.

Um dos fatores importantes na extração por CO₂ é a taxa de solubilidade dos óleos, sendo proporcional à composição em triglicerídeos. Nas pesquisas de Hassan et al. (2000), com óleo de palma, verificou-se que a solubilidade do óleo depende dos tipos de ácidos graxos contidos nas cadeias de glicerídeos. O óleo de palmiste é rico em ácido láurico (C12:0, 48%) e mirístico (C14:0, 15,6%), que são fracionados durante a extração (pressão 345 bar a 70 °C). O percentual de cadeia curta e ácidos graxos saturados (C8:0, C10:0, C12:0) decresce com o tempo, enquanto o percentual de cadeias longas e/ou de ácidos graxos insaturados (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2) é incrementado com o tempo.

As possíveis alterações na composição dos óleos podem estar relacionadas às diferenças entre seus grupos funcionais e à estrutura das cadeias de glicerídeos, que podem afetar a pressão de vapor e a solubilidade dos óleos durante a extração (OZKAL; SALGIN; YENER, 2005).

A composição do perfil de ácidos graxos dos óleos de castanha-do-brasil pode ser comparada com a legislação brasileira para óleo de milho, soja e amendoim (CODEX ALIMENTARIUS, 1999), segundo seus parâmetros indicativos dos principais ácidos graxos, mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros da legislação brasileira para ácidos graxos

FORMAS DE EXTRAÇÃO							
Perfil de ácidos graxos	Óleo prensa	Óleo éter de petróleo	Óleo hexano	Óleo CO ₂	Legislação*		
					Milho	Soja	Amendoim
Ácido mirístico	0,06	0,05	0,05	0,52	< 0,3	< 0,1	< 0,1
Ácido láurico	0,00	0,00	0,00	0,77	< 0,3	-----	< 0,1
Ácido palmítico	14,24	13,48	12,63	14,94	8,6-13,5	8,0-13,5	8,0-14,0
Ácido palmitoléico	0,013	0,02	0,014	0,016	< 0,5	< 0,2	< 1,0
Ácido esteárico	11,19	11,93	11,63	10,23	< 3,3	2,0- 5,4	1,3-6,5
Ácido oléico	36,26	31,24	29,76	35,55	20,0-42,0	17,0-30	35,0-72,0
Ácido linoléico	37,53	42,42	45,17	40,51	34,0-65,6	48,0-59,0	12,0-43,0
Ácido linolênico	0,08	0,06	0,07	0,07	< 2,0	4,5 -11,0	< 0,3
Ácido erúico	0,28	0,20	0,19	0,44	< 0,5	-----	1,5-4,5
Ácido doco-saexaenóico	0,06	0,20	0,16	0,11	-----	-----	-----

Os dados representam a média $\pm$ desvio-padrão das triplicatas

*Parâmetros Codex Alimentarius (1993)

Os resultados obtidos para todas as amostras foram comparados com os padrões definidos pelo CODEX para os óleos de milho, soja e amendoim. As recomendações não apresentam dados dos perfis de ácidos graxos para os óleos de castanha-do-brasil. Assim, os valores obtidos no perfil foram comparados aos óleos comerciais de milho, soja e amendoim, mostrando que o óleo de castanha-do-brasil, independentemente de sua forma de extração, apresenta-se na maioria dos resultados dentro dos limites previstos para os óleos comerciais usados como parâmetros.

O ácido esteárico e o ácido mirístico encontram-se em maiores concentrações, quando comparados ao estipulado pela legislação para os óleos de milho, soja e amendoim, para a forma de extração com CO₂ supercrítico. Em relação ao ácido oléico, os valores obtidos nesta pesquisa para as formas de extração por prensagem hidráulica, éter de petróleo e CO₂ supercrítico, encontram-se dentro da faixa estipulada para os óleos de milho e amendoim, mas acima da faixa determinada para o óleo de soja.

Dentre os perfis avaliados, o ácido linoléico nas formas de extração por prensagem hidráulica, éter de petróleo e CO₂ encontra-se abaixo do limite de tolerância definidos pela legislação para o óleo de soja. Por sua vez, o ácido linolênico, também, apresenta-se abaixo dos limites definidos para o óleo de soja.

Pode-se observar que as maiores proporções de ácidos foram relacionadas para os ácidos graxos linoléico e oléico, seguidos pelos ácidos palmítico e esteárico. Resultados semelhantes foram encontrados por Reda et al. (2005), avaliando a composição de óleos de milho e de soja.

A essencialidade desses ácidos graxos encontrados nos óleos de castanha-do-brasil pode ser reportada pela necessidade imprescindível destes ao organismo, pois não podem ser sintetizados pelo mesmo, compondo uma classe especial de moléculas de extrema necessidade ao seu funcionamento, por apresentarem-se implicados na conversão em eicosanoides e docosanoides, que são mediadores lipídicos farmacológicos, que, dentre outros, incluem as prostaglandinas, os leucotrienos, as tromboxanas e as lipoxinas relacionados aos processos inflamatórios (POMPÉIA, 2002). Nesta pesquisa, destaca-se a essencialidade dos ácidos graxos poliinsaturados linoléico (ω -6) e alfa-linolênico (ω -3).

O ácido graxo poliinsaturado linoléico (ω -6) destaca-se por ser o precursor do ácido araquidônico, substrato para a produção de eicosanóides, um componente da membrana estrutural dos lipídios, sendo um dos responsáveis pelo funcionamento normal das células epiteliais, além de estarem envolvidos na regulação da expressão gênica (TRUMBO et al., 2002).

O ácido alfa-linolênico (ω -3) é reconhecido por sua essencialidade em razão de ser um precursor da elaboração dos ácidos eicosapentaenoico, docosaexaenoico e n-3 eicosanoides, compostos que vêm sendo relacionados à prevenção de doenças coronárias, arritmias, trombooses, dentre outras (TRUMBO et al., 2002).

Nas pesquisas de Trumbo et al. (2002), apresenta-se a distribuição em percentual das recomendações em ácidos graxos linoléico e linolênico, com base na ingestão diária recomendada – DRI (FOOD ADMINISTRATION ORGANIZATION, 2002) e recomendações diárias toleráveis - RDA (FOOD ADMINISTRATION ORGANIZATION, 2002), demonstrando, quando comparado aos resultados obtidos nesta pesquisa, que os ácidos linoléicos encontrados no óleo de castanha-do-brasil, apresentam-se muito acima dos valores de referências estipulados para essas faixas etárias em ambas as recomendações. Quanto aos ácidos linolênicos, os valores em comparação com as recomendações estão abaixo dos valores de referência (Tabela 15).

Tabela 15 - Recomendação de ácidos graxos poliinsaturados

Idade (anos)		Ômega 6		Ômega 3	
		Ácido linolêico		Ácido alfa-linolênico	
		RDA (g/dia)	DRI (%)	RDA (g/dia)	DRI (%)
Bebês (meses)	0-6 meses	4,4	ND	0,5	ND
	7-12 meses	4,6	ND	0,5	ND
Crianças	1 a 3	7	5-10	0,7	0,6-1,2
	4 a 8	10	5-10	0,9	0,6-1,2
Homens	9 a 13	12	5-10	1,2	0,6-1,2
	14 a 18	16	5-10	1,6	0,6-1,2
	19 a 30	17	5-10	1,6	0,6-1,2
	31 a 50	17	5-10	1,6	0,6-1,2
	50 a 70	14	5-10	1,6	0,6-1,2
	> 70	14	5-10	1,6	0,6-1,2
Mulheres	9 a 13	10	5-10	1,0	0,6-1,2
	14 a 18	11	5-10	1,1	0,6-1,2
	19 a 30	12	5-10	1,1	0,6-1,2
	31 a 50	12	5-10	1,1	0,6-1,2
	50 a 70	11	5-10	1,1	0,6-1,2
	> 70	11	5-10	1,1	0,6-1,2
Grávidas	≤18	13	5-10	1,4	0,6-1,2
	19 a 30	13	5-10	1,4	0,6-1,2
	31 a 50	13	5-10	1,4	0,6-1,2
Lactentes	≤18	13	5-10	1,3	0,6-1,2
	19 a 30	13	5-10	1,3	0,6-1,2
	31 a 50	13	5-10	1,3	0,6-1,2

Fonte: Trumbo et al.(2002)

DRI - Dietary Intakes Recommended

RDA - Recommended Dietary Allowances

ND - Não determinado

Quando comparados com o perfil de ácidos graxos de outras oleaginosas, como os apresentados por Ceriani et al. (2008), em pesquisas com o óleo de buriti, óleo de uva e óleo de soja, foi possível verificar a predominância em ácidos graxos, variando entre 70 e 90% de ácidos graxos insaturados, tal como os perfis apresentados nesta pesquisa. Entretanto, apresenta diferenças nas distribuições percentuais nos perfis de insaturações nos ácidos graxos entre os óleos analisados.

No óleo de buriti, a maior proporção de insaturações encontra-se no ácido oléico com média superior a 75%, no óleo de uva e no óleo de soja. A maior proporção observada mostra o ácido linolêico como o elemento de maior perfil de insaturações com 68,6% e 55,5%. Esses dados são semelhantes aos encontrados

nos óleos de castanha-do-brasil, independentemente da forma de extração com que foram obtidos.

O padrão de insaturações entre estes óleos é semelhante, mas há variações na distribuição das insaturações nas cadeias de ácidos graxos que os compõem (SOVOVÁ, et al., 2001; CERIANI et al., 2008; SILVA et al., 2009). A Tabela 16 mostra a relação entre ácidos graxos e suas insaturações nos óleo de castanha-do-brasil em comparação com outros óleos vegetais.

Tabela 16 - Relação entre ácidos graxos insaturados e saturados nos óleo de castanha-do-brasil e outros óleos vegetais

Óleos vegetais	Relação ácido graxo Insaturado/saturado	Relação ácido graxo linoléico/oléico
Castanha-do-brasil (prensagem)	2,89	1,03
Castanha-do-brasil (éter de petróleo)	2,89	1,36
Castanha-do-brasil (hexano)	3,08	1,52
Castanha-do-brasil (CO ₂)	2,96	1,14
Andiroba ¹	2,00	0,25
Bacuri ²	2,23	0,22
Camomila ³	5,10	5,3
Tucumã ⁴	2,348	0,02
Soja ⁵	5,27	2,46
Castanha-do-brasil ⁶	2,58	0,93
Castanha-do-brasil ⁷	2,48	1,23
Buriti ⁸	4,25	0,07

Fonte: Elaborado pela autora com base em Brasamazon, (2002)¹; Hiane et al. (2003)²; Pereira (2008)³; Ferreira et al. (2008)⁴; Ceriani et al. (2008)^{5, 6}; Queiroga Neto et al. (2009)⁷; Silva et al. (2009)⁸.

A análise da relação entre ácidos graxos insaturados e saturados nos óleos de castanha-do-brasil, independentemente da forma de extração com que foram obtidos, apresentou resultados semelhantes aos demais óleos, com exceção dos óleos de camomila, soja e buriti, que se mostraram superiores. Com relação à proporção entre os ácidos graxos oléico e linoléico, constata-se resultados superiores à maioria dos óleos utilizados como referência, com exceção para os óleos de camomila e soja. Entre os óleos e suas respectivas formas de extração, os maiores resultados observados foram nos óleos obtidos pela forma de extração sólido-líquido.

Os resultados obtidos nas relações entre ácidos graxos insaturados e saturados, bem como na relação ácido graxo linoléico e oléico nesta pesquisa foram semelhantes aos encontrados por Neto et al. (2009) e Ceriani et al. (2008), com o óleo de castanha-do-brasil. Quando analisados, em comparação com outras oleaginosas amazônicas como o bacuri (HIANE et al., 2003), o tucumã (FERREIRA et al., 2008) e a andiroba (BRASAMAZON, 2002), as relações de insaturação de ácido linoléico e oléico também mostram-se próximas.

Para outras oleaginosas como o buriti (SILVA et al., 2009), a soja (CERIANI et al., 2008) e a camomila (PEREIRA, 2008), a razão de insaturações mostrou resultados duas vezes maior que as demais oleaginosas citadas. Com relação à proporção de ácidos graxos, dentre as oleaginosas analisadas, a soja revelou o maior valor de ácido graxo linoléico em médio de 2,462, e o menor valor de 0,017 para o óleo de tucumã.

A importância dessas relações reforça as potencialidades de aplicações desses óleos. Segundo Kelley (2001), os ácidos graxos insaturados oléico e linoléico fazem parte dos componentes moduladores do sistema imune e das respostas orgânicas aos processos inflamatórios.

Em outra pesquisa de James, Gibson e Cleland (2000), em dietas contendo fontes de ácidos graxos poliinsaturados, como o óleo de oliva, milho, girassol e canola, dentre outros, estes são reportados como fontes de ácidos graxos produtores dos mediadores inflamatórios, em virtude da capacidade de se converterem por ação das enzimas alongases e desaturases em ácido araquidônico, ácido docosapentaenoico, ácido eicosatrienoico, entre outros. Estes ácidos podem produzir uma variedade de eicosanoides, prostaglandinas e leucotrienos, responsáveis pelos processos pró-inflamatório e antiinflamatório.

Segundo Silveira et al. (2005), a composição dos perfis de ácidos graxos insaturados também apresenta ações antimicrobianas, agregando funcionalidade ainda maior a matrizes que contêm estes compostos, ou sua ação nos óleos extraídos, como mostram os resultados dos perfis de ácidos graxos insaturados e sua relação de insaturações observada nesta pesquisa, independentemente da forma de extração com que foram obtidos.

3.7 CONSIDERAÇÕES

Os resultados mostram que, entre as formas de extração lipídica, com base nos parâmetros avaliados, a extração sólido-líquido (com os solventes hexano e éter de petróleo) e a extração com CO₂ foram os métodos de extração de maior rendimento entre as formas analisadas.

A análise quanto aos aspectos técnicos, ambientais e tóxicos, entre outros, torna a forma de extração com CO₂ supercrítico e por prensagem hidráulica as formas de extração lipídica mais limpas ambientalmente. São isentas das oscilações econômicas do mercado petroquímico, característico da utilização de reagentes e de serem fontes potenciais de contaminantes ao meio ambiente.

Os dados comparativos das formas de extração avaliadas mostram a viabilidade da implementação da extração com fluido supercrítico para a obtenção de óleo de castanha-do-brasil. Os aspectos econômicos relacionados com a utilização deste método parecem ser o maior obstáculo para a difusão de seu uso. Entretanto, fatores como as aplicações em matérias-primas que requerem condições e parâmetros de extração que não agredam suas estruturas ou degradem seus compostos funcionais, além da obtenção de produtos sem resíduos de compostos e com boa qualidade, podem justificar o investimento.

As avaliações físico-químicas, apresentadas pelo óleo de castanha-do-brasil, obtido sob diferentes formas de extração, apresentaram diferenças significativas quanto a acidez e o índice de peróxido. Estes são os parâmetros de maior relevância nos aspectos de avaliação da qualidade e da conservação dos óleos.

Os resultados obtidos pela acidez e o índice de peróxido entre todas as formas de extração avaliadas apresentam-se de acordo com os valores determinados pela ANVISA, para óleos prensados a frio e não refinados.

Os resultados apresentados quanto à análise colorimétrica mostram diferenças significativas entre todas as amostras, sugerindo que a forma de extração altera a cor dos óleos segundo a forma de extração com que foram obtidas.

As análises do perfil de ácidos graxos mostram diferenças significativas entre os resultados obtidos, segundo as formas de extração avaliadas. A extração com CO₂ supercrítico apresenta os ácidos graxos mirístico e láurico com valores

muito acima das demais formas de extração. Quanto aos ácidos graxos essenciais, as formas de extração via prensagem hidráulica e CO₂ mostram resultados semelhantes em sua qualidade funcional.

REFERÊNCIAS

ADAMS, T. T.; GELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 249-256, 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Association of official methods of analyses**. 17. ed. Washington D.C, 2000.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 1998. il.

ARAÚJO, M. E. et al. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazil Journal Chemistry Engineering**, v. 17, p. 297-306, 2000.

ASAE. AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. Standards, engineering practices and data developed and adopted by the American Society of Agricultural Engineers. Russell H. Hahn, editor. ASAE. St. Joseph, Michigan, 1998.

AZEVEDO, A. B. A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R. S. Extraction of fat from fermented Cupuaçu seed with supercritical solvents. **Journal Supercritical Fluids**, v. 27, p. 223-237, 2003.

BAIKER, A. Supercritical fluids in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 2, n. 99, p. 453-473, 1999.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos**. 2000. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT). Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/>>. Acesso em: 03 jun. 2009.

_____. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

BRASAMAZON. 2002. Disponível em: <<http://www.brasamazon.com.br/arquivos.doc>>. Acesso em: 13 ago. 2010.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, n. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

_____. **Gas extraction**. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. Darmstadt; New York: Steinkopff; Springer, 1994.

CAMPOS, V. M. C. **Extração do óleo de castanha-do-pará**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Respostas Técnicas (SBRT). Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), 2007. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt5292.pdf?PHPSESSID=6aa56910df57f5c60f1bee9de0deeaf0>>. Acesso em: 15 jun. 2009.

CARVALHO, S. M. et al. Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. **Brazil Journal Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 134-143, abr./jun. 2008.

CERIANI, R; PAIVA, F.R ; GONÇALVES, C.B ; BATISTA, E.A.C; MEIRELLES, A.J.A. (2008) Densities and Viscosities of oils of Nutritional value. **Journal Chemistry Engineering Data**, 53 (8), pp 1846–1853. doi: 10.1021/jc800177e.

CHUNHIENG, T. et al. Detailed study of Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal Brazil Chemistry Society**, v. 19, n. 7, p. 1374-1380, 2008.

Codex Alimentarius Commission. Codex **Standards for named vegetable oils, CODEX Stan 210, 1999**. Roma: FAO/WHO, 2005. (Revisão 2005).

CONDORI, S. Q. **Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas da extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenácea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare***. 2005. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

CORRÊA, N. C. F. et al. Extração de óleo de semente de maracujá (*Passiflora edulis*) com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 14, p. 158-166, 1994.

DÍAZ GAMBOA, O. W.; GIOIELLI, L. A. Consistência de lípidos estruturados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. **Grasas y Aceites**, v. 54, n. 2, p.122-129, 2003.

DUNFORD, N. T.; GOTO, M.; TEMELLI, F. Modelling of oil extraction with supercritical CO₂ from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) at different moisture contents, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, p. 303-309, 1998.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p.106-111, 2009.

FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S. Caracterização Físico-Química da Amêndoa, Torta e Composição dos Ácidos Graxos Majoritários do Óleo Bruto da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 17, n. 2, p. 203-208, abr./jun. 2006.

FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de Tucumã (*astrocaryum vulgare* mart). **Alimentos e Nutrição**, v.19, n.4, p.427-433, out/dez, (2008).

FOOD ADMINISTRATION ORGANIZATION. **Dietary Reference Intakes DRI/Recommended Dietary Allowances (RDA)**: macronutrients. World Health Organization, 2002. Disponível em: <http://www.iom.edu/Object.File/Master/7/300/0.pdf>. Acesso em: 28 out. 2009.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modelling of the extraction of carotenes and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal Supercritical Fluids**, v. 18, p. 35-47, 2000.

FRANÇA, L. F. et al. Supercritical extraction of carotenoides and lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*) a fruit of the Amazon Region. **Journal Supercritical Fluids**, v. 14 p. 247-258, 1999.

FREITAS, S. P. et al. Extração e fracionamento simultâneo do óleo de castanha-do-brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, supl., p. 14-17, ago. 2007.

FREITAS, L. S. et al. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 2558-2564, 2008.

GOODRUM, J. W.; KILGO, M. B. Peanut oil extraction with SCCO₂: Solubility and kinetic functions. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, contains peer-reviewed technical articles on the current research being conducted to help solve problems, v. 30, n. 6, p. 1865-1868, 1987.

GUEDES, A. M. M. **Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico**. 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

HASSAN, M. N. et al. Simple fractionation through the supercritical carbon dioxide extraction of palm kernel oil. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 1-2, p. 113-120, 2000.

HAWTHORNE, S. B. Analytical-scale supercritical fluid extraction. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 633-42, 1990.

HIANE, P. A. et al. Carotenóides pró-vitamínicos A e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*scheelea phalerata* mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 206-209, maio-ago. 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5509** - Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids. 1978. p. 1-6.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos para análise de alimentos**. Capítulo XVI Óleo e gorduras. 3. ed. São Paulo, 1985.

JAMES, M. J.; GIBSON, J. R. A.; CLELAND, L. G. Dietary polyunsaturated fatty acids and inflammatory mediator production. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 71, n. 1, p. 343-348, 2000.

KELLEY, D. S. Modulation of human immune and inflammatory responses by dietary fatty. **Nutrition**, v. 17, n. 7/8, p. 669-673, 2001.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, v. 71, p. 67-70, 2000.

KING, J. W.; JOHNSON, J. H.; FRIEDRICH, J. P. Extraction of fat tissue from meat products with supercritical carbon dioxide, **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 37, p. 951-954, 1989.

LAMEIRA, C. P.; COELHO, G. L. V.; MOTHÉ, C. G. Extração de lipídeos da amêndoa de castanha de caju com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, 1997.

MILINSK, M. C. et al. Comparative analysis of esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). **Journal Brazil Chemistry Society**, v. 19, n. 8, p.1475-1483, 2008.

MONTEIRO, A. R. et al. Extraction of the soluble material from the shells of the bacuri fruit (*Platonia insignis* Mart.) with pressurized CO₂ and others solvents, **Journal Supercritical Fluids**, v. 11 p. 91-102, 1997.

MOTTA, J. D. **Construção e avaliação do colorímetro para produtos agrícolas** 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia**, v. 3, n. 1, 2009.

ORO, T. **Composição nutricional, compostos bioativos e vida de prateleira de noz e óleo prensado a frio de noz-pecã [*carya illinoensis* (wangenh.) c. koch]**. 2007. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

OZKAL, S. G.; SALGIN, U.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 217-223, 2005.

PALAZOGLU, T. K.; BALABAN, M. O. Supercritical CO₂ extractions of lipids from roasted pistachio nuts. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, contains peer-reviewed technical articles on the current research being conducted to help solve problems, v. 41, n. 3, p. 679-684, 1998.

PASSEY, C. A.; GROS-LOUIS, M. Production of calorie-reduced almonds by supercritical extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 6, n. 4, p. 255-261, 1993.

PEREIRA, N. P. **Estudo fitoquímico do óleo da semente de [Camomilla Recutita (L.) Rauschert] Camomila, com avaliação de propriedades físico-químicas, biológicas e funcionais em emulsões**. 192 f. Tese, Programa de Pós- Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

POMPÉIA, C. Essencialidade dos ácidos graxos. In: CURI, R. et al. **Entendendo a gordura – os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002. p. 27-32.

QUEIROGA NETO, V.; BAKKE, O. A.; RAMOS, C. M. P.; BORA, P. S.; LETELIER, J. C; CONCEIÇÃO, M. M. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista Brasileira de Biologia e Farmácia**.v. 3, n.2, (2009).

REDA, S. Y. et al. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 25, n. 4, p. 672-676, out.-dez. 2005.

RIZVI, S. S. H. et al. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Technology**, v. 40, n. 6, p. 55-65, 1986.

RODRIGUES, V. M. et al. Supercritical extraction of essential oil from aniseed (*Pimpinella anisum* L) using CO₂: solubility, Kinetics, and composition data. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1518-1523, 2003.

RODRIGUES, J. E. et al. Phase equilibrium of Brazil nut (*Bertholletia excelsa* L.) oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of supercritical Fluids**, v. 34, p. 223-29, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extration: liquid-liquid equilibrium data at 298.2k. **Journal Chemistry of Engineering**, v. 50, p. 517-523, 2005b.

RUBIO-RODRÍGUEZ, N. et al. Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*–*Merluccius paradoxus*) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47 p. 215-226, 2008.

SANTOS, O. V. et al. Processing of Brazil-nut flour: characterization, thermal and morphological analysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, supl. 1, p. 264-269, maio. 2010.

SANJFRONTOVÁ, M. et al. Near-critical extraction of beta-sistoterol and scopoletin from stinging nettle roots. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 111-118, 2005.

SHARMA, G. M.; ROUX, K. H.; SATHE, S. K. A sensitive and robust competitive enzyme-linked immunosorbent assay for Brazil nut (*Bertholletia excelsa* L.) detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 769-776, 2009.

SCHWARZBACH, J. Aspectos de segurança relacionados ao hexano na extração de óleos vegetais. **Óleos e Grãos**, São Paulo, Ed. Aspen, mar-abr. p. 27-34, 1997.

SILVA, S. M. et al. Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritia flexuosa*) grown in the Brazilian Amazon region. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 86, n. 7, p. 611-616, 2009.

SILVEIRA, C. S. et al. Atividade antimicrobiana dos frutos de *Syagrus racea* e *Mauritia vinifera*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 15, n. 5, p. 143-148, 2005.

SOVOVÁ, H. et al. Solubility of two vegetable oils in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, n. 1, p.15-28, 2001.

SNYDER, J. M.; FRIEDRICH, J. P.; CHRISTIANSON, D. D. Effect of moisture and particle size on the extractibility of oils from seeds with supercritical CO₂. **Journal American Oil Chemistry Society (JAOCS)**, v. 61, n. 12, p. 1851-1855, 1984.

STATISTICA for Windows. Versão 7.0. USA: StatSoft, 2000.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 583-590, 2009.

TILLY, K. D. et al. Viscosity correlations for binary supercritical fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 681-688, 1994.

TURNER, C.; KING, J. W.; MATHIASSEN, L. Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. **Journal of Chromatography**, v. 936, p. 215-237, 2001.

TRUMBO, P. et al. Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 102, n. 11, nov. 2002.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, OXIDATIVO E PERFIL ESPECTROSCÓPICO DO ÓLEO DE CASTANHA-DO-BRASIL, OBTIDO SOB DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO

RESUMO

A avaliação do comportamento de óleos de alta qualidade, como o de castanha-do-brasil, visa a prever as alterações lipídicas que determinadas variáveis térmicas ou oxidativas podem causar em sua estrutura química, nutricional e funcional. Nessa pesquisa, o objetivo foi avaliar o comportamento térmico, oxidativo e perfil espectroscópico do óleo de castanha-do-brasil, obtidos sob diferentes formas de extração. Os resultados gráficos das curvas TG e sua derivada DTG em atmosfera de ar mostraram perdas de massa significativas somente a partir de 280 °C. As curvas DTA na mesma atmosfera apresentaram predominância de eventos exotérmicos, em todos os óleos, independentemente da forma de extração. Quando comparadas em atmosfera inerte de nitrogênio as curvas TG e DTG, notam-se os mesmos comportamentos, porém com estabilidade térmica maior. As curvas DTA na atmosfera de nitrogênio expressaram o mesmo comportamento com predominância exotérmica. A avaliação acelerada da estabilidade oxidativa dos óleos via análise Rancimat em comparação com o DSC mostraram diferenças entre os métodos de avaliação e entre as formas de obtenção dos óleos. Os resultados das análises de estabilidade oxidativa nos óleos extraídos por CO₂ supercrítico revelaram maior estabilidade entre os óleos quando avaliados via Rancimat. As análises dos espectros de infravermelho indicaram que a forma de extração dos óleos não altera seus perfis espectrais. A comparação entre a mudança de atmosfera de ar para uma atmosfera inerte promoveu a preservação do óleo, em virtude da ausência de oxigênio.

Palavras-chave: Óleo de Castanha-do-Brasil. Comportamento Térmico Oxidativo. Perfil Espectroscópico.

CHAPTER 4

EVALUATION OF THERMAL-OXIDATIVE BEHAVIOR AND SPECTROSCOPIC PROFILE OF BRAZIL NUT OIL OBTAINED BY DIFFERENT TYPES OF EXTRACTION

ABSTRACT

The evaluation of the behavior of high quality oils, such as the Brazil nut oil, aims to predict the lipid abnormalities that certain thermal or oxidative variables can cause in the chemical, nutritional, and functional structure. The objective of this study was to evaluate the thermal-oxidative behavior and spectroscopic profile of Brazil nut oil obtained by different types of extraction. The graphical results of the TG and DTG curves under air atmosphere showed significant mass loss starting from 280 °C. The DTA curves under the same atmosphere showed a predominance of exothermic events for all oils, regardless the type of extraction. The same behavior, but with higher thermal stability, is exhibited when TG and DTG curves are compared under nitrogeninert atmosphere. The DTA curves under nitrogen atmosphere exhibited the same behavior with exothermic event predominance. The determination of oxidative stability (accelerated oxidation test) of the oils using the accelerated test Rancimat in comparison with the DSC showed differences between the evaluation techniques and the methods of obtaining the oils. The results of the oxidative stability analysis of the oils extracted by supercritical CO₂ showed greater stability among the oils evaluated using Rancimat. The infrared-spectroscopy analysis indicated that the type of oil extraction does not change its spectral profile. The comparison between the change from air atmosphere to an inert atmosphere ensured the preservation of the oil due to the lack of oxygen.

Keywords: Brazil nut oil. Thermal–oxidative behavior. spectroscopic profile.

4.1 INTRODUÇÃO

As pesquisas sobre a exploração racional dos frutos amazônicos têm se voltado para novos métodos e formas de processamento que ampliem sua aplicação em diversos segmentos industriais, como nos setores alimentícios, farmacêuticos, bicom bustíveis, entre outros. Dentre os produtos de grande relevância em meio às matérias-primas exploradas, as oleaginosas têm sido foco de investigação, com atenção significativa para o teor lipídico quantitativamente extraído, de sua composição, seus perfis de ácidos graxos, entre outros (SANTOS et al., 2010).

Os modelos de processos de extração lipídica, normalmente utilizados na exploração do potencial das mais diversas oleaginosas, são as extrações a frio ou a quente em prensas hidráulicas ou mecânicas; as extrações sólido-líquido, via éter de petróleo, hexano, etanol, metanol, clorofórmio entre outros reagentes, de forma isolada ou combinada; além da extração, com a utilização de fluidos supercríticos como etanol, propanol, n-pentano, amônia, e o dióxido de carbono (CO₂) em estado supercrítico. Entretanto, as interações das formas de extração e seu efeito no comportamento térmico e oxidativo têm sido pouco investigadas (TURNER, KING; MATHIASSEN, 2001; TEMELLI, 2009).

Os óleos vegetais em geral são sensíveis a diversos fatores capazes de alterar suas qualidades. Dentre estes, tem-se a degradação imposta pelo ar ambiente ou autoxidação; pela termo-oxidação e a imposta pela luz ou fotoxidação, forma de degradação importante na presença de um fotossensibilizador com adição de oxigênio aos ácidos graxos insaturados; essa adição reage com as insaturações convertendo o oxigênio em sua forma mais reativa (SMOUSE, 1995; COPPIN; PIKE, 2001; MERRILL et al., 2008).

Os conteúdos lipídicos das oleaginosas e dos produtos que as contêm podem ser os promotores de alterações químicas e/ou enzimáticas, as quais podem ser detectadas por análises instrumentais e percebidas sensorialmente, em estágios mais avançados. As modificações bioquímicas podem ser relacionadas a aspectos como a umidade, a atividade enzimática e a presença de microorganismos. As outras alterações como as químicas, destacadas anteriormente, são a autoxidação e a fotoxidação, que ocorrem nesses materiais com a interação do oxigênio, pelo grau de insaturação nos ácidos graxos, na presença da luz, de temperatura e na

presença de antioxidantes e de pró-oxidantes, dentre outros aspectos (SMOUSE, 1995; DUNN, 2005; MERRILL et al., 2008; FONSECA, 2009).

Segundo as pesquisas de Tan e Man (2002), os óleos extraídos das amêndoas de castanha-do-brasil apresentam alto percentual em ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), perfil que favorece o desenvolvimento de reações oxidativas, tornando-os suscetíveis aos processos de degradação lipídica. A manutenção da qualidade e sua estabilidade oxidativa podem estar relacionadas às formas de extrações empregadas na obtenção desse óleo (SMOUSE, 1995; JADHAV et al., 1996; RUDNIK et al., 2001).

Em óleos comestíveis de composição predominantemente insaturada, como se apresenta o óleo de castanha-do-brasil, há uma redução na estabilidade oxidativa em virtude da presença de ligações monoinsaturadas e poliinsaturadas, como as encontradas nos ácidos oléico, linoléico e linolênico. Nas pesquisas de Merril et al. (2008), são observados os efeitos das insaturações sobre a estabilidade oxidativa de óleos vegetais com alto conteúdo em ácido oléico e a relação com ação da adição de antioxidantes.

A presença dessas duplas ligações facilita o ataque do oxigênio, favorecendo seu rompimento e a consequente degradação dos óleos, com a formação de compostos como os peróxidos, hidroperóxido, ciclo peróxidos, dentre outros, responsáveis pela rancificação e pela deterioração dos óleos (SHEN; ALEXANDER, 1999; COPPIN; PIKE, 2001; MERRILL et al., 2008).

Existem formas de avaliar ou prever as alterações lipídicas dos óleos e gorduras e a vida de prateleira dos produtos que os contém, destacando-se as análises de estabilidade térmica e oxidativa ou a suscetibilidade a essas degradações.

Esses métodos surgiram na tentativa de acompanhar as alterações durante seu armazenamento, definindo seu nível de estabilidade térmica, a partir da sua capacidade em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002). Sendo avaliados a partir de parâmetros padronizados, resultando em dados que mostram os graus de deterioração térmica e oxidativa. Todavia, é possível utilizar testes de oxidação acelerada, a partir da aplicação de aquecimento e fluxos de

gases como meio de se obter esses dados de forma mais rápida e eficiente (ANTONIASSI, 2001; TAN et al., 2002).

Segundo Ionashiro e Giolito (1980), Haines (1995) e Matos e Machado (2004), os métodos de análise térmica ou a avaliação de um comportamento térmico podem ser definidos como um conjunto de técnicas que permitem medir mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância e/ou seus produtos de reações, em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

As aplicações da análise térmica têm incluído áreas cada vez mais extensas, como nos estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, de compostos voláteis, de oxidações térmicas, cinéticas de reações, cristalizações, diagramas de fases, determinações de calor específico, determinações de transição vítrea, além da determinação do tempo de armazenamento, dentre outras aplicações (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas, tem-se a análise termogravimétrica (TG), fornecendo informações com relação às variações de massa, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função do tempo e/ou temperatura (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002; MATOS; MACHADO, 2004).

Os dados térmicos são obtidos a partir de experimentos executados em termobalanças de elevada sensibilidade e precisão, fornecendo respostas rápidas e reproduzíveis sobre as variações de massa. Os eventos são mostrados em curvas que fornecem informações referentes à composição e à decomposição do material, composição de compostos intermediários, dentre outros, expressos em função da temperatura definindo sua estabilidade térmica.

Com o intuito de promover melhor avaliação, a partir de uma visualização dos eventos mostrados pelas curvas TG, foi aplicada aos instrumentos de análises a capacidade de registrarem a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG). Nesta representação gráfica, ocorre a substituição dos “degraus” apresentados pela curvas TG por picos proporcionais às variações de massa. A partir dessa forma de expressão gráfica, as informações se tornam mais evidentes e com melhor resolução. Os dados mostrados pela DTG são os mesmos das curvas TG, com a

vantagem de trazer de forma mais precisa as temperaturas de início e término da reação (MATOS; MACHADO, 2004).

Dentre os métodos mais conhecidos de análises do comportamento térmico e oxidativo dos óleos, observa-se a forma clássica de análise da estabilidade oxidativa utilizada pelas indústrias, que têm se pautado no uso de metodologias aplicando o uso de estufas com oxigênio ativo Active Oxygen Method (AOM), que determina o tempo em horas necessário para que o óleo atinja um valor para o índice de peróxido igual a 100 meq/O₂ Kg; e o índice de estabilidade oxidativa (OSI) que pode ser considerada como uma análise automatizada do AOM por instrumentos que simulam esses eventos em atmosferas específicas, geralmente com o uso de altas temperaturas. O método OSI mede a variação da condutividade da água, quando são formados os compostos de oxidação (MASUCHI et al., 2008).

As formas de análises da estabilidade oxidativa que utilizam métodos de estufa como o AOM apresentam desvantagens em suas determinações, com um alto custo, com grande consumo energético e longo tempo de análise. Com o intuito de minimizar essas adversidades, foram desenvolvidos os métodos automatizados, que objetivam obter medidas de absorção de oxigênio ou a formação de voláteis resultantes dos processos oxidativos (CARVALHO, 2008).

Outras formas de análise aplicam técnicas laboratoriais que incluem o monitoramento dos índices de peróxido, análises sensoriais, dienos conjugados, valores de anisidina e carbonilas. Pode-se ainda acompanhar as possíveis alterações pelas técnicas de espectroscopia, que incluem ressonância, técnicas de infravermelho, fluorescência, luminescência, dentre outros (RUDNIK et al., 2001; TAN et al., 2002).

Entretanto, muitos desses métodos são demorados, exigem grande cautela na determinação dos momentos exatos das reações químicas, além de serem onerosos e exigirem um grande número de reagentes nas etapas de execução, tornando seus resultados passíveis de erros e nem sempre tão exatos (HILL, 1994; TAN et al., 2002).

Com a evolução dos métodos de detecção, outras técnicas baseadas na adsorção de oxigênio e na formação de produtos voláteis de oxidação auxiliam em análises como a estabilidade oxidativa que pode ser avaliada por métodos como o Rancimat, no qual se obtém como parâmetro o período de indução oxidativa ou

índice de estabilidade oxidativa, definido como o tempo necessário para atingir um nível detectável de rancidez. Assim, esse método determina a estabilidade oxidativa, pela degradação e liberação de produtos voláteis. Seu resultado é baseado no princípio da condutometria, fornecendo uma análise mais rápida e precisa da estabilidade oxidativa dos óleos (RUDNIK et al., 2001; TAN et al., 2002).

Pela necessidade de maior velocidade e confiabilidade nas análises de estabilidade oxidativa ou a suscetibilidade à oxidação, os óleos e as gorduras podem ser avaliados por aceleração de sua oxidação. Estes testes podem incluir: elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob a luz e agitação. Pederssetti (2008) considera o aumento de temperatura o meio mais eficiente para essa avaliação.

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras é um importante parâmetro de análise de sua qualidade, avaliada através de equipamentos como Rancimat ou Omnion Instrument. Estes têm por princípio medir a alteração da condutividade elétrica da água, em razão da formação e liberação de compostos voláteis de oxidação (ANTONIASSI, 2001).

Baseados nesses princípios, as amostras de óleo ou produto gorduroso são aquecidas sob fluxo de ar contínuo, mantido sob aquecimento em temperatura que pode variar de 100 a 140 °C. Essas variáveis promovem o arraste dos ácidos carboxílicos voláteis, principalmente o ácido fórmico e ácido acético, gerados no processo de oxidação, estes se solubilizam, e aumentam consequentemente a condutividade elétrica da água. A resposta a essa elevação da condutividade é expressa como uma curva de oxidação, que mostra o período de indução, seguida de uma consequente elevação dessa curva, diretamente relacionada ao aumento da razão de oxidação. A interpretação dessa curva refere-se à quantificação do tempo em horas que é necessário até o fim do período de indução (O'BRIEN, 2004).

A interpretação dos resultados segundo Antoniassi (2001) é expressa a partir da curva de condutividade elétrica versus tempo. Com a sua formação, são traçadas duas paralelas que são projetadas, interceptando-se num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa. Considera-se que abaixo do ponto de intercessão praticamente não há formação de compostos secundários de oxidação, porém acima deste ponto há um

rápido aumento da taxa de oxidação, com a formação de vários compostos voláteis (Figura 11).

Figura 11 – Curva típica de condutividade elétrica versus tempo para determinação do período de indução

Fonte: Antoniassi (2001)

PI- Período de Indução

Os compostos voláteis resultantes do processo oxidativo, responsáveis pela elevação da condutividade elétrica da água, são relatados por Antoniassi (2001). Dentre eles, destacam-se: ácido fórmico, ácido acético, ácido capróico, propiônico, butírico e valérico. Os diferentes graus de volatilidade dos ácidos dependem do perfil de ácidos graxos da amostra.

Outro método que recentemente vem sendo utilizado para a caracterização de óleos e gorduras é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Tal método vem sendo aplicado para caracterizar óleos e gorduras comestíveis e de aplicação nas indústrias farmacêuticas, cosméticos, combustíveis entre outras (DYSZEL, 1990, 1993; TAN; MAN, 2002).

Segundo Tan et al. (2002) e Rolemberger (2002), a técnica DSC pode ser considerada como uma derivação das análises de DTA (avaliação da diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura). E a DSC avalia a diferença de energia necessária à substância (amostra) e a um material de referência, inerte de modo térmico, quando ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura.

A semelhança entre as análises DTA e DSC mantém-se porque ambas avaliam constantemente a temperatura. E as diferenças entre elas é que o DTA

executa uma análise qualitativa dos eventos térmicos detectados sobre a amostra, já o DSC é capaz de quantificar esses eventos. Entretanto, DSC e DTA não são capazes de fornecer resultados absolutos, já que suas mensurações são realizadas sobre fluxos de calor, medidos dinamicamente, e, portanto, dificultam uma maior precisão nos resultados, já que as análises não são realizadas em equilíbrio térmico (COSTA, 2008).

A análise de DSC tem sido definida como uma análise que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essa técnica pode fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre as alterações físicas e químicas, que abrangem as modificações nos processos entálpicos que envolvam mudanças na capacidade calorífica, como a absorção de calor (processos endotérmicos) e a liberação de calor (processos exotérmicos). Os calorímetros diferenciais de varredura podem ser classificados em dois tipos DSC por compensação de energia fornecida (*Power compensation*) e o DSC por compensação de fluxo de calor suprido (*Heat-Flux*) (PEREIRA, 2008; TAN et al., 2002; NETO et al., 2009).

No DSC por compensação de energia fornecida (*Power compensation*), a energia é suprida às amostras por fontes diferentes de aquecimento, e no DSC por compensação de fluxo de calor suprido (*Heat-Flux*), a amostra e a substância de referência recebem suprimento de energia em forma de calor de uma única fonte. Geralmente, recebe-se ar como substância de referência, e a diferença de energia absorvida e liberada é determinada em função da diferença de temperatura entre a amostra e a referência (TAN et al., 2002; NETO et al., 2009).

Tan et al. (2002) compararam as técnicas de DSC e OSI na determinação do tempo de indução da oxidação de vários óleos vegetais comerciais e encontraram uma alta correlação entre os dois métodos, considerando, portanto, o método DSC confiável para análise de óleos de diferentes composições químicas, podendo o mesmo ser utilizado em análises de rotina nas indústrias de óleos e gordura, uma vez que é simples, não apresenta substâncias tóxicas, o tempo e o custo da análise são favoráveis. A Tabela 17 mostra algumas técnicas acompanhadas das respectivas propriedades físicas correspondente.

Tabela 17 - Análises térmicas

PROPRIEDADE	TÉCNICA	SIGLA
Massa	Termogravimetria	TG
	Termogravimetria derivada	DTG
Temperatura	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC

Fonte: Teles (2009)

Pesquisas avaliando o comportamento térmico e oxidativo de óleos têm sido realizada por Smouse (1995), ao avaliar os fatores de qualidade e estabilidade dos óleos contidos nos alimentos, por Jadhav et al. (1996), que em suas pesquisas avaliaram a oxidação lipídica e biológica em sistemas alimentares. Outros como Rudnik et al. (2001) realizaram estudos comparativos da estabilidade oxidativa dos óleos de linhaça.

Além disso, Coppin e Pike (2001) avaliaram a correlação entre os parâmetros sensoriais e os índices de estabilidade oxidativa nos óleos de soja. Tan et al. (2002) promoveram estudos comparativos da estabilidade oxidativa de óleos vegetais comestíveis, avaliando sua estabilidade por calorimetria diferencial (DSC) e métodos de indução oxidativa (OSI). Por sua vez, Merril et al. (2008) investigaram óleos vegetais com alto conteúdo em ácido oléico, que adicionados de antioxidantes foram avaliados quanto a sua estabilidade térmica.

As aplicações do DSC são destacadas por diversas pesquisas, como as de Tan et al., (2002) e Tan e Man (2002), na comparação entre diferentes óleos vegetais comestíveis e na análise do desenvolvimento da oxidação em óleos vegetais. Cavalheiro et al. (2004) utilizaram o DSC para avaliar os pontos de ebulição de alguns óleos essenciais e acompanhar suas respectivas alterações. Novak et al. (2004) avaliaram óleos essenciais com a aplicação de técnicas termoanalíticas combinadas (TG-FT-IR, TG-MS). Reda (2004) promoveu um estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico. Teles (2009) realizou a caracterização química e a avaliação térmica e atividade larvívica frente ao *Aedes aegypti* do óleo essencial da *Aniba duckei kostermans*.

Além das análises térmicas que buscam avaliar o comportamento térmico dos óleos, tem-se a análise espectroscópica de infravermelho com transformação de

Fourier (FTIR), visando a fornecer informações sobre grupos funcionais, geometria das duplas ligações e ligações químicas das substâncias. As frequências vibracionais e de rotação das moléculas são características destas regiões espectrais, direcionando, assim, as análises dos espectros no infravermelho como uma forma de determinar a composição de um dado material possivelmente presente nas amostras (FONSECA, 2009; CONSTANTINO, 2009).

Esta análise baseia-se na vibração de átomos contidos na molécula, quando excitados por raios eletromagnéticos de infravermelho, na faixa de comprimento entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise é quantizada e seu espectro vibracional é representado em bandas. As respectivas mudanças de nível vibracional representam uma série de energia, tendo como resultado as linhas do espectro sobrepostas, originando as bandas observadas (TELES, 2009).

Segundo Fonseca (2009), as aplicações das análises dos espectros de infravermelho também podem fornecer informações sobre o estado de conservação do material. Em óleos, as reações de oxidação podem ser evidenciadas pela presença de bandas posicionadas em torno de 854 cm^{-1} como referência à vibração do grupo $=\text{CH}_2$, bandas posicionadas em 900 cm^{-1} relacionadas à presença de duplas ligações e suas reações de isomerização cis-trans, sendo também característica de processos oxidativos, as reações também estão presentes em bandas acima da faixa de 3000 cm^{-1} .

A presença dessas faixas ou próximas a estas podem indicar um possível estado de oxidação ou processo de oxidação em andamento. Geralmente as frequências encontradas para grupos funcionais no infravermelho estão relacionadas aos movimentos vibracionais das moléculas. A Tabela 18 apresenta o resumo de algumas frequências de grupos para compostos orgânicos.

Tabela 18 - Intervalos de frequências de grupos para compostos orgânicos

Ligação	Tipo de composto	Intervalo de frequência	Intensidade
C-H	Alcanos	2850-2970	Forte
		1340-1470	Forte
C-H	Alcenos	3010- 3095	Média
		675-995	Forte
C-H	Alcinos	3300	Forte
C-H	Anéis Aromáticos	3010-3100	Média
		690-900	Forte
		-Alcoóis e Fenóis monoméricos	Variável
		-Alcoóis e Fenóis com ligação de hidrogênio	Variável, às vezes alargada
		3500-3650	Média
O-H	-Ácidos carboxílicos monoméricos	3500-3650	Média
		-Ácidos carboxílicos com ligação de hidrogênio	Alargada
N-H	Aminas e amidas	3300-3500	Média
C=C	Alcenos	1610-1680	Variável
C=C	Anéis aromáticos	1500-1600	Variável
$C \equiv C$	Alcinos	2100-2260	Variável
C-N	Aminas e amidas	1180-1360	Forte
$C \equiv N$	Nitrilas	2210-2280	Forte
C-O	Alcoóis, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos	1050-1300	Forte
C=O	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Forte
NO ₂	Nitrocompostos	1500-1570	Forte
		1300-1370	

Fonte: Skoog, Holler e Neleman (2002).

Em decorrência, busca-se um método de extração que, além de preservar a qualidade nutricional desse óleo, não altere sua estabilidade oxidativa. Para tal, estudam-se diferentes formas de extração a que as amêndoas de castanha-do-brasil podem ser submetidas, para a obtenção de sua fração lipídica, na extração via reagentes orgânicos por meio de Soxhlet com hexano, éter de petróleo, por prensagem hidráulica ou por CO₂ supercrítico (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002; RODRIGUES et al., 2005; NETO et al., 2009).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Matéria prima

Foram utilizadas amêndoas de castanha-do-brasil (safra 2009), cujo teor lipídico foi extraído por prensagem hidráulica (Ziwa 15 toneladas), soxhlet, utilizando hexano e éter de petróleo e extração por CO₂ supercrítico (pressão 300 bar, temperatura 60 °C e vazão de 15L/minuto).

4.2.2 Métodos de extração dos óleos

4.2.2.1 Prensagem hidráulica

As amêndoas foram previamente trituradas e submetidas a aquecimento em estufa de circulação de ar forçado por 24 horas, e posteriormente prensadas em prensa hidráulica FMB SIWA, com capacidade de 15 toneladas de pressão, mantidas sobre a amostra por um período médio de 5 minutos sobre as bateladas de amostras.

4.2.2.2 Extração sólido-líquido

Empregaram-se os equipamentos de extração Soxhlet Vidrolabor, e as amostras foram transferidas para cartuchos de papel filtro Whatman nº 2, utilizando os solventes n-hexano (faixa de ebulição entre 68 – 70 °C) e éter de petróleo, Synth com alta pureza (P.A) (faixa de ebulição de 30-70 °C). Seguindo as recomendação da Association Official Methods of Analyses (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 1997), foi fixada a velocidade/quantidade em torno de 8 sifonagens por hora a temperatura constante e com fluxo de gotejamento médio entre 100 e 120 gotas por minuto, com tempo total de extração de 12 horas. Após a etapa de extração, a miscela resultante foi concentrada a vácuo em evaporador rotativo da marca Laborota 4000 (Heidolph) à temperatura média de 50 °C, sendo o óleo obtido por separação do solvente e este é recuperado.

4.2.2.3 Extração por CO₂ supercrítico

A extração do óleo de castanha-do-brasil foi realizada no equipamento Applied Separations (Spe-ed SFE, modelo 7071, Allentown, EUA). O equipamento está localizado na Universidade Federal do Pará, no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/UFGA). A Unidade de Extração Supercrítica foi

carregada com dióxido de carbono P-4574 (CO₂), com pureza de 99,9% (Indústria White Martins, localizada na cidade de Belém-PA), proveniente do reservatório cilíndrico com capacidade de 30 kg, com uma pressão de 70 bar. Foi realizada extração de forma exaustiva, com o solvente, dióxido de carbono em estado supercrítico (CO₂), seguindo-se os parâmetros de pressão 300 bar e temperatura 60 °C.

4.2.3 Análises térmicas

4.2.3.1 Análises termogravimétrica e diferencial (TG-DTA)

Foram realizadas em termobalança Shimadzu - DTG-60 H, nos seguintes parâmetros: fluxo de ar e nitrogênio: 60 mL/minuto, rampa de aquecimento: 10 °C/minuto, na faixa de temperatura de 20 a 600 °C, cadinho de alumina e massa 5mg ± 0,5.

4.2.3.2 Análise calorimétrica diferencial exploratória em estado de oxidação (DSC)

Foram realizadas as análises de DSC- Diferencial Scanning Colorimeter Shimadzu- 60, em estado de oxidação calibrada nos seguintes parâmetros: fluxo de oxigênio: 50 mL/minuto, rampa de aquecimento: 10 °C, na faixa de temperatura de 100, 120 e 140 °C, cadinho de alumínio e massa 5 mg ± 0,5 mg.

4.2.3.3 Estabilidade oxidativa pelo método Rancimat

Foram realizadas as análises dos índices de estabilidade oxidativa dos óleos de castanha-do-brasil, obtidos por meio do método Rancimat, modelo 743 Metron, nos seguintes parâmetros de temperatura de 100 °C e fluxo de ar em 10L/h, com amostra de 5g (AOCS, Cd 12b-92, 1996).

4.2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foram obtidas em espectrofotômetro Thermo elétron corporation IR 100 Spectrometer com scan 64 e resolução de 2 cm⁻¹, com registros na faixa de frequência espectral de absorção de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Análises térmicas em atmosfera de ar

Os resultados das curvas TG em fluxo de ar apresentadas pelos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração demonstraram um comportamento térmico semelhante em todas as formas, com um único evento de destaque iniciando na faixa em torno de 280 °C (Figuras 12 a 15), sendo detectadas para melhor visualização pelas suas respectivas curvas de DTG. A perda de massa inicial pode ser observada no intervalo entre a degradação inicial em 280 °C e final em 560 °C, com percentual torno de 98%. Na Figura 12, comportamento térmico do óleo extraído por prensagem hidráulica.

Figura 12 - Curva TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por prensagem hidráulica em atmosfera de ar

Ao se analisar os comportamentos dos óleos de forma isolada, quanto à forma de extração, é possível verificar que o óleo obtido por prensagem hidráulica tem um comportamento peculiar nos eventos mostrados nas formas DTG, forma de visualização mais sensível que os mostrados pelas curvas TG.

Nos eventos mostrados pela DTG, há presença de um grande pico de decomposição de massa, como pode ser verificado pelo seu desvio da linha de base, confirmando o início do processo de degradação do óleo, em torno de 300 °C, como mostrado pela TG. Outros dois pequenos eventos são indicados pela DTG, ocorrendo de forma sucessiva, sendo quase imperceptível pela TG. Esses sutis eventos estão presentes no comportamento do óleo e foram detectados pelas curvas DTG. Entretanto, sua presença não altera o padrão de perda intensa e

progressivamente do óleo após os 300 °C, com sua conclusão em torno de 560 °C, com a decomposição total do material. Esse comportamento pode ser definido como oxidação térmica ou decomposição termo-oxidativo, evento que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas e podem ser definidas, segundo Araújo (1999), como um tipo de modificação química, denominado de oxipolimerização.

Quanto ao comportamento da curva térmica diferencial (DTA), verifica-se a presença de um único pico de padrão exotérmico, característico de liberação de energia, localizado na mesma região onde se observou o início da degradação térmica, com intensa decomposição de massa, iniciando seu processo a 300 °C, prosseguindo até a região próxima a 400 °C. Esse comportamento pode estar relacionado ao processo de intensa oxidação do material (Figura 13).

Figura 13 - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por CO₂ supercrítico em atmosfera de ar

O óleo obtido pela forma de extração via CO₂ supercrítico apresenta dois eventos sucessivos como mostrado pela DTG. O primeiro apresenta comportamento de decaimento da linha de base, confirmando a decomposição de massa inicial TG na faixa de temperatura próxima a 280 °C, prosseguindo em torno de 380 °C, mostrando a seguir um próximo evento sucessivo iniciando próximo a 390 °C com seu término próximo a 560 °C, mantendo seu padrão de volta a linha de base até a decomposição quase completa do material. Apesar de apresentar dois eventos de decomposição de massa mais evidentes que a forma de extração por prensagem hidráulica, o óleo extraído por CO₂ não se diferencia do padrão geral de decomposição de massa, característico do processo de oxidação ou oxipolimerização do material.

Quanto ao comportamento apresentado pela curva DTA, é possível observar três eventos sucessivos, com os dois primeiros picos situados na região de maior decomposição do material, em média entre 300 °C e 400 °C, seguindo-se outros eventos entre 450 °C e 550 °C, denotando a essas curvas comportamento predominantemente exotérmico provocado pela liberação de energia proveniente da decomposição do material (Figuras 14a e 14b).

Figura 14a - Curvas TG, DTG e DTA do óleo por castanha-do-brasil obtido por solvente hexano em atmosfera de ar

Figura 14b - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por solvente éter de petróleo em atmosfera de ar

A análise do comportamento térmico isolado do óleo de castanha-do-brasil, extraído por hexano (Figura 14a), mostra, em sua curva DTG, um único evento de desvio da linha de base, confirmando a faixa de temperatura em que ocorreu de

forma mais intensa a decomposição de massa, originada pelo processo de oxidação térmica, expressa pela curva TG, na faixa de temperatura entre 280 e 390 °C, seguindo de outro evento de menor intensidade, que não interfere na interpretação de decomposição geral ou decomposição termo-oxidativo, causado pela oxidação do material.

A curva DTA apresenta dois eventos exotérmicos: o primeiro, sobre a região de início de decomposição do material, e, o segundo, de maior amplitude na faixa de temperatura próxima ao final do estágio de decomposição do material, entre 450 e 550 °C.

O comportamento apresentado pelo óleo extraído por éter de petróleo (Figura 14b) mostra uma intensa decomposição do material, iniciando próximo a 280 °C, prosseguindo até valores próximos de 560 °C, com quase total decomposição ou oxidação térmica do material.

A representação desse evento pode ser melhor visualizada pelo desvio da linha de base apresentada por sua DTG, confirmando a faixa de degradação de massa mais intensa entre 280 e 380 °C, prosseguindo seu padrão constante de perda até a degradação final ou termo-oxidativo do material. Nessa forma de extração, o comportamento da curva apresentada pela DTA é exotérmico em um único evento de considerada intensidade, na mesma região em que apresenta a maior degradação do material. Este comportamento é característico da liberação de energia oriunda do processo de decomposição oxidativa do material.

As Figuras 15 e 16 mostram a comparação entre as curvas TG de todos os óleos plotados conjuntamente e suas respectivas derivadas DTG. Seus eventos são mostrados separadamente para melhor visualização dos comportamentos. Analisando as curvas TG, é possível observar a sobreposição entre os óleos, com eventos associados aos processos de decomposição propriamente ditos, comuns a todos os óleos, apresentando a mesma perda de massa associada aos óleos, independentemente de sua forma de extração, com sutis variações no comportamento térmico, apresentado na curva obtida pelo óleo extraído por CO₂ em estado supercrítico, sem, no entanto, alterar a decomposição da sua massa inicial e final.

Figura 15 - Curvas comparativas TG, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração, em atmosfera de ar

Figura 16 - Curvas comparativas DTG, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração em atmosfera de ar

A comparação entre as curvas TG é apresentada para melhor visualização pela DTG (Figura 16). Os eventos de decomposições são mostrados em picos que se sobrepõem de forma mais intensa entre 280 °C e 380 °C, com eventos sucessivos na faixa entre 400 e 450 °C, tendo seu término em torno de 500 e 560 °C, prosseguindo até a decomposição total do material, provocada pelas intensas reações térmicas oxidativas que ocorreram nos óleos durante as análises com os sucessivos aumentos de temperatura impostos às amostras.

Esses dados mostram que os óleos de castanha-do-brasil, avaliados em atmosfera de ar, são estáveis até a temperatura em torno de 280 °C, a partir da qual

há início da decomposição térmica do material. Essa alteração pode ser resultado do início do processo oxidativo do material, seguindo-se até sua completa degradação em torno de 560 °C, para todos os óleos avaliados. A partir das análises gráficas, é possível observar que a forma de extração com a qual os óleos foram obtidos não interferiu em sua estabilidade térmica, mantendo um padrão semelhante nos eventos de decomposição do material.

Em relação às curvas DTA plotadas simultaneamente (Figura 17), é possível observar a predominância em todos os óleos, independentemente de sua forma de extração, de eventos predominantemente exotérmicos, com picos de grande intensidade agrupados nas regiões entre as faixas de temperatura em torno de 280 °C a 400 °C e entre 450 e 560 °C, com grande destaque para os picos apresentados pelos óleos extraídos via sólido-líquido para os reagentes utilizados.

Figura 17 - Curvas comparativas DTA, dos óleos de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração em atmosfera de ar

Apesar das diferenças apresentadas pelas curvas TG, DTG e DTA, no âmbito geral, o comportamento térmico não mostra diferenças quanto aos aspectos degradativos ou de decomposição do material. Estes resultados indicam que a forma com que os óleos foram extraídos não altera seu padrão de estabilidade térmica, mantendo a mesma faixa de degradação do material para todas as formas de

extração do óleo, sendo sua decomposição o resultado da ação direta da temperatura e do oxigênio presente na atmosfera em estudo, provocados pelos fenômenos de oxidação térmica (oxipolimerização).

Algumas alterações podem ser observadas nos resultados das curvas sobrepostas apresentadas, as quais podem ser relacionadas à natureza dinâmica da variação de temperatura dos óleos, que originaram as curvas TG e DTG (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002). Dentre elas, pode-se citar:

- **Fatores instrumentais:** atmosfera do forno (atmosfera inerte ou não), razão de aquecimento, vazão de gás, composição do conteúdo da amostra e do conteúdo do cadinho, geometria do porta amostra e do tamanho e forma do forno, sensibilidade do mecanismo de registro etc.

- **Características da amostra:** calor de reação, quantidade de amostra, natureza da amostra, condutividade térmica, empacotamento da amostra, solubilidade dos gases liberados da amostra e calor de reação envolvido no processo.

Todos esses fatores podem influenciar nos resultados apresentados, por interferirem na precisão das reações ocorridas, sendo representados nos eventos gráficos pelos picos e curvas das análises térmicas.

Os comportamentos apresentados pelas curvas TG, DTG e DTA apresentam de forma geral as alterações provocadas no óleo de castanha-do-brasil obtido sob diferentes formas de extração, quando imposto a variações de temperatura. Os resultados mostram, também, a presença constante de efeitos da oxidação de óleos vegetais expressos como uma reação exotérmica, semelhante aos comportamentos relatados pelas pesquisas de Corso (2008), em estudos sobre a extração de óleo das sementes de gergelim, empregando solventes com n-propano e CO₂ pressurizado.

Estes efeitos podem ser explicados pela formação de compostos voláteis produzidos durante o aquecimento, no qual os triglicerídeos que formam de 96 a 98% dos óleos comestíveis são responsáveis por estes compostos. Os ácidos graxos insaturados, maior proporção encontrada no óleo de castanha-do-brasil, são os primeiros a serem decompostos (CORSO, 2008).

4.3.2 Análise térmica em atmosfera de nitrogênio

O mesmo estudo do comportamento térmico dos óleos obtidos sob diferentes formas de extração foi realizado modificando a atmosfera de forma não inerte, atmosfera de ar, para atmosfera inerte com nitrogênio.

Baseado nas observações das possíveis influências que a atmosfera de ar, mais especificamente sua proporção em oxigênio, pode provocar na estabilidade térmica dos óleos, comparar-se-á o seu comportamento sem a presença deste elemento na atmosfera de estudo. Assim, será possível observar as diferenças entre as atmosferas de ar e nitrogênio, as quais foram realizadas seguindo-se os mesmos padrões de programação, modificando-se apenas a atmosfera de análise (Figura 18).

Figura 18 - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por prensagem hidráulica em atmosfera de N_2

O comportamento térmico do óleo de castanha-do-brasil extraído por prensagem hidráulica, avaliado em atmosfera de nitrogênio, mostra em sua curva TG um único evento de decomposição, iniciando na faixa de temperatura de 340 °C, prosseguindo até a decomposição quase completa do material. Sua derivada, representada pela curva DTG, reafirma sua faixa de decomposição com maior intensidade entre 340 e 450 °C, seguindo de forma constante seu grau de degradação até 600 °C. A curva DTA apresenta um único estágio de alteração de energia, com decaimento da linha de base e posterior formação de um pico de característica exotérmica. Estes resultados indicam que a atmosfera de nitrogênio não modifica o comportamento térmico do óleo, mas retarda o início do seu estado

de decomposição, em virtude de não apresentar em sua composição um dos elementos de maior poder degradativo e oxidativo, característico da atmosfera de ar, o oxigênio, um dos responsáveis direto pela decomposição oxidativa do material e a consequente menor estabilidade térmica.

Na Figura 19, observa-se o comportamento térmico das curvas TG, DTG e DTA do óleo extraído por CO₂ supercrítico.

Figura 19 - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração por CO₂ supercrítico em atmosfera de N₂

No comportamento térmico expresso pelas curvas, é possível observar um único evento de grande intensidade na curva TG, ocorrendo na faixa de temperatura em torno de 340 °C, prosseguindo até a temperatura limite estipulada para a análise, 600 °C, com decomposição praticamente completa do material. A curva DTG confirma o evento isolado de decaimento ou decomposição do material na faixa de temperatura expressa pela TG, demonstrando de forma mais sensível a faixa de temperatura de ocorrência mais intensa do evento de decomposição, ou seja, na faixa entre 340 e 500 °C. A curva DTA mostra um decaimento de energia que alcança seu valor mais intenso próximo à faixa de maior intensidade de decomposição do material, mostrando um comportamento exotérmico, característico dos processos de degradação do material, com a consequente liberação de energia.

Ao comparar os comportamentos apresentados nas curvas TG, DTG e DTA, em atmosfera de nitrogênio com os apresentados em atmosfera de ar, é possível verificar que a atmosfera de nitrogênio preserva a estabilidade térmica do material, iniciando sua faixa de decomposição em torno de 60 °C a mais que a apresentada

pela atmosfera de ar, ou seja, na presença de oxigênio, confirmando seu poder de degradação sobre o material, nas reações de decomposição oxidativa. O comportamento térmico do óleo de castanha-do-brasil extraído por solventes orgânicos hexano e éter de petróleo é mostrado na Figura 20a e 20b.

Figura 20a - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração com hexano em atmosfera de N_2

Figura 20b - Curvas TG, DTG e DTA do óleo de castanha-do-brasil obtido por extração com éter de petróleo em atmosfera de N_2

Os óleos extraídos por hexano e éter de petróleo revelam um comportamento térmico semelhante ao apresentado pelo óleo extraído por CO_2 . As curvas obtidas pela TG e DTG expressam eventos de decomposição do material, situados nas mesmas faixas de temperatura, entre 340 e 600 °C. O mesmo padrão de comportamento é verificado para a curva DTA para o óleo hexano, e para a curva

DTA expressa pelo óleo éter de petróleo, apresentando um comportamento predominantemente exotérmico.

Quando esses comportamentos são comparados às curvas obtidas pelo óleo hexano e éter de petróleo em atmosfera de ar, observa-se também o mesmo padrão de preservação da estabilidade do material, ou seja, a atmosfera isenta de oxigênio aumenta a estabilidade do óleo. Mas, mantém as mesmas características de padrão exotérmico, característico dos processos de decomposição de material, com respectiva liberação de energia. A comparação entre as curvas TG e DTG dos respectivos óleos é mostrada nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Comparação das curvas TG, dos óleos obtidos sob diferentes formas de extração atmosfera de N₂

Figura 22 - Comparação das curvas DTG, dos óleos obtidos sob diferentes formas de extração atmosfera de N₂

As Figuras 21 e 22 mostram a comparação entre as curvas TG e DTG de todos os óleos expostos conjuntamente. Avaliando as curvas TG em conjunto, é possível observar que os óleos, independentemente da forma de extração com a qual foram obtidos, não representam qualquer diferença em seu nível de decomposição entre os óleos, com suas curvas sobrepondo-se. Entretanto, quando comparados à atmosfera de ar, mostram maior estabilidade térmica na atmosfera de nitrogênio, indicando que a presença de oxigênio na atmosfera de ar é deletéria ao material por impor a ação degradativa do oxigênio sobre o material, induzindo de forma mais rápida a decomposição oxidativa desse.

As curvas da primeira derivada DTG mostradas conjuntamente apresentam eventos que se sobrepõem, mantendo um único padrão de comportamento, que confirma a faixa de temperatura que ocorreram os eventos, em torno de 350 a 500 °C, além de demonstrar que a forma de extração imposta ao óleo não altera seu comportamento térmico, sendo afetado apenas pela atmosfera com a qual foi analisado.

Quando ilustradas as curvas DTA de forma simultânea (Figura 23), observa-se que os óleos, independentemente da forma de extração com que foram obtidos, expressam curvas com eventos de predominância exotérmica, variando sua intensidade com picos agrupados de forma mais evidente nas regiões entre as faixas de temperatura em torno de 350 °C a 500 °C.

Figura 23 - Comparação das curvas DTA, dos óleos atmosfera de N₂

De forma geral, as curvas TG, DTG e DTA não apresentam diferenças em seu comportamento térmico, os processos degradativos dos óleos não estão relacionados às diferentes formas de extração com as quais foram obtidos. A comparação entre a mudança de atmosfera de ar para uma atmosfera inerte, com nitrogênio, promove a preservação do óleo, suportando uma elevação maior de temperatura, tendo seu processo de degradação ou decomposição retardado, iniciando seu processo de decomposição em média 50 °C após o observado na atmosfera de ar. Na atmosfera de nitrogênio, os óleos são preservados da ação deletéria do oxigênio que faz parte da composição da atmosfera de ar.

4.3.3 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa dos óleos de castanha-do-brasil, obtidos sob diferentes formas de extração, foi avaliada pelo tempo de oxidação induzida pelos métodos Rancimat (Índice de Estabilidade Oxidativa - OSI) e Calorimetria diferencial exploratória (DSC) em estado de oxidação (Tabela 19).

Tabela 19 - Comparação da estabilidade oxidativa Rancimat e DSC

ÓLEOS	RANCIMAT (h)	DSC em estado de oxidação (min)		
	100 °C	100 °C	120 °C	140 °C
Prensa	12,73	550	115	23
Hexano	11,94	900	190	48
Éter de petróleo	12,59	700	175	35
CO₂	14,85	Ne	Ne	Ne

Ne- não encontrado até o limite de detecção do equipamento (1000min).

A medida do índice de estabilidade oxidativa (OSI) via Rancimat referente aos resultados encontrados nesta pesquisa mostra os períodos de indução respectivos para cada forma de extração avaliada (Tabela 20).

O óleo extraído por CO₂ em estado supercrítico apresentou um índice de estabilidade oxidativa com tempo de 14,85 h. Para a forma de extração com reagentes orgânicos, com o uso do reagente hexano, o índice de estabilidade foi de 11,94 h e para o reagente éter de petróleo o tempo de estabilidade foi de 12,59 h. Na forma de extração do óleo obtido por prensagem hidráulica, o índice de estabilidade obtido foi de 12,73 h.

Em pesquisas com outras oleaginosas, é possível avaliar as diferenças entre a estabilidade oxidativa e os parâmetros peculiares de temperatura e fluxo de ar aplicado no Rancimat.

Nos trabalhos de Kaijser, Dutta e Savage (2000), avaliando a estabilidade oxidativa OSI de algumas variedades de amêndoas de macadâmia armazenadas sob congelamento, a análise da estabilidade nos óleos foi determinada a 120 °C. Seus resultados variaram de 3,6 a 19,75 h. A variação desses resultados mostra valores mais altos, quando comparados aos resultados obtidos nos óleos de castanha-do-brasil, mesmo com maior valor de temperatura aplicado às amêndoas de macadâmia.

Nas pesquisas de Souza et al. (2007), avaliou-se a estabilidade oxidativa do óleo de macadâmia, obtido por diferentes formas de tratamento das amêndoas. Em amêndoas cruas e salgadas, armazenadas por 4 meses, o OSI apresentado foi de 70 h em amêndoas naturais cruas e não salgadas com 88,6 h, mostrando que sob condições de armazenamento congelado o óleo fica mais protegido na amêndoa sob baixa temperatura, entretanto, mesmo sob o congelamento, ainda ocorre uma redução na estabilidade do óleo. Em amêndoas não salgadas e fritas, o OSI foi de 40,3 h, em virtude dos parâmetros impostos pelo processo de fritura. Mesmo apresentando valores variáveis, este estudo apresentou valores de OSI muito acima dos óleos de castanha-do-brasil, com grande estabilidade oxidativa.

A alta estabilidade apresentada pelo óleo de macadâmia pode estar associada às condições de armazenamento e à composição do perfil de ácidos graxos insaturados, sendo estes favoráveis, uma vez que as insaturações tornam os óleos menos estáveis à oxidação. Assim, os óleos de macadâmia apresentam alta estabilidade oxidativa por apresentarem altos teores de ácidos graxos monoinsaturados e baixos de poliinsaturados. Valores baixos nos índices de peróxido e acidez também participam da alta estabilidade oxidativa por estar relacionados aos padrões de qualidade e conservação das matérias-primas (SOUZA et al., 2007).

Em pesquisas com óleo de amendoim, girassol e azeite de oliva, Läubli e Bruttel (1986) observaram um índice de estabilidade oxidativa, pelo OSI avaliados sob os mesmos parâmetros de análises de 100 °C, e obtiveram resultados de 13,80 h; 9,27 h e 29,3 h, respectivamente. Os valores dos óleos de amendoim e girassol

estão próximos aos encontrados para os óleos de castanha-do-brasil, avaliados nesta pesquisa, mas demonstraram-se inferiores quanto à estabilidade oxidativa apresentada pelos óleos de azeite de oliva. Este fato pode ser explicado pelos parâmetros de conservação e qualidade das amostras, além da diferença em seu perfil de ácidos graxos.

Nas pesquisas de Masuchi et al. (2008), foram avaliadas 10 amostras de óleo de girassol comercial com e sem a presença de antioxidantes relatados na rotulagem, com parâmetro de temperatura de 110 °C. Os resultados mostram baixa estabilidade desses óleos com variações entre as amostras. Os maiores valores encontrados foram obtidos em 3 amostras que continham antioxidantes, com valores do OSI em torno de 5,7 h a 6,3 h, com os menores valores variando entre 3,8 e 3,9 h. Esses valores em comparação com os resultados, apresentados nesta pesquisa, mostram-se muito inferiores, provavelmente em virtude do tempo de armazenamento e do parâmetro de temperatura aplicado na análise.

Dentre os valores obtidos para o índice de estabilidade oxidativa nos óleos de castanha-do-brasil, o maior valor apresentado foi obtido pelo óleo extraído por CO₂ em estado supercrítico. Os maiores valores de OSI indicam maior estabilidade oxidativa do óleo nas condições analisadas. Algumas comparações entre pesquisas de estabilidade de outras oleaginosas podem apresentar dificuldades em decorrência dos diferentes parâmetros e condições de análises aplicadas como a temperatura utilizada, o fluxo de ar, a quantidade de amostra, o tipo de equipamento, dentre outros aspectos peculiares a cada amostra.

Os valores dos índices de estabilidade oxidativa indicam que o aumento da temperatura aplicada nas análises promovem sua redução; a presença de antioxidantes naturais ou adicionados pode promover maior estabilidade aos óleos; o aumento do tempo de conservação dos óleos sob congelamento não impede o processo de oxidação, mas reduz sua ação deletéria. As curvas apresentadas mostram que quanto mais oxidado o óleo estiver, mais produtos voláteis derivados dos ácidos graxos serão liberados e assim menor será o seu período de indução ou índice de estabilidade oxidativa

Comparando os resultados mostrados na Tabela 20, a correlação entre os testes de estabilidade acelerada, com os períodos de indução oxidativa, obtidas via

Rancimat, e o tempo de oxidação induzida pelo DSC foram comparadas somente na faixa de temperatura de 100 °C.

Nas formas de extrações por prensagem hidráulica e sólido-líquido, foi possível observar uma relação próxima entre os resultados obtidos pelo Rancimat para esses métodos de extração, e quando padronizadas as unidades de medidas de tempo para o DSC, os resultados dos óleos por prensagem hidráulica apresentaram uma correlação em torno de 72%, entre os métodos de avaliação da estabilidade oxidativa, aplicados com 12,73 h no rancimat e 550 minutos no DSC.

Nos óleos obtidos pelas extrações sólido-líquido com solventes orgânicos, como o éter de petróleo, o valor apresentado pela oxidação induzida via Rancimat mostrou uma correlação em torno de 92,66% em relação à obtida pelo tempo de oxidação induzida pelo DSC. Entretanto, o comportamento dos óleos extraídos com o solvente hexano, para o tempo de oxidação induzida, obtido pelo DSC mostrou-se superior ao observado pelo Rancimat, com uma relação de 25% acima do valor obtido pelo Rancimat.

Nestas formas de extrações, os dados obtidos como resultado entre os métodos de avaliação da estabilidade oxidativa (Rancimat e DSC) mostraram boa correlação, indicando que ambos podem ser utilizados como parâmetro de avaliação da estabilidade oxidativa em óleos, com destaque para a forma de extração sólido-líquido, com éter de petróleo.

Nas demais faixas de temperaturas, os tempos de oxidação induzida obtidos pelos testes de estabilidade acelerada mostraram uma queda progressivamente maior em sua estabilidade térmica com o aumento paralelo da temperatura para 120 e 140 °C.

Porém, o óleo obtido por extração via CO₂ em estado supercrítico apresentou valor superior às demais formas de extração, mostrando maior padrão de estabilidade quando imposto às condições de atuação do Rancimat, com período de indução oxidativa em torno de 14,85 h.

Quando analisada com vista à comparação com a estabilidade acelerada por DSC, não foi alcançado o pico de oxidação deste óleo para as temperaturas de estudo (100, 120 e 140 °C) até o limite de operação do equipamento, em torno de 1000 minutos (16,66 h).

Esse resultado pode ter sido provocado em virtude da proteção que o método de extração por CO₂ em estado supercrítico oferece frente aos fatores que aceleram as reações oxidativas, como o oxigênio, a luz, a temperatura, além de sua constituição apresentada pelo perfil de ácidos graxos saturados com valores significativamente maiores em ácidos graxos mirístico (C14) e láurico (C12), fato que é característico desse método de extração, por extrair preferencialmente ácidos graxos livres de cadeia curta e média. A presença dessas variáveis pode proteger esse óleo de forma mais intensa dos elementos que catalizam os estados de degradação dos óleos, fornecendo assim maior estabilidade oxidativa, até o limite de detecção do equipamento utilizado nesta pesquisa (ANTONIASSI, 2001; O' BRIEN, 2004).

Tan et al. (2002) e Arain et al. (2009), comparando as técnicas de DSC e OSI, na determinação do tempo de indução da oxidação de vários óleos vegetais comerciais, encontraram uma alta correlação entre os dois métodos, considerando, portanto, o método DSC confiável para análise de óleos de diferentes composições químicas. O mesmo pode ser utilizado em análises de rotina nas indústrias de óleos e gorduras, uma vez que é simples, não apresenta substâncias tóxicas e o tempo e os custos de análise são favoráveis.

O uso de métodos de avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos tem sido bastante discutido por não representar necessariamente as mesmas condições reais de armazenamento, pois as induções dos mecanismos de oxidações são diferentes em altas temperaturas e conseqüentemente não refletem a estabilidade real ou a qualidade dos óleos em condições normais de utilização. No entanto, esta avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos em temperaturas mais baixas requer um monitoramento constante do material implicando em longos períodos de observações de sua qualidade, demandando muitas análises, maior trabalho, maior consumo de reagentes e insumos para sua análise. As diferenças entre os resultados também podem ser conflitantes e discutíveis, uma vez que fatores que norteiam as análises propriamente ditas, resultados interlaboratoriais e as condições das amostras e sua forma de estocagem podem interferir diretamente nesses resultados, dificultando as comparações entre os métodos.

4.3.4 Resultados e discussão dos infravermelhos

Os resultados apresentados pelos espectros de infravermelho nos óleos obtidos pelas formas de extração avaliadas (Figuras 24, 25, 26, 27 e 28) apresentam comportamentos similares que evidenciam a presença de bandas largas abaixo de 3000 cm^{-1} até 2750 cm^{-1} , característicos dos grupos metilas ($-\text{CH}_3$); metilênicos ($-\text{CH}_2$) e metílicos ($-\text{CH}$), semelhantes às bandas espectrais dos óleos de buriti e gergelim, mas inferiores às bandas apresentadas pelo óleo de linhaça em faixas acima de 3000 cm^{-1} , indicando possíveis processos oxidativos nesse óleo (SILVERSTAIN; WEBSTER, 2000; ALBUQUERQUE et al., 2003; BLAYO, GANDINI; NEST, 2001; FONSECA, 2009).

Bandas em torno de 1750 cm^{-1} também podem ser observadas, sendo características do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), metil ésteres, cetonas, aldeídos frequentes em ácidos graxos de cadeia longa, encontrados nos óleos de buriti e de algodão (ALBUQUERQUE et al., 2003; SILVERSTAIN; WEBSTER, 2000).

Notam-se ainda bandas na faixa de 1200 cm^{-1} , característico do grupo funcional ésteres saturados ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); em faixas próximas a 1290 a 1040, características alcoóis, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos e de ácidos graxos. As menores bandas verificadas estão em torno de 750 cm^{-1} e podem estar ligadas à sequência de cadeias alifáticas de ácidos graxos (ALBUQUERQUE et al., 2003; BLAYO; GANDINI; NEST, 2001; SILVERSTAIN; WEBSTER, 2000).

Figura 24 - Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo prensa

Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo hexano

Figura 26 - Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo éter

Figura 27 - Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo CO_2

As bandas espectrais foram projetadas de forma sobreposta (Figura 28) com o intuito de facilitar a comparação dos espectros resultantes dos óleos avaliados e a presença de grupos funcionais resultantes, segundo a forma de extração com que foram obtidos. A visualização das bandas mostra que a forma de extração não altera o perfil espectroscópico dos óleos.

Figura 28 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos óleos em diferentes extrações

(A) óleo hexano ; (B) óleo prensa ; (C) óleo CO_2 e (D) óleo éter

Na faixa de absorção das ligações C-H do esqueleto hidrocarbônico, característica do grupo dos alcanos de forte intensidade, foram observadas faixas de intervalo entre 2924, 2855 cm^{-1} . A banda de absorção (H-C e C=O) mostra uma forte característica de grupos funcionais com duplas ligações, presentes nos ácidos graxos insaturados, que podem ser encontradas em torno de 3000, 1600 e 750 cm^{-1} . Essas insaturações são predominantemente encontradas nos perfis de ácidos graxos de oleaginosas, como os encontrados nos óleos de castanha-do-brasil (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; REDA, 2004).

4.4 CONSIDERAÇÕES

Os comportamentos gráficos das curvas TG e sua derivada DTG em atmosfera de ar mostram eventos associados aos processos de decomposição dos óleos, com perdas similares de massa associada aos óleos, independentemente de sua forma de extração, com sutis variações no comportamento térmico apresentado na curva obtida pelo óleo extraído por CO₂ em estado supercrítico, sem, no entanto, alterar a decomposição da sua massa inicial e final.

As curvas DTA em atmosfera de ar mostram a predominância de eventos exotérmicos em todos os óleos independentes de sua forma de extração, com picos de grande intensidade agrupados nas regiões entre as faixas de temperatura em torno de 280 °C a 400 °C e entre 450 e 560 °C, com destaque para os picos apresentados pelos óleos extraídos via sólido-líquido. Tais temperaturas foram utilizadas com objetivo de avaliar o comportamento dos óleos no caso da superação da temperatura usual em alimentos.

A comparação dos eventos termogravimétricos em atmosfera de ar e de nitrogênio, na qual os óleos foram avaliados, mostram maior estabilidade térmica na atmosfera de nitrogênio, indicando que a presença de oxigênio na atmosfera de ar é deletéria ao material por impor a ação degradativa do oxigênio, induzindo de forma mais rápida a decomposição oxidativa do material.

As curvas DTA obtidas nos óleos na atmosfera de nitrogênio tal como na atmosfera de ar expressam curvas com eventos de predominância exotérmica. Sua intensidade varia com picos agrupados de forma mais evidente nas regiões entre as faixas de temperatura em torno de 350 °C a 500 °C.

As curvas TG, DTG e DTA em atmosfera de ar ou na inerte com nitrogênio não mostram diferenças no seu comportamento térmico, e, nas respectivas perdas de massa, há apenas uma alteração na faixa de temperatura de início dos eventos, ocorrendo inicialmente na atmosfera de ar em virtude da presença de oxigênio na atmosfera.

A partir dos dados expressos pelas curvas, é possível inferir que os processos degradativos dos óleos não estão relacionados às diferentes formas de extração com as quais foram obtidos.

A avaliação acelerada da estabilidade oxidativa dos óleos via análise Rancimat em comparação com o DSC nas diferentes formas de extração mostra diferenças em seus resultados entre os métodos de avaliação e entre as formas de extração com as quais foram obtidos, mostrando boa correlação entre os métodos avaliados.

Os resultados das análises de estabilidade oxidativa acelerada (OSI) nos óleos extraídos por CO₂ em estado supercrítico mostraram maior estabilidade entre os óleos quando avaliados pelo método Rancimat. Em relação ao método de análise via DSC, não foram encontrados os resultados até o limite de detecção do equipamento utilizado nesta pesquisa em torno de 1000 minutos, em aproximadamente 16 horas de estabilidade, estando acima dos demais resultados encontrados para as outras formas de extração.

Os espectros de infravermelho indicam que a forma de extração dos óleos não altera seus perfis espectrais expressos por seus componentes orgânicos, grupos funcionais e presença de compostos que indiquem alterações degradativas e/ou oxidativas, características de óleos em estado de deterioração.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. S. et al. Infrared absorption spectra of buriti (*Mauritia flexuosa* L). **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, p. 127-131, 2003.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Bolletín Ceppa**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, jul./dez., 2001.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, IL, 1996.
- _____. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**., (Method Cd 12b-92: Oxidative Stability Index) Champaign, IL, 1992.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**: teoria e prática. 2. ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p.
- ARAIN, S. et al. Oxidative stability assessment of *Bauhinia purpurea* seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods. **Thermochimica Acta**, v. 484, p. 1-3, 2009.
- BLAYO, A.; GANDINI, A.; NEST, J. L. Chemical and rheological characterizations of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p. 155-167, 2001.
- CARVALHO, S. M. et al. Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. **Brazil Journal Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 134-143, abr./jun. 2008.
- CAVALHEIRO, E. T. G. et al. Boiling temperature and enthalpy changes of essential oil using capillary glass sample holder. **Journal of Thermal Analysis**, v. 75, p. 437-443, 2004.
- CONSTANTINO, R. **Espectroscopia de lente térmica**: um novo método para a avaliação da oxidação e da eficiência da reação de transesterificação durante a produção de biodiesel. 2009. 143f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- COPPIN, E. A.; PIKE, O. A. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean Oil. **Journal American oil chemistry society (JAACS)**, v. 78, n. 1, p.13-8, 2001.
- COSTA, M. C. **Determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados**: estudo detalhado da fase sólida. 2008, 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

CORSO, M. P. **Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesamun indicum* L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado**. 2008, 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

DYSZEL, S. M. Characterization of peanuts by DSC for country of origin. **Thermochimica Acta**, v. 226, p. 265-274, 1993.

_____. Characterization of macadamia nuts by differential scanning calorimetry for country of origin. **Thermochimica Acta**, v.166, p. 291-300, 1990.

DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071-1085, 2005.

FONSECA, M. M. **Estudo do óleo de linhaça natural e envelhecido artificialmente em sistemas contendo óxido de zinco e dióxido de titânio**. 2009. 166f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats. **Oils and Foods, inform** 5, p.104-109, 1994.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis**: principles, applications and problems. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 286p.

IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.

JADHAV, S. J. et al. Lipid oxidation in biological and food systems. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S., SALUNKHE, D. K. (ed.), **Food antioxidants technological, toxicological, and health perspectives**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 5-64.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, v.71, p. 67 -70, 2000.

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

MASUCHI, M. H. et al. Quantificação de TBHQ (terc butil hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa Em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p.1053-1057, 2008.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica-termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR., S. V., (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209-228.

MERRILL, L. I. et al. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 85, p. 771-776, 2008.

MONTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia**, v. 3, n. 1, 2009.

NOVÁK, C. FERNANDEZ, L. ÉHEN, Z. MOURA, T. F. e SZTATIZ. J. Characterization of Lippia sidoides oil extract- α -cyclodextrin complexes using combined thermoanalytical techniques. **Journal of Thermal Analysis**, 78: 557-573, 2004.

O'BRIEN, R. D. **Formulating and processing for applications**. Fats and oils, 2. ed., CRC Press, 2004.

PEDERSSETTI, M. M. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n- propano pressurizado**. Dissertação. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004, 153f. Dissertação (Mestrado) - Área de Avaliação Tecnológica de Matérias-Primas, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2004.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extration: liquid-liquid equilibrium data at 298.2k. **Journal Chemistry of Engineering**, v. 50, p. 517-523, 2005.

ROLEMBERGER, M. P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicérides: determinação experimental e modelagem**. 2002. 171f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

RUDNIK, E. et al. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimica Acta**, v. 370, p. 135-140, 2001.

SANTOS, O. V. et al. Processing of Brazil-nut flour: characterization, thermal and morphological analysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, supl.1, p. 264-269, maio 2010.

SHEN, L.; ALEXANDER, K. S. A thermal analysis study of long chain fatty acids, **Thermochimica Acta**, Toledo, v. 340, p. 271-278, ago. 1999.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental** Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. (ed.). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign: AOCS, 1995. il., p. 17-36.

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

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

TAN, C. P.; MAN, Y. B. C.; Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science & Technology**, v.13, p. 312-318, 2002.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 583-590, 2009.

TELES, R. M. **Caracterização química, avaliação térmica e atividade larvívora frente ao *Aedes aegypti* do óleo essencial da *Aniba duckei* Kostermans**. Tese. 2009. 126 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

TURNER, C.; KING, J. W.; MATHIASSEN, L. Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. **Journal of Chromatography**, v. 936, p. 215-237, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A - ESTADO DE OXIDAÇÃO-CO₂- 100°C, 120 °C e 140 °C ---CO₂

E. DE OXIDAÇÃO-CO₂- 100°C

E. DE OXIDAÇÃO-CO₂- 120°C

E. DE OXIDAÇÃO-CO₂- 140°C

APÊNDICE B - ESTADO DE OXIDAÇÃO-PRENSA- 100°C, 120 °C e 140 °C**E. DE OXIDAÇÃO PRENSA- 100°C** **E. DE OXIDAÇÃO-PRENSA- 120°C** **ESTADO DE OXIDAÇÃO-PRENSA- 140°C**

APÊNDICE C - ESTADO DE OXIDAÇÃO-ÉTER DE PETRÓLEO 100°C, 120 °C e 140 °C

E. DE OXIDAÇÃO-ÉTER- 100°C

E. DE OXIDAÇÃO-ÉTER- 120°C

ESTADO DE OXIDAÇÃO-ÉTER- 140°C

APÊNDICE D - ESTADO DE OXIDAÇÃO- HEXANO 100°C, 120 °C e 140 °C**E. DE OXIDAÇÃO-HEXANO- 100°C** **E. DE OXIDAÇÃO-HEXANO- 120°C** **ESTADO DE OXIDAÇÃO-HEXANO- 140°C**

APÊNDICE E - COMPARAÇÃO DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO AGRUPADOS

ESTADOS DE OXIDAÇÃO COMPARAÇÃO A -100°C

ESTADOS DE OXIDAÇÃO COMPARAÇÃO A -120°C

ESTADOS DE OXIDAÇÃO COMPARAÇÃO A -140°C

CAPÍTULO 5

5 CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA PARCIALMENTE DESENGORDURADA DE CASTANHA-DO-BRASIL

RESUMO

O aumento do descarte dos resíduos resultantes do processamento das oleaginosas como a castanha-do-brasil, nas etapas pós-extração de seu teor em óleo, é um fato agravante ao setor industrial, em decorrência da possibilidade de contaminação ambiental. A fim de contribuir para o aproveitamento desses resíduos, objetivou-se nesta pesquisa obter e analisar a composição e as propriedades físicas, físico-químicas, tecnológicas-funcionais, térmicas, morfológicas, dos minerais e aminoácidas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil. Os resultados revelam um produto de granulometria fina, com boa estabilidade microbiológica e alta relevância nutricional, com média de 479,0 kcal por 100 g, com destaque para o seu teor protéico com média de 38,54%, teor lipídico em torno de 31,68% e de fibras com 8,85 g/100g. As propriedades tecnológicas - funcionais e termogravimétricas - apresentam um produto com características apropriadas às aplicações no setor alimentício, com boa estabilidade térmica. No que se refere aos micronutrientes, a farinha mostrou considerada riqueza mineral, com destaque para o selênio, magnésio e manganês, com valores próximos ou acima das recomendações diárias de referências. Seu perfil de aminoácido mostra a qualidade dos seus componentes estruturais, com destaque para os aminoácidos sulfurados como a metionina e cisteína, com valores médios de 26,7 e 8,7 mg/g, respectivamente, além da presença dos aminoácidos de cadeia ramificada. Esses resultados indicam que a farinha de castanha-do-brasil, ainda que parcialmente desengordurada, apresenta boa estabilidade frente às elevações progressivas de temperatura na faixa de trabalho de preparações alimentícias. Sua qualidade nutricional em macro e micronutrientes torna-na apta para a aplicação ou seu emprego como matéria-prima de base ou em substituições parciais como composto de enriquecimento nutricional no setor alimentício.

Palavras-chaves: Aproveitamento de resíduos. Termogravimetria. Morfologia.

CHAPTER 5

CHARACTERIZATION OF PARTIALLY DEFFATED BRAZIL NUT FLOUR

ABSTRACT

The increase in the waste disposal resulting from oil seeds processing such as Brazil nut in the oil post-extraction steps is an aggravating problem for the industrial sector due to the risk of environmental contamination. In order to contribute to recovery of such waste, this study aimed to determine and analyze the physical, physicochemical, technological, functional, thermal, and morphological properties as well as the mineral and the amino acid composition of partially defatted Brazil nut flour. The results reveal a fine particle size product with good microbiological stability and high nutritional value (an average of 479.0 kcal per 100 g), especially regarding protein, lipid, and fiber content, 38.54%, 31.68%, and 8.85 g/100 g, respectively. Technological, functional, and thermogravimetric properties reveal a product appropriate for applications in the food industry and which has good thermal stability. With regard to micronutrients, the flour is rich in minerals, especially selenium, magnesium, and manganese, with values close to or above the recommended daily allowances. Its amino acid composition shows the quality of its structural components, especially that of sulfur amino acids such as methionine and cysteine with average values of 26.7 and 8.7 mg / g, respectively, and branched chain amino acids. These results indicate that even being partially defatted, Brazil nut flour has good stability in the face of progressive temperature increase within the range used in food preparation. Its nutritional quality in terms of macro and micronutrients make it suitable for application or use as a raw material base or in partial substitutions as a nutritional enriching compound in the food industry.

Keywords: Waste recovery. Thermogravimetry. Morphology

5.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do setor agroindustrial brasileiro tem promovido o crescimento do número de indústrias de beneficiamento no país. Em paralelo, assiste-se à intensificação do processamento de frutas e à consequente geração de grande excedente de resíduos nas diversas etapas da cadeia produtiva. Partindo da produção no campo até o mercado consumidor, há desperdícios tanto pelo desconhecimento nutricional de diversas partes de alguns gêneros alimentícios, quanto pelo preparo e armazenamento inadequado pós-aquisição do produto.

O Brasil, segundo dados da Organização de Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (FAO, 2008), situa-se entre os três maiores produtores mundiais de frutas, com uma produção aproximada em torno de 40 milhões de toneladas ao ano. Entretanto, uma grande parcela desses frutos é processada pelas indústrias de polpas e sucos, onde cerca de 40% dessas matérias-primas tornam-se resíduos industriais.

O crescimento industrial em paralelo ao aumento do descarte dos resíduos do processamento das frutas representa um fato agravante ao setor, pois estes materiais são propensos, se não tratados corretamente, à degradação microbiológica e à contaminação ambiental. Porém, a aplicação de técnicas de secagem, armazenagem e utilizações desses subprodutos requer recursos econômicos, que podem representar um entrave para sua aplicação.

Em virtude desses fatores, esses subprodutos industriais são ainda predominantemente utilizados como ração animal, fertilizantes ou descartados no meio ambiente. Dessa forma, a aplicação de técnicas e o avanço das pesquisas, em busca de uma utilização eficiente que amplie positivamente a relação custo benefício e que seja ambientalmente correta, vem se tornando foco de diversos estudos (KOBORI; JORGE, 2005; SANTOS et al., 2010).

Alternativamente, subprodutos têm sido pesquisados nos mais diversos setores industriais com intuito de minimizar esse problema. Na área alimentícia, busca-se obter o máximo aproveitamento das matérias-primas beneficiadas, em paralelo à diminuição de resíduos do processamento agroindustrial, contribuindo, assim, para fortificação e redução do custo com alimentação, visando a ações que criem condições para o aproveitamento desses resíduos, enfocando questões ambientais, sociais e econômicas. Trabalha-se, deste modo, para uma maximização

do aproveitamento dos recursos naturais, com o mínimo de desperdício e danos ambientais (THASSITOU; ARVANITOYANNIS, 2001; KOBORI; JORGE, 2005).

As indústrias de frutas e hortaliças podem apresentar, durante suas diversas etapas da cadeia produtiva, consideráveis perdas, que podem ser maior ou menor dependendo do setor industrial envolvido.

No processamento industrial das amêndoas de castanha-do-brasil, a geração de resíduos torna-se maior em virtude do fruto encontrar-se dentro de um ouriço, das cascas amadeiradas da própria amêndoa e sua respectiva película, além das amêndoas quebradas que não se encaixam no padrão tipo exportação, e pode ser ainda maior quando seu teor em óleo é extraído, gerando um grande volume de resíduo denominado torta desengordurada ou parcialmente desengordurada, dependendo da forma de extração lipídica aplicada (SANTOS, 2008; SANTOS et al., 2010).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo é obter e analisar a composição e as propriedades físicas, físico-químicas, tecnológicas-funcionais, térmicas, morfológicas de minerais e aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, a fim de potencializar a aplicação desse produto como matéria-prima de base ou como substituição parcial em formulações diversas.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Matéria-prima

Foram adquiridos 20 kg de amêndoas de castanha-do-brasil, provenientes da cidade de Belém do Pará (safra abril de 2009), tipo média, padrão exportação, embaladas sob atmosfera modificada com introdução de nitrogênio, em embalagens primárias metálicas, e, secundárias, em caixas de papelão, devidamente identificadas, com selo da FDA 16021266777 tipo exportação. As amostras foram armazenadas à temperatura de -18 °C.

5.3 MÉTODOS

5.3.1 Processo de obtenção da farinha desengordurada de castanha-do-brasil

O processo de secagem das amêndoas previamente seccionadas de castanha-do-brasil, com o objetivo de facilitar a extração lipídica, foi realizado em

estufa de circulação de ar marca FABBE modelo 170, nas condições de operação de 50 °C por 24 horas. O método de escolha da extração foi a prensagem hidráulica, em prensa com capacidade de 15 toneladas de pressão, marca SIWA-15, sob um tempo médio de 5 minutos de pressão constante sobre cada batelada de amostra (500 g).

O composto resultante, denominado torta parcialmente desengordurada, foi posteriormente uniformizado em moinho tipo *Willye*, marca TECNAL, modelo TE650, passando a ser então denominada farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, sendo acondicionado em sacos de polietileno e embalado a vácuo, sendo mantido em caixas de isopor, sob temperatura de -18 °C. O processo de obtenção da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil é apresentado no fluxograma a seguir (Figura 29).

Figura 29 - Fluxograma de obtenção da farinha desengordurada de castanha-do-brasil

5.3.2 Caracterização física da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

5.3.2.1 Cor

A cor da farinha, parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, foi determinada utilizando-se um Colorímetro Minolta CE CR- 310, obtendo-se os valores de L^* , a^* , b^* , em que “ L^* ” representa a luminosidade; “ a^* ” define a transição da cor verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e “ b^* ” representa a transição da cor azul ($-$

b*) para a cor amarela (**+b*)**. As medidas foram realizadas com três repetições, obtendo-se os valores médios de L^* , a^* e b^* . Na área alimentícia, as normas internacionais para a mensuração de cor foram definidas pela Commission Internationale d'Eclairage (CIE), em 1931, em que se estabeleceu a nomenclatura do sistema CIE. Nesta pesquisa, utilizar-se-á o sistema CIELAB (L^* , a^* , b^*), relatado por Motta (2005). O equipamento foi calibrado nos seguintes parâmetros $L^*=97,51$; $a^*=+0,34$; $b^*=+1,73$, (dados definidos pelo fabricante). Seu resultado expressa a variação de cor (ΔE), dado pela Equação 1.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

5.3.2.2 Granulometria

A determinação granulométrica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi realizada seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985), utilizando conjunto de peneiras série Granulotest (n° 14, 28, 35, 48, 65 e 100) e agitador de peneiras (Marca BERTEL Ltda, Brasil, Modelo 0701 tipo magnético).

5.3.2.3 Caracterização físico-química da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

As análises físico-químicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, avaliadas foram: atividade de água; pH, segundo método n° 981.12; umidade, segundo o método n° 920.151; proteína bruta, segundo o método de micro Kjeldahl n° 950.48; lipídios totais, de acordo com o método n° 948.22; resíduo mineral fixo, determinado por incineração, de acordo com método 930.05, todas as análises foram realizadas segundo a metodologia da AOAC (1997). O teor de fibras totais foi determinado pelo método de hidrólise ácida sob refluxo, seguindo-se a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985); os carboidratos totais foram calculados por diferença (100 g - gramas totais de umidade, proteínas, lipídios e cinzas), o cálculo do valor energético total (VET) foi obtido, aplicando-se os fatores de Atwater 4 - 9 - 4 kcal/g para os valores de proteínas, lipídios e carboidratos totais, respectivamente, segundo Anderson et al. (1988) e Brasil (2003).

5.3.3 Propriedades funcionais da farinha desengordurada de castanha-do-brasil

As principais propriedades funcionais da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foram avaliadas, a partir das seguintes análises:

Índice de solubilidade de nitrogênio: A solubilidade das proteínas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi determinada de acordo com o método descrito por Chen e Morr (1985), Ramos e Bora (2004, 2005). Amostras de 1 g do material em estudo foram homogeneizadas em 50 mL de água destilada e o pH da solução foi ajustado com ácido clorídrico (0,5N), ou hidróxido de sódio (0,02N) na faixa que variou de 2 a 12 e após um período de 10 minutos, o pH foi reajustado. A dispersão foi mantida sob agitação por 1 hora e filtrada. Do sobrenadante, foram retiradas alíquotas para a determinação de N total pelo método de micro Kjeldahl AOAC (1997). O índice de solubilidade de nitrogênio (ISN%) de cada amostra em cada pH foi expresso pela razão entre a porcentagem de nitrogênio solúvel em solução aquosa pelo percentual de nitrogênio total da amostra multiplicado por 100, conforme mostrado na Equação 2.

$$ISN = \frac{\% \text{ Nitrogênio em solução aquosa}}{\% \text{ Nitrogênio total da amostra}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Capacidade de absorção de água: a capacidade de absorção de água, da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, foi determinada pelos métodos descritos por Sosulski et al. (1976) e Ramos e Bora (2004, 2005). Amostras de 0,5 g foram homogeneizadas em 10 mL de água destilada por 1 minuto e deixada em repouso por 30 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, foram centrifugadas por 30 minutos a 1300 Xg (centrifugas Sigma 6-15H). A água retida após a centrifugação foi considerada como água absorvida. O sedimento no tubo da centrífuga, após separação do sobrenadante, foi pesado e a capacidade de absorção de água (CAA) calculada pela Equação 3:

$$\%CAA = \frac{\text{Peso do sedimento (g)}}{\text{Peso da amostra seca (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Capacidade de absorção de óleo: Esta propriedade da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi determinada por uma combinação dos métodos descritos por Lin, Humbert e Sosulski (1974) e Ramos e Bora (2004, 2005). As amostras de 0,5 g do material pesquisado foram homogeneizadas com 3 g de óleo de milho refinado marca Salada por 1 minuto e deixadas em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente e centrifugadas durante 30 minutos a 1300 Xg. O sedimento no tubo da centrifuga, após separação do sobrenadante, foi pesado e a capacidade de absorção de óleo (CAO), calculada pela Equação 4.

$$\%CAO = \frac{\text{Peso do sedimento (g)}}{\text{Peso da amostra seca (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Capacidade de formação e de estabilidade espuma da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil: foi determinada de acordo com os métodos descritos por Ramos e Bora (2004, 2005) e Phillips, Haque e Kinsella (1987). As amostras de 5 g foram homogeneizadas com 100 mL de água destilada durante 5 minutos, usando-se a máxima rotação em mixer, marca Arno, modelo MMA. O volume aumentado pelo batimento foi medido em uma proveta de 500 mL. A porcentagem do aumento de volume foi calculada pela Equação 5:

$$\%CFE = \frac{(B - A)}{A} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

A = volume antes da agitação

B = volume após batimento

A estabilidade da espuma foi mensurada por meio da medida direta da espuma durante o estado de repouso, à temperatura ambiente em intervalos de tempo de 1, 5, 10, 30 e 60 minutos, definidos pela Equação 6.

$$\%EE = \frac{\text{Volume da espuma}}{\text{Volume inicial da espuma}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Atividade emulsificante da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi determinada seguindo os métodos descritos por Ramos e

Bora (2004, 2005), Kato et al. (1985) e Hung e Zayas (1991). Amostras de 0,5 g foram dispersas em 10 mL de água destilada e misturadas em homogeneizador a 12.000 rpm; em seguida, adicionou-se 10 mL de óleo misturando-se a 20.000 rpm por 1 minuto; a mistura formada foi centrifugada a baixa rotação 3.200 rpm por 5 minutos. A atividade emulsificante (AE) foi expressa pela razão entre a altura da camada emulsificada (h_{ce}) e a altura total do conteúdo do tubo (h_t) multiplicado por 100, conforme Equação 7.

$$AE = \frac{h_{ce}}{h_t} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

5.3.4 Análise térmica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

A análise térmica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi preparada, a partir da secagem em estufa de circulação de ar 105 °C até peso constante. Foram realizadas análises termogravimétricas (TG/DTG e DTA) em termobalança Shimadzu- DTG-60 H, nos seguintes parâmetros: fluxo de ar: 60 mL/minuto, temperatura: 750 °C, rampa de aquecimento: 10 °C/minuto, cadinho de alumina e massa 5 mg ± 0,5.

5.3.5 Análise morfológica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

As análises morfológicas dos grânulos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foram realizadas pela visualização em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com amostras previamente secas em estufas de circulação de ar a 105 °C por 48 horas, posteriormente foram acopladas em suportes e metalizados com ouro com uma camada aproximada de 20 nm de espessura por 150 segundos em corrente de 25 mA (SILVEIRA, 1989). As imagens ou eletromicrografias foram realizadas em Microscópio eletrônico de varredura marca LEO modelo 1450 VP.

5.3.6 Caracterizações em macro e microminerais na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

A análise da composição em macro e micronutrientes foi realizada para determinar os teores de cálcio, magnésio, ferro, cobre, zinco, manganês, selênio, fósforo, sódio e potássio.

As amostras foram preparadas em duplicata a partir da mistura ácida (digestão ácida) dos reagentes: HNO₃ concentrado (2,0 mL) acrescido de 3,0 mL de água e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio a 30% a uma quantidade de amostra média de 0,2 gramas, pesados nos próprios recipientes do microondas, acoplado os sensores de temperatura e pressão. As amostras foram centrifugadas em forno microondas (sistema fechado) marca *Microwave sample preparation* (multiwave 3000 Anton Paar), nas condições de pressão de 40 bar e temperatura de 140 °C. Após atingir a temperatura programada, deixou-se esfriar por cerca de 40 minutos, retirando as amostras homogeneizadas, passando-as para os tubos Falcon; em seguida, avoluma-se com água Milli-Q, seguindo a metodologia do Laboratório de Química (IQUSP).

A leitura dos elementos foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica por plasma com Argônio Induzido (ICP-AES), acoplado ao *Software Smart Analyser Vision*, do próprio equipamento de ICP-AES (Marca Spectro, Modelo Genesis-SOP). As soluções foram lidas, gerando uma curva que relaciona Intensidade [cps] com Concentração [ppm]. Baseando-se numa elaboração prévia das curvas-padrão, a geração dos valores relacionada a esta curva e o *Software*, calcula automaticamente a concentração do elemento de interesse, a partir de seus padrões.

5.3.7 Análise do perfil de aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

A quantificação dos aminoácidos presentes na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil foi realizada no Laboratório de Fontes Protéicas do Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição (DEPAN), da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), UNICAMP. As proteínas constituintes da farinha foram hidrolisadas com ácido clorídrico 6N durante 24 horas. Os aminoácidos liberados durante a hidrólise ácida reagem com o fenilisotilcianato (PITC) e são separados por HPLC (*Thermo Separation Products* modelo A53000),

em fase reversa (coluna AP-18 Fabricante PHENOMENEX), e quantificados pela absorvidade UV a 254 nm. A quantificação é feita por calibração interna multinível, com auxílio do ácido alfa-aminobutírico (AAAB), como padrão interno.

Os resultados obtidos foram avaliados, calculando-se o escore químico de cada aminoácido (Equação 8). Os valores encontrados foram comparados ao padrão da FAO/WHO (1985).

$$EQ = \frac{\text{mg de aminoácidos/g de proteína}}{\text{Padrão FAO/WHO}} \quad \text{Equação 8}$$

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4.1 Análises físicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

Na Tabela 20, são exibidos os valores médios das características físicas, a cor, e a granulometria da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil.

Tabela 20 - Características físicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

COR	
Luminosidade (L^*)	73,63
Intensidade de Vermelho ($+a^*$)	+1, 64
Intensidade de Amarelo ($+b^*$)	+14,92
Variação total de cor (ΔE)	19,85

Fonte: Autora (2010)

Os resultados apresentados pelos parâmetros de cor mostram um valor de luminosidade L^* próximo à superfície branca; seu valor de a^* revela uma leve tendência ao vermelho, por se apresentar positivo. Entretanto, visualmente não se detecta a presença de tons vermelhos. Quanto aos valores de b^* , evidencia-se tendência ao amarelo, confirmando o aspecto visual com o instrumental. As três escalas de valores utilizadas foram:

L: mede a luminosidade e varia de 100 para superfícies perfeitamente brancas, até zero para o preto;

a: mede a quantidade de vermelho, quando positivo, cinza, quando zero e verde, quando negativo;

b: mede a quantidade de amarelo, quando positivo, cinza, quando zero e azul, quando negativo. As representações de L, a, b correspondem a coordenadas de cromaticidade utilizadas em expressões matemáticas (MOTTA, 2005).

A variação total de cor, considerando os padrões de calibração do equipamento, resultou no valor médio de 19,85, com tendência final ao amarelo, pela proximidade com o valor médio da coordenada de cromaticidade **b**.

Outra característica física avaliada é o diâmetro das partículas por meios de peneiramento em malhas previamente definidos e estipulados segundo a legislação brasileira pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 1995). A análise granulométrica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil tem seus resultados apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Análise da distribuição granulométrica

Peneiras nº	Amostra retida (%)
14	20,93
28	25,03
35	43,64
48	8,10
65	2,13
100	0,03
FUNDO	0,02

Os dados apresentados na Tabela 20 seguem os critérios oficiais definidos pelo Ministério da Agricultura e do Abastecimento (BRASIL, 1995) e estão baseados na granulometria da farinha de mandioca como fonte de classificação e comparação. Os resultados apresentados pela farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, em sua análise granulométrica, mostram-se compatíveis com a classificação de farinha de mandioca definida pela legislação como do grupo seca, e subgrupo definido como farinha fina.

O resultado dos aspectos físicos avaliados nesta farinha expõe sua qualidade comparável, e, por vezes, superior à de outras farinhas, nas condições de processamento apresentadas, com alta taxa de absorção de líquidos em virtude de sua classificação granulométrica fina, com boa diversidade de tamanhos nos

grânulos, podendo, então, ser utilizada como matéria-prima de base ou como substituição parcial nas formulações que utilizam farinhas tradicionais, sem maiores interferências físicas nas formulações.

5.4.2 Análises físico-químicas da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

Na Tabela 22, são apresentados os valores médios, com os respectivos desvios padrões, da composição físico-química da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil.

Tabela 22 - Composição físico-química da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

Composição (g/100g)	
VET (kcal)	479,0
Atividade de água	0,27 ± 0,01
PH	6,17 ± 0,01
Carboidrato	9,93 ± 0,46
Proteínas	38,54 ± 0,81
Lipídios	31,68 ± 0,27
Fibras totais	8,85 ± 0,33
Umidade	4,20 ± 0,08
Cinzas	6,80 ± 0,04

Dados expressos em base úmida (b.u)

Dados representam a média das triplicatas ± desvio-padrão

* Proteína (N x 5,46)

** Teor de carboidratos calculados por diferença

Os parâmetros obtidos pelos valores de atividade de água (0,27) e pH (6,17) indicam um produto com boa estabilidade microbiológica, pois estes fatores são diretamente relacionados à presença ou à ausência de aspectos favoráveis ou desfavoráveis ao crescimento de microorganismos deteriorantes. Nessas faixas de valores de atividade de água e pH, o crescimento e/ou multiplicação microbiológica torna-se inviável (JAY, 2005).

Quanto aos resultados das análises dos principais macronutrientes da farinha, evidencia-se alta relevância nutricional, quando se analisa seus compostos centesimais majoritários. Destaca-se que a junção de todos os macronutrientes forma o valor energético total (VET) da farinha, com média de 479,0 kcal por 100 gramas. Essa faixa de valor pode ser melhor definida, em termos nutricionais, quando comparada ao valor calórico estipulado para uma dieta média diária de 2000 kcal, pois apenas 100 g dessa farinha pode suprir cerca de 23,0% da ingestão calórica total de um indivíduo adulto.

Este valor energético é considerado elevado se relacionado com o de outras farinhas como a de inhame, relatado nas pesquisas de Miamoto (2008), que apresenta valor calórico médio de 369,91 kcal/100g. Já nas pesquisas de Bueno (2005), com farinha de semente de nêspira, o valor de energia metabolizável apresenta-se ainda menor, com média de 270 kcal/100g.

Dentre os valores energéticos das farinhas utilizadas como referência, a castanha-do-brasil destaca-se por apresentar entre seus macronutrientes um alto teor de lipídios, principal formador do seu alto valor energético, apresentando apenas um percentual de 9,93 g/100g de carboidratos, menor valor dentre as farinhas tomadas como base de referência.

Analisando comparativamente as pesquisas com farinhas de inhame, encontra-se um valor médio em carboidratos de 86,64%, correspondendo à fração predominante desta farinha, componente majoritário do seu valor energético total (MIAMOTO, 2008), bem como os observados com a farinha de nêspira (BUENO, 2005) com valor em torno de 81,34%, para a farinha de mandioca, Souza et al., (2008) obteve valores médios de 83,34% a 88,36% de carboidratos.

Portanto, a farinha de castanha-do-brasil apresenta um valor muito baixo desse macronutriente, relevando a riqueza dessa matéria-prima, pois esse componente é encontrado em grande quantidade apenas quando não há valores relevantes dos demais compostos nutricionais, já que é estimado pela diferença de 100 menos a somatória dos demais compostos.

Em virtude de sua forma de obtenção (via extração lipídica), o teor protéico é o fator predominante desta farinha. Essa constituição majoritariamente protéica com média, nesta pesquisa, de 38,54%, é superior a todos os demais macronutrientes

que perfazem o total de sua constituição nutricional e, por conseguinte, seu valor energético total.

Nas pesquisas com outras farinhas como as de Inhame, nêspira, cupuaçu, tremoço integral, decorticado e decorticado desengordurada, mandioca e soja, apresentam-se valores variáveis de proteína (4,75%) para farinha de Inhame; (6,19%) para farinha de nêspira; 27,65% para farinha desengordurada de cupuaçu e para as variações da farinha de tremoço as médias foram de 33,70; 40, 76 e 46, 03 respectivamente. Para a farinha de mandioca, as médias foram de 0,85% a 2,58%. Com relação à farinha de soja, considerada uma das maiores fontes protéicas vegetais, mostra-se próximo ao seu valor, com média de 46,7% de proteína (BUENO, 2005; CARVALHO, 2005; RIBEIRO, 2006; SILVA et al., 2006; MIAMOTO, 2008; SOUZA et al., 2008).

Esses dados comparativos reforçam a qualidade nutricional da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, apresentando-se como uma das principais fontes protéicas, dentre as farinhas reportadas nesta pesquisa. As amêndoas não foram totalmente desengorduradas, o que promove consequentemente uma retenção maior de lipídio e menor quantificação de proteínas.

Essa fonte de proteína tem sua importância pautada na necessidade de proteína humana, que, segundo Cuppari (2002), Pires et al., (2006), bem como as referências diárias estabelecidas pelas (DRI's, 2002), devem ser supridas com uma ingestão da quantidade suficiente para manter o equilíbrio das perdas de nitrogênio pelo organismo. A Tabela 23 mostra as quantidades de referências diárias de proteínas em diferentes faixas etárias.

Tabela 23 - Quantidades de referências diárias de proteínas

GRUPO e IDADE	PROTEÍNA (g/dia)
CRIANÇAS 0-6 meses	9.1
CRIANÇAS 7- 12 meses	11
CRIANÇAS 1 a 3 anos	13
CRIANÇAS 4 a 8 anos	19
HOMENS 9 a 13 anos	34
HOMENS 14 a 18 anos	52
HOMENS 19 a + de 70 anos	56
MULHERES 9 a 13 anos	34
MULHERES 14 a + de 70 anos	46

Fonte: Dietary Reference Intakes (DRI's) (2002).

Quando se compara as quantidades de referências diárias de proteínas em gramas por dia, em determinadas faixas etárias, pode-se observar que a concentração de proteína em 100 gramas de farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil encontra-se acima das necessidades diárias da maioria das faixas estipuladas, ficando abaixo apenas nas categorias de homens e mulheres entre a faixa de 14 a 70 anos.

O valor lipídico, em torno de 31,68%, é outro macronutriente da farinha que se põe em destaque, pois esse valor é considerado elevado quando comparado com outras farinhas. Entretanto, levando-se em consideração a potencialidade de seu teor lipídico, em virtude do perfil em ácidos graxos essenciais, sua extração “total” diminui a funcionalidade nutricional de seu resíduo (torta ou farinha).

Em comparação com outras farinhas derivadas de oleaginosas, como a castanha, tem-se a farinha desengordurada de cupuaçu, que apresenta teor médio de 3,25% de lipídios em sua constituição (CARVALHO, 2005); a de soja, com média de 1,67% (SILVA et al., 2006). Outras farinhas também podem ser reportadas como: a farinha de inhame (0,48%); de nêspera (0,67%); de tremoço integral (6,40%), decortcada (7,73%) e decortcada desengordurada (2,06%); além da mais consumida no país, a farinha de mandioca, com médias de 0,21 a 1,91% de lipídios (BUENO, 2005; RIBEIRO, 2006; MIAMOTO, 2008; SOUZA et al., 2008).

Outro aspecto nutricional de grande importância é a presença considerável de fibras (8,85 g/100g). Em relação a esse alto conteúdo em fibras, pode-se utilizar, para essa matéria prima, a denominação de “farinha parcialmente desengordurada

de castanha-do-brasil com alto teor em fibras”, pois, a Portaria n° 27 da ANVISA (BRASIL, 1998), classifica os produtos com conteúdos relevantes em fibras como:

- **Alimentos fonte de fibras:** definidos como aqueles que contenham em sua constituição pelo menos 3,0 gramas de fibras a cada 100 gramas do total de sólidos;
- **Alimentos com alto teor de fibras:** definidos como aqueles que contenham em sua constituição pelo menos 6,0 gramas de fibras para cada 100 gramas do total de sólidos.

Entretanto, a fibra bruta mostra-se inferior quando comparada com outras farinhas, apresentando-se inferior aos relatados nas farinhas de cupuaçu (10,88%); tremoço integral (40,30%), decorticada (38,05%) e decorticada desengordurada (39,04%); e superior aos das farinhas de facheiro (7,82%) e da farinha de mandioca (1,60 a 2,71%) (CARVALHO, 2004; LIMA, 2006; MIAMOTO, 2008; SOUZA et al., 2008).

A faixa de umidade da farinha desengordurada de castanha-do-brasil com média em torno de 4,20% mostra um produto abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente no Brasil, definido pela Resolução RDC/ANVISA n° 263 (BRASIL, 2005) e a Instrução Normativa n° 8 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2005), que estipula um valor máximo de 15% para umidade em farinha de trigo, apresentando-se também em conformidade com a Portaria n° 554 (BRASIL, 1995), que estabelece padrões para a farinha de mandioca, com teores máximos de umidade tolerável de 13%.

Tais parâmetros normativos tornam-se fatores de comparação, evidenciando que a farinha de castanha, avaliada nesta pesquisa, apresenta-se em conformidade com essas legislações, encontrando-se abaixo do nível máximo de umidade exigido (4,20%), revelando um nível adequado para um bom estado de conservação, minimizando os riscos de reações de deterioração causados pela atividade enzimática e crescimento microbiano acelerado, entre outros fatores deteriorativos.

Quando esses dados são comparados com farinhas, como as de mandioca e soja, relatadas nas pesquisas de Souza et al. (2008) e Silva et al. (2006), com teores de 8,10 a 12,02% de umidade respectivamente, mantém-se, como uma das mais baixas umidades relatadas em farinhas.

Seguindo-se a relevância nos aspectos nutricionais, observa-se a composição em resíduo mineral fixo (cinzas), com teor de 6,809 g/100g, expressando uma considerável presença de compostos inorgânicos nessa matéria-prima, segundo a portaria nº 554, de 30 de agosto de 1995, da Secretaria da Agricultura, do Abastecimento e Reforma Agrária (BRASIL, 1995), que estabelece valores máximos de 1,5% de cinzas para farinhas de mandioca. O valor encontrado nesta pesquisa, ao ser comparado com farinha de mandioca, apresenta valor acima do estabelecido para esse tipo de farinha, o que pode ser indicativo da presença relevante de macro e microminerais como selênio, ferro, magnésio, potássio, cálcio, manganês, dentre outros compostos minerais de grande importância nutricional.

Diante dos dados centesimais apresentados nesta pesquisas, é possível observar o grande valor nutricional desta farinha. Em termos de substituição parcial ou total, com a inclusão dessa matéria-prima, seu conteúdo em teores de macronutrientes apresenta valores de destaque, pautado no teor em proteína, lipídios e fibras.

A agregação de valor para estes subprodutos pode ser avaliada pela incorporação desta em produtos e pelo seu nível de substituição, o qual depende essencialmente da qualidade e quantidade da proteína presente, pois, nas etapas de misturas, estas são as responsáveis pela formação da massa e das características que a compõem, como elasticidade e extensibilidade, bem como na formação do glúten na farinha de trigo, responsável pela estrutura, rendimento e retenção da umidade no pão e demais massas panificáveis.

5.4.3 Propriedade tecnológicas-funcionais da farinha desengordurada de castanha-do-brasil

Índice de Solubilidade de Nitrogênio

As modificações no perfil de solubilidade, da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, quando impostas a diferentes faixas de pH, são mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%)

A partir do perfil da curva apresentada pelo índice de solubilidade de nitrogênio, é possível constatar a influência das faixas crescentes dos valores de pH's na solubilização do nitrogênio.

Os valores de pH afetam diretamente a forma de distribuição das cargas em toda a molécula de proteína, alterando de tal forma seu comportamento, ao ponto que em um determinado valor de pH denominado de “pH isoelétrico” ou ponto isoelétrico “PI” a proteína apresenta seu ponto de menor grau de solubilização, definido como ponto isoelétrico (pHi), que, neste estudo, apresentou valor médio de 8,24 de solubilidade, situado na faixa de pH em torno de 3,5. Nesse valor, o número de cargas positivas e negativas é igual, neutralizando-se intramolecularmente. Nessas situações, as moléculas de proteínas apresentam menor afinidade pelo solvente (neste estudo a água); em contrapartida, as moléculas se atraem mutuamente com grande afinidade, formando um precipitado insolúvel.

Porém, à medida que ocorrem variações maiores ou menores nesta faixa de pH, ou seja, maior acidez ou alcalinidade na solução haverá paralelamente uma consequente predominância de cargas positivas ou negativas das moléculas protéicas, promovendo uma forte interação com a água e uma maior repulsão entre as moléculas protéicas (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2007).

Esses dois aspectos, inversamente proporcionais, maior atração pelas moléculas de água e repulsão entre as moléculas de proteínas, resultam em maior solubilidade protéica, fato que pode ser observado na curva de solubilidade (Figura

30), onde o ponto de máxima solubilização situou-se na faixa de pH 12, com média de 95,18% de solubilidade de nitrogênio.

Nas pesquisas de Ramos e Bora (2004, 2005), relativas às propriedades funcionais de castanha-do-brasil, acetilada e succinilada, demonstra-se que, mesmo após as alterações de sua composição com os tratamentos propostos, e respectiva comparação com o *in natura*, o perfil de solubilização de uma forma geral mantém-se; o ponto isoelétrico continua situado na mesma faixa, entre o pH 3 e 4; e o ponto de máxima solubilidade no pH 12, para todas as concentrações ácidas, demonstrando pequenas variações entre si, e em relação à amostra *in natura* avaliadas nesta pesquisa.

Resultado semelhante, em relação ao índice de solubilidade no que diz respeito aos valores de pH, foram encontrados nas pesquisas de Yu, Ahmedna e Goktepe (2007), para as proteínas do amendoim com valores mínimos de solubilidade na faixa de pH entre 3 e 4,5 e máximo em torno de pH 10.

Nos trabalhos de Cavalcanti, Bora e Carvajal (2009), com propriedades funcionais das proteínas de amêndoas de faveleira, o índice de solubilidade mostrou que o ponto isoelétrico situou-se no pH 4 e os maiores percentuais em torno do pH 11.

Análise da capacidade de absorção de água e óleo (CAA e CAO)

A capacidade de absorção de água e óleo foram determinadas em três faixas de pH, levando em consideração os respectivos valores obtidos na análise posterior nos graus de mínima, média e máxima solubilidade de nitrogênio, nessas faixas de pHs. A capacidade de absorção de água pode ser observada na Tabela 24.

Tabela 24 - Capacidade de absorção de água em diferentes pHs	
Faixas de PH	Capacidade de absorção de água (%)
pH 3,5	322,65 ± 1,35
pH 7,0	365,89 ± 1,60
pH 12	435,13 ± 1,96

Dados representam a média das triplicatas

Segundo os resultados apresentados na Tabela 25, é possível constatar que o aumento do pH é diretamente proporcional ao aumento da capacidade de

absorção de água, estando ligado ao seu nível de solubilidade, uma vez que esta influi de diferentes modos nas demais propriedades funcionais.

A capacidade de absorção de água (CAA) tem sido relatada como um dos indicadores para a aplicabilidade de matérias-primas em sistemas alimentares aquosos. Dentre as possibilidades de aplicações, pode-se relacionar a elaboração de produtos que envolvam a retenção de água e/ou umidade, utilizando a capacidade hidrofílica das proteínas, absorvendo e retendo a água dentro da matriz protéica (SILVA SANCHEZ et al., 2004).

Dentre as propriedades, a CAA apresenta grande interesse prático na elaboração de produtos, pois sua aplicação na elaboração de alimentos como os de panificação, confeitaria e massas em geral requer estudos dessa propriedade, para uma perfeita adequação aos sistemas alimentícios, nos quais altas capacidades de absorver de água podem não se adequar aos produtos, deixando-os úmidos e sem forma. Por outro lado, uma baixa capacidade interfere na formação da massa, por impedir uma perfeita homogeneização dos componentes, tornando o composto ressecado, dificultando a obtenção do “ponto de liga” (CARVALHO, 2004; SANTOS, 2008).

Entretanto, segundo Fasuyi e Aletor (2005), a adequação tanto à alta quanto à baixa capacidade de absorver água é possível, pois essas propriedades podem ser aproveitadas em alimentos viscosos como as preparações de sopas, cremes, molhos e em produtos secos como as bolachas, pães, bolos, e, em muitos outros produtos, desde que se conheça essa capacidade e as adéque à necessidade do produto.

Em estudos de Aletor, Oshodi, Ipinmoroti (2002), com as propriedades funcionais de concentrados protéicos de diversas folhas obtidos por termocoagulação, a capacidade de absorção de água observada variou de 149 a 471,5%, indicando suas respectivas aplicações em produtos viscosos como sopas, cremes e produtos secos, como os de panificação e confeitaria.

Na pesquisa de Ribeiro et al. (2009), com o concentrado protéico de feijão, avaliou-se a capacidade de absorção de água e óleo em três momentos (controle, 30 e 60 dias de armazenamento), obtendo-se os respectivos valores médios: 127,13; 145,16 e 160,18% de aumento dessa capacidade funcional das proteínas.

Por meio da capacidade de absorção de óleo (CAO), em materiais ricos em proteínas, pode-se determinar a viabilidade de utilização de uma matéria-prima em determinados sistemas alimentícios. Os resultados encontrados na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil mostram valor médio de 160,644% de capacidade de absorção de óleo.

A partir da utilização das propriedades anfílicas das proteínas, atuando como cobertura sobre as gotículas de gorduras, há o aumentando do contato com os grupos polares (hidrofílicos); em paralelo, ocorre a redução do contato entre os grupos apolares (hidrofóbicos) do sistema alimentício, como consequência há o impedimento da separação das fases, tornando o sistema alimentício mais estável, aumentando suas possibilidades de aplicações industriais (SILVA SANCHEZ et al., 2004).

A aplicabilidade dessa propriedade é essencial para a formulação de produtos cárneos como os embutidos, em geral, em molhos, massas de bolos e massas de produtos que requeiram a retenção de sabor e aumento da palatabilidade desses produtos.

Nas pesquisas de Chandi e Sogi, (2007) e Rodriguez-ambriz et al. (2005), com farinha de grão de bico, encontraram 135,8% de capacidade de absorção de óleo e 409,4% em um concentrado protéico desta mesma farinha. Gloria e Regitano-d'arce (2000), em pesquisas com concentrado protéico de castanha-do-pará, encontraram um valor de 145,0% de absorção de óleo. El – adawy et al. (2001) constataram em suas pesquisas, com concentrados de tremoço, valores entre 271,6 a 281,5%. Estes dados estão próximos ao valor encontrado na farinha de castanha-do-brasil, com 160,6% de capacidade de absorção de óleo.

Estes resultados mostram o bom desempenho dessas fontes em sistemas alimentares que requeiram maior retenção de sabor. Nas pesquisas de Carvalho (2004), foram encontrados valores de 346,5% de capacidade de absorção de óleo em farinha desengordurada de cupuaçu.

Segundo Roussel-Philippe et al. (2000), as propriedades funcionais das proteínas podem ser definidas como aquelas propriedades não-nutricionais que podem ser transferidas pelas proteínas aos alimentos, levando em consideração suas características físico-químicas e as interações entre as proteínas e os demais componentes alimentares, os quais podem influir diretamente no processamento,

estocagem e aceitação do produto pelos consumidores, assim como na preservação da saúde.

O conhecimento dessas propriedades implica em definir as possibilidades de aplicação aos alimentos e como elas se comportam em substituição a outras fontes protéicas mais utilizadas tradicionalmente.

Análise da capacidade de formação e estabilidade de espuma (CFE %)

Os resultados obtidos nas análises da capacidade de formação de espuma podem ser relatados como uma expansão de volume da dispersão protéica, em virtude da incorporação de ar por métodos de batimento, agitação ou aeração. É uma propriedade funcional de interfase, do tipo proteína-água-ar, e depende de vários fatores como a natureza protéica, nível de solubilidade, estado de desnaturação da proteína, presença de sais e de outros aditivos acrescentados nos alimentos (CARVALHO, 2004).

A análise da capacidade de formação e estabilidade de espuma foram determinadas em três faixas de pH, levando em consideração os respectivos valores obtidos na análise do índice de solubilidade de nitrogênio em mínima, média e máxima, em diferentes faixas de pH's. A capacidade de formação de espuma e sua estabilidade podem ser observadas nas Tabela 25 e 26.

Tabela 25 - Análise da capacidade de formação e estabilidade de espuma

Faixas de pH	Capacidade de formação de espuma (CFE%)
pH 3,5	11,86 ± 0,70
pH 7,0	13,62 ± 0,85
pH 12	Não formou espuma
Dados representam a média ± desvio-padrão das triplicatas	

A análise da capacidade de formação de espuma demonstrou uma limitação na formação no valor de pH 12, em que a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) utilizada é considerável para se alcançar esse valor de pH, o que provavelmente impede qualquer agregação de ar e consequentemente a formação de espuma.

É necessário considerar que muitos fatores podem interferir na formação de espuma, dentre eles, pode-se citar: natureza da proteína, graus de solubilidade, pH, método de preparo, presença de sais, lipídios, técnicas de medidas.

Os resultados apresentados para capacidade de formação de espuma nos valores de pH 3,5 e 7,0 foram 11,86 e 13,62, respectivamente. Nas pesquisas de

Carvalho (2004), com farinha desengordurada de cupuaçu, também uma oleaginosa amazônica, obtiveram-se resultados de 14,46 para o pH 3,5 e 5,58 para o pH 7,0.

Ribeiro et al. (2009), investigando o concentrado protéico de feijão, avaliam a capacidade de formação de espuma em três momentos (controle, 30 e 60 dias de armazenamento). Os resultados obtidos foram bem abaixo com médias de 33,74; 24,25 e 32,19%, respectivamente, de aumento de volume.

A presença de um teor ainda considerado de lipídios, na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, pode ser um dos fatores responsáveis pela baixa capacidade de formação de espuma, já que ainda se apresenta com um teor considerado alto em lipídios, em torno de 31%, o que confere alta capacidade hidrofóbica a essa matéria-prima.

Tabela 26 - Análise da estabilidade de espuma

Estabilidade média de espuma (EE%) faixas de pH			
TEMPO	pH 3,5	pH 7,0	pH 12
1 minuto	118,00 ± 1,15	116,50 ± 1,10	Não formou espuma
5 minutos	114,50 ± 1,07	113,50 ± 1,03	Não formou espuma
10 minutos	114,50 ± 0,95	112,50 ± 1,05	Não formou espuma
30 minutos	109,50 ± 0,97	111,00 ± 1,02	Não formou espuma
60 minutos	108,00 ± 0,65	108,00 ± 0,87	Não formou espuma

Dados representam a média ± desvio-padrão das triplicatas

Para que a formação de espuma e sua estabilidade sejam consideradas aplicáveis industrialmente, as moléculas de proteína devem ser flexíveis, para estender-se na interfase água-ar e possibilitar a estabilização das novas células de ar, prevenindo, assim, o colapso ou quebra da espuma (SGRABIERI, 1996).

As análises realizadas para medidas dessas propriedades interfásicas da proteína indicam quando uma proteína tem a capacidade de formar espuma (CFE%) e em que medida ocorre o aumento do volume sobre o volume da solução inicial da amostra. Quanto a sua estabilidade (EE%), este percentual indica a capacidade do material em reter ao máximo o volume de espuma formado, para determinado tempo.

As características apresentadas, como resultados, indicam as possibilidades de aplicação dessa matéria-prima em produtos que requeiram pouca formação de espuma, desde que seu pH fique em torno de 3,5 a 7,0, como, por exemplo, na

elaboração de bebidas, pois em pH's maiores podem não ocorrer a formação de espuma.

A estabilidade, no decorrer do tempo analisado, mostrou-se estável. Quando considerado o valor de pH em que as análises foram realizadas, observa-se a interferência desse fator, onde o pH 7,0 apresenta maior CFE que o pH 3,5, e ambos apresentam poucas alterações entre si no aspecto estabilidade, concluindo o tempo de análise em valores iguais, enquanto em pH 12 não formou espuma.

Análise da atividade emulsificante

A atividade emulsificante é uma propriedade funcional das proteínas de grande importância em sistemas alimentícios, por estar diretamente relacionada ao índice de solubilidade aquosa e à capacidade em diminuir a tensão interfacial entre os componentes hidrofóbicos e hidrofílicos em alimentos. Está, assim, relacionada com a elaboração de produtos cárneos, como as salsichas, carnes de hambúrgueres, molhos de salada, sopas desidratadas entre outros (SANTOS, 2008).

Tabela 27 - Análise da atividade emulsificante

ATIVIDADE EMULSIFICANTE MÉDIA (%)	
FAIXAS DE PH	AE média (%)
pH 3,5	36,66 ± 1,03
pH 7,0	30,83 ± 0,97
pH 12	45,84 ± 0,87

Dados representam a média ± desvio-padrão das triplicatas

Os resultados encontrados na atividade de emulsificação (Tabela 27) mostram-se variáveis, conforme seu pH. No ponto de pH 3,5, o valor médio encontrado foi de 36,66%; para o pH 7,0, a média foi de 30,83, e, no valor de pH 12, a média foi de 45,84%. Esses valores estão próximos aos encontrados por Santos (2008), em pesquisa com farinha desengordurada de castanha-do-brasil, com média de 46,2% analisada em pH próprio da matéria-prima (pH 6,61).

Nas pesquisas de Ramos e Bora (2004), com castanha acetilada em pH 7,0, o resultado ficou em torno de 48,4% de atividade emulsificante.

As análises foram realizadas em pH diferentes e os comportamentos segundo essa variação se modificam, evidenciando a influência do pH nas propriedades funcionais das proteínas. No grau de solubilização desta matriz, há

regiões como no ponto isoelétrico (pHi), onde as proteínas são afetadas pelo valor de pH, promovendo diminuição de sua solubilização em virtude do equilíbrio das cargas elétricas. Esse fenômeno afeta diretamente outra propriedade que é a formação de emulsões (CHEFTEL; CUQ; LORIENT, 1989; CARVALHO, 2004; YU; AHM EDNA; GOKTEPE, 2007).

Entretanto, essas alterações dependem diretamente da fonte protéica, pois algumas proteínas têm boas propriedades emulsificantes no pHi (gelatina, clara de ovo, etc.), outras têm comportamento melhor quanto mais distante do pHi (proteínas do amendoim, castanha-do-brasil, soja, caseína, albumina bovina, proteínas miofibrilares, entre outras). O perfil da capacidade emulsificante em relação às alterações de pH é similar à curva típica de solubilidade, podendo sugerir que a propriedade emulsificante depende da capacidade de dissolução da proteína (CHEFTEL; CUQ; LORIENT, 1989).

Tabela 28 - Classificação das propriedades funcionais das proteínas

Propriedades sensoriais e organolépticas		aroma, sabor, cor, sabor, textura, <i>flavour</i> , sensação, forma, aspecto etc.
Propriedades hidrofílicas, superficiais, interfásicas	Interações proteínas-água	Solubilidade, dispersibilidade, capacidade de retenção de água, sinerese, viscosidade, formação de massa, etc.
	Interações proteínas-óleo	Dispersibilidade, capacidade de absorção de óleo
	Interações proteínas-água-óleo, proteínas-água-ar	Emulsificação, formação de espuma, aeração, absorção de sabores, arenosidade, cremosidade, etc.
Estruturais, intermoleculares		Elasticidade, coesão, adesão, mastigabilidade, etc.
cinestéticas	Interações	Turbidez, maciez, arenosidade
reológicas, viscoelásticas	proteínas- proteínas	Agregação, geleificação, formação de filmes, de massa, de fibras, extrudabilidade, estabilidade, textura, etc.
Outras		Compatibilidade com aditivos, enzimática, modificação de propriedades inertes.

Fonte: Kinsella (1976)

O conhecimento das propriedades funcionais da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil a torna uma das matérias-primas de grande relevância para as indústrias alimentícias, fazendo-se valer da agregação de suas melhores condições de trabalho, como faixas de pH, temperatura e ponto isoelétrico, características que alteram suas propriedades, adaptando-a ou não a determinados tipos de aplicações alimentares (Tabela 27).

Com base nesses aspectos e na crescente demanda dos consumidores por alimentos que promovam além da nutrição, ações benéficas ao ser humano, as práticas de fortificação ou enriquecimento de alimentos mostram-se como boa estratégia para agregação de fontes protéicas de origem vegetal à produção industrial. Podem-se destacar as possibilidades da fortificação de massas, com substituição parcial na farinha de trigo, milho, nos setores de panificação, confeitaria e outros correlacionados, na participação como elemento de “corpo”, atuando sobre a viscosidade em produtos que requeiram características próprias de fluidez, como os produtos lácteos, iogurtes, bebidas lácteas, molhos, sopas, produtos cárneos, etc. Aborda-se, dessa forma, a grande relevância não apenas dos aspectos nutricionais, mas, também, a importância de sua aplicação sob o ponto de vista de econômico global no setor agroindustrial.

Entretanto, as formas de avaliar essas propriedades funcionais permanecem empíricas, não seguindo uma padronização metodológica oficial em seus procedimentos e entre os autores que se dedicam aos seus estudos.

5.4.4 Análise térmica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

A Figura 31 mostra o comportamento térmico da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil.

Figura 31 - Comportamento termogravimétrico diferencial da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

O comportamento apresentado pelas curvas termogravimétricas diferenciais (DTA) da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil apresentou eventos de natureza exotérmica. Estes podem ser explicados pelo elevado valor protéico dessa matéria-prima, bem como pelos processos relacionados aos agentes de desnaturação protéica, quando esta é imposta a uma elevação de temperatura, causando alterações de sua estrutura, nas ligações e interações eletrostáticas, forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio componentes responsáveis pela conformação estrutural das proteínas (GONÇALVES, 2010).

As análises termogravimétricas (TG-DTG) têm sua funcionalidade pautada nos estudos da variação de massa da amostra, resultantes de uma transformação física, dentre elas: sublimação, evaporação, condensação ou de transformações químicas como as degradações, decomposições, oxidações entre outras. Todos esses fenômenos alterando-se em função do tempo e/ou da temperatura imposta à amostra (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Partindo das transformações mostradas nos resultados comportamentais pela curva TG, revela certa estabilidade térmica⁴, até a faixa em torno de 100 °C, (temperatura de decomposição inicial T_i), apresentando uma perda de massa em torno de 3% a 4%. Esta redução pode estar relacionada à perda de umidade presente no material, uma vez que se aproxima do valor determinado pela análise de umidade com a temperatura de 105 °C, conforme metodologia padrão da AOAC

⁴ Característica definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais (MONTHÉ; AZEVEDO, 2002).

(1997), e ratifica o resultado encontrado nas análises físico-químicas da farinha, com teores médios de 4,20% de umidade.

O comportamento apresentado pelas curvas TG e sua derivada DTG mostram temperaturas de degradação de massa, com pontos mais relevantes nas faixas próximas a 250 °C, 300 °C e 350 °C, resultado da degradação de constituintes como as proteínas, carboidratos e fibras presentes em maior proporção, nesta matéria-prima, e na decomposição do material lipídico residual que se tornou exposto pela destruição da matriz lipoprotéica durante seu processo de extração. Estas curvas apresentam um leve decaimento em torno de 550 °C a 600 °C, prosseguindo de forma geral em uma queda acentuada de massa, chegando ao registro final próximo a temperatura de 750 °C (temperatura de decomposição final Tf), com uma perda em torno de 95% de massa residual de farinhas.

As respostas do comportamento térmico diferencial apresentado pela farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil (Figura 31) mostram alterações iniciais de características exotérmicas próximas às faixas entre 100 °C e 200 °C e acentuam-se, entre 300° e 400 °C, com um evento exotérmico intenso, repetindo-se nas faixas entre 500 e 650 °C. O comportamento gráfico expresso nestas regiões pode ser resultado de reações de decomposição de materiais protéicos e oxidações lipídicas residuais do material parcialmente desengordurado.

Os resultados expressos nesses comportamentos gráficos mostram que nas faixas de utilização de matérias-primas para produtos alimentícios, em torno de 100 a 300 °C, a farinha de castanha-do-brasil, ainda que parcialmente desengordurada, não demonstrou grandes variações ou perdas relevantes de massa que impeçam seu emprego como matéria-prima de base, em substituições parciais como composto de enriquecimento nutricional, ou mesmo na formulação de farinhas mistas. Apresentam, ainda, boa estabilidade frente às elevações progressivas de temperatura na faixa de trabalho de preparações alimentícias.

As maiores alterações só foram constatadas em faixas de temperatura muito acima das faixas de cocção e das práticas de conservação de alimentos utilizando calor (branqueamento, pasteurização, apertização, esterilização etc.). Ainda que as análises tenham prosseguido impondo ao material temperaturas muito acima das de trabalho, o intuito do estudo situa-se na observação da ocorrência dos fenômenos. Entretanto, a faixa de temperatura de trabalho situa-se em torno de 20 °C a 300 °C,

temperatura acima da caracteristicamente empregada na maioria das preparações alimentícias.

5.4.5 Análise morfológica da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

O estudo das estruturas microscópicas da farinha desengordurada de castanha tem a finalidade de ampliar o conhecimento a respeito da composição e caracterização morfológica dessa matéria-prima, para desenvolver parâmetros de identificação em alimentos elaborados a partir da mesma.

As Figuras 32a, 32b, 32c e 32d representam micrografias dos grânulos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil.

Figura 32a - Visão geral das estruturas

Figura 32b - Matriz esponjosa em destaque

Figura 32c - Constituintes fibrosos e proteicos

Figura 32d - Matriz proteica

As micrografias apresentadas nas Figuras 32a, 32b, 32c e 32d revelam a estrutura dos grânulos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil. As estruturas dos amidos visualizados mostram formatos ovais ou arredondados, apresentando superfícies lisas e poucas alterações ou abaulamentos,

decorrentes provavelmente da grande força de interação entre os amidos e as proteínas. A matriz protéica criaria certa pressão sobre os poucos grânulos de amidos, formando pequenas deformações estruturais pós-extração lipídica.

As pesquisas têm se voltado com maior destaque para as características morfológicas dos amidos. Yonemoto, Calori-Domingues e Franco (2007) observaram em amidos de trigo dois tipos de grânulos: os maiores mostraram formatos lenticulares, enquanto os menores apresentam-se arredondados ou poligonais. As características observadas são semelhantes às encontradas por Gonçalves et al. (2009), nos grânulos de amido de batata doce, com estruturas em formatos redondos, ovalados e poligonais.

As estruturas reveladas por essas matérias-primas são similares às observadas nos poucos grânulos de amido analisados na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil.

Entretanto, o maior destaque observado são estruturas muito similares às descrições feitas sobre matrizes protéicas, especificamente das frações de proteína do tipo globulina, apresentando algumas alterações, em virtude das etapas de processamento a que foram impostas como a extração lipídica e sua sucessiva e intensa etapa de secagem, o que poderia explicar a superfície com grande formação de cavidades. A retirada de grande proporção de sua constituição lipídica, a interação lipídio-proteína, e a retirada de parte considerável da água, promoveriam as deformações nessa matriz alterando sua forma originalmente globular. Essas estruturas também foram observadas nas pesquisas de Santos (2008).

5.4.6 Caracterizações em macro e microminerais na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

A Tabela 29 apresenta os resultados das análises dos principais macro e microminerais presentes na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil. Sua apresentação expressa em macrominerais toma como base o seu conteúdo em miligrama por 100 gramas, e, os microminerais, os elementos com teores abaixo desse valor, sendo também considerados em alguns casos como elementos traços (DUTRA, 2002).

Tabela 29 - Análise dos componentes inorgânicos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

MINERAIS	VALORES (mg/100g)	FAO (1991) mg/dia
MACROMINERAIS		
Sódio (Na)	477,0 ± 0,15	2400
Potássio (K)	1996,60 ± 3,33	3500
Fósforo (P)	1085,00 ± 63,95	1000
Cálcio (Ca)	657,20 ± 43,03	1000
Magnésio (Mg)	800,20 ± 33,18	400
MICROMINERAIS		
Ferro (Fe)	8,22 ± 0,59	18,0
Cobre (Cu)	2,00 ± 0,25	2,0
Manganês (Mn)	1,85 ± 0,02	2,0
Selênio (Se)	143,17 ± 0,22 µg/g	70 µg p/homens 55 µg /mulheres
Zinco	11,8 ± 0,42 mg/100g	15 mg

Dados representam a média ± desvio-padrão das triplicatas

Entre os primeiros macronutrientes, o sódio e o potássio mostraram resultados de 0,48 mg/100g e 1996,6 mg/100g, respectivamente, tendo o potássio boa representação em torno de 66% da ingestão diária recomendada pela FAO. Esses minerais estão ligados diretamente aos músculos e ossos. Os primeiros estão relacionados aos processos envolvidos na contração e relaxamento muscular, como componentes primordiais na manutenção do equilíbrio e polaridade da membrana muscular, facilitando a transmissão dos impulsos nervosos. Esses eletrólitos mantêm a permeabilidade das membranas plasmáticas e regulam as qualidades ácidas e básicas dos líquidos corporais, particularmente do sangue (MACKARDEL; KATH; KATH, 2003).

O cálcio e o fósforo mostraram resultados em média de 657,2 mg/100 g e 1085 mg/100 g. Estes resultados apresentam alta relevância dessa fonte de recursos, com percentuais médios de 65% das (DRI'S) estipuladas pela FAO, para o cálcio e superior no caso do fósforo. Sua importância reside no fato de serem os minerais mais abundantes do organismo humano, combinando-se para formar os ossos e os dentes, representando cerca de 75% do conteúdo mineral total do organismo. Eles estão envolvidos diretamente na conversão das estruturas ósseas, pela formação de um estado contínuo de remodelagem óssea, na composição da estrutura compacta dos ossos. O fósforo também está relacionado com a fosforilação muscular, processos de ressíntese de adenosina trifosfato (ATP), entre

outras funções orgânicas (MACKARDEL; KATH; KATH, 2003; MAHAN; STUMP, 2002).

Outro mineral de destaque é o magnésio com 800,2 mg/100 g, resultado duas vezes maior que as recomendações de ingestão diária. Sua importância, dentre outras, pode ser relacionada à importância que tem para o metabolismo da glicose, atuando como um dos co-fatores do seu fracionamento, bem como dos ácidos graxos e aminoácidos durante seu o metabolismo energético. Atua em conjunto com o sódio e o potássio como eletrólito ajudando na manutenção da pressão arterial (MAHAN; STUMP, 2002).

Entre os microminerais de maior destaque, na farinha parcialmente desengordurada, estão o ferro (8,22 mg/100 g), o cobre (3,009 mg/100 g) e o manganês (1,849 mg/100 g). Estes valores representam considerável percentual médio próximo de 50% das recomendações diárias de ingestão (18 mg) para o ferro, 100% para o cobre e mais de 90% para o manganês (FAO 1991).

A importância desses elementos pode ser relatada por suas funções na combinação de hemoglobina nas hemácias e de mioglobinas nas fibras musculares; na produção mitocondrial de energia; ação contra oxidantes e formação de radicais livres. O magnésio é componente de inúmeras enzimas antioxidantes, dentre elas, a superóxido dismutase, a piruvato carboxilase, fosfoenolpiruvato carboxi-cinase, que são enzimas ativadas pelo manganês, de grande importância na gliconeogênese (DUTRA, 2002; MAHAN; STUMP, 2002).

Mais um elemento encontrado é o zinco, mineral de grande importância orgânica, com resultados médios nesta pesquisa de 11,8 mg/100 g, com considerável proporção média de 80% da recomendação diária de ingestão de 15 mg por dia. Sua importância encontra-se na participação como componente de processos enzimáticos e metabólicos, como o funcionamento do sistema imune, processos de cicatrização, crescimento e multiplicação celular, dentre outras ações (NIEDZIELSKA; CARUK; PASTERNAK, 2000; WAITZBERG, 2000).

Dentre os macro e microminerais de importância apresentados, na farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, nenhum apresenta destaque tão relevante quanto o selênio, por sua funcionalidade em conjunto com a vitamina E como elemento antioxidante. O resultado apresentado nesta pesquisa foi de 143,17 µg/100 g, representando valores acima das recomendações diárias de ingestão

tanto para homens de 75 µg quanto para mulheres de 55 µg de ingestão por dia (FAO,1991).

O aumento de valores encontrados na farinha em relação às amêndoas pode ser explicado pela redução do percentual lipídico, em consequência do seu processo de extração para a obtenção dessa farinha. Assim, o teor protéico eleva-se facilitando a detecção dos compostos inorgânicos, como o selênio, que se apresentam associados a determinados aminoácidos formando a seleniometionina e a seleniocisteína, além da ligação de outros minerais como o cobre, ferro e manganês (MORENO et al., 2004; KANNAKUMARATH, 2005).

Em pesquisas realizadas na farinha desengordurada de castanha-do-brasil, Souza e Menezes (2004) encontraram valores de selênio em torno de 0,204 mg/100 g (correspondente a 204 µg/100 g). Nas pesquisas de Santos (2008), o teor de selênio encontrado foi de 110,0 µg/100 g.

A ação em conjunto do selênio e do magnésio tem sido reportada por Waitzberg (2000) como importante componente da resistência imunológica, prevenção como antioxidantes e componentes importantes no metabolismo das glândulas tireóides. Este elemento mostra grande importância na atuação enzimática, através da enzima iodotironina desiodinases, atuando na conversão da tiroxina (T₄) em triiodotironina (T₃). O mais abundante hormônio das tireóides é uma selenioproteína.

A indústria tem buscado a aplicação desse elemento como enriquecimento em alguns produtos alimentícios especiais, como sua aplicação em bebidas para esportistas com recurso de melhores desempenhos. Nos países asiáticos, tem sido aplicado em bebidas, como chá verde, rico em selênio, com o propósito de prevenir o envelhecimento precoce e o risco de doenças cardíacas (REILLY, 1996). Entretanto, de acordo com o *Department of Health* (1991), deve-se evitar o consumo excessivo de selênio, pois o risco de toxicidade oscila em faixas superiores de 400 a 450 mg/dia

No Brasil, a exploração da diversidade de recursos é uma alternativa viável nas práticas alimentares. A valorização de determinados alimentos e seus subprodutos devem ser avaliados sob a ótica do enriquecimento nutricional, da agregação de valor e dos aspectos ecológicos sustentáveis. A substituição parcial

ou total de determinadas matérias-primas convencionais pode incorrer no aumento do valor nutricional de vários produtos alimentícios.

Nesse sentido, ações têm sido desenvolvidas por entidades governamentais e não governamentais como a Fundação Nacional de Saúde, o Conselho Nacional dos Bispos do Brasil, na figura da Pastoral da Criança, engajadas na luta pela redução do quadro da desnutrição infantil.

A utilização e o aproveitamento de subprodutos de oleaginosas podem promover o seu emprego para fins alimentícios, uma vez que se apresentem pesquisas que apresentem informações detalhadas sobre a composição química, a presença de fatores tóxicos, valores biológicos e a qualidade e quantidade de minerais presentes na mesma.

5.4.7 Caracterizações do perfil de aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

As proteínas são macromoléculas essenciais na constituição e funcionamento de todas as células dos organismos vivos, dentre suas funções primordiais, tem-se a construção de estruturas corpóreas e catalizadores das reações metabólicas entre outras. Entretanto, a essencialidade metabólica das diversas proteínas alimentares esta diretamente ligada à sua constituição em aminoácidos, estes formando a base construtora das estruturas protéicas (Tabela 30).

Tabela 30 - Teor de aminoácidos totais (mg/g de proteínas) padrão de referência (FAO, 1985) e escores químicos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil

Aminoácidos	Teor de aminoácidos (mg/g de proteína)	Padrão FAO/WHO ^a	Escore Químico (EQ)
AMINOÁCIDOS ESSENCIAIS			
Histidina	8,40	16	0,53
Treonina	9,60	9	1,07
Lisina	11,10	16	0,69
Metionina ^b	26,70	17	2,08
Cisteína	8,70		
Isoleucina*	11,70	13	0,90
Leucina*	25,40	19	1,34
Valina*	16,00	13	1,23
Fenilalanina ^c	14,20	19	1,26
Tirosina	9,80	—	—
Triptofano	4,00	5,0	0,80
AMINOÁCIDOS NÃO ESSENCIAIS			
Asparagina	26,50	—	—
Glutamina	71,60	—	—
Serina	14,70	—	—
Glicina	16,00	—	—
Arginina	24,40	—	—
Alanina	12,60	—	—
Prolina	15,60	—	—
Total (mg/g)	327,00		

^a Teor de aminoácidos recomendados para adultos acima de 18 anos (FAO/WHO,1985)

^b Metionina + Cisteína.

^c Fenilalanina + Tirosina

*Aminoácidos de cadeia ramificada

ND- Não detectado

Em virtude desse fato, os aminoácidos podem ser classificados em essenciais, quando o organismo não é capaz de sintetizar quantidades suficientes para suprir as demandas metabólicas; e, não essenciais, quando o organismo é capaz de sintetizá-los, a partir de precursores de carbono e nitrogênio. Alguns autores também classificam os aminoácidos em condicionalmente essenciais. Estes podem ser produzidos pelo corpo, mas em circunstâncias especiais necessitam ser suplementados (WAITZBERG, 2000; DUTRA, 2002; MAHAN; STUMP, 2002).

O escore químico é um parâmetro que estabelece uma relação entre o aminoácido da amostra teste e o aminoácido correspondente tomado como

referência. O padrão mais utilizado é o da FAO/WHO (1985). O aminoácido considerado limitante é aquele que apresenta o menor escore químico entre os aminoácidos analisados. Já em uma proteína que apresente escore químico maior que 1,0 para todos os aminoácidos, serão consideradas de alto valor nutricional (WAITZBERG, 2000; PIRES et al., 2006).

Os resultados apresentados na Tabela 22 mostram o aminoácido triptofano como o de menor valor, ou seja, é o aminoácido limitante, com escore químico de 0,8, seguindo da histidina (8,4 mg/g), escore químico de 0,525. A histidina tem sido relatada como essencial apenas em determinada faixa etária e na recuperação de quadros patológicos renais (DUTRA, 2003). Nas pesquisas com farinha desengordurada de cupuaçu, o valor encontrado de triptofano foi de 0,34 mg/g (CARVALHO, 2004).

A Tabela 13 mostra os aminoácidos sulfurados metionina e cisteína, com os maiores valores com média de 26,7 e 8,7 mg/g, respectivamente. Entretanto, são computados em somatória em virtude da cisteína: um aminoácido não essencial, formado a partir da metionina, e um aminoácido essencial. Apresentando o maior escore químico, somando-se a metionina ao seu aminoácido derivado, a cisteína, o seu escore é de 2,082 mg/g, mostrando-se muito maior que a referência, com valor 1,0 para as proteínas de alto valor biológico (FAO, 1985).

Outros aminoácidos essenciais de destaque nessa matéria-prima são fenilalanina e tirosina, com médias de 14,2 e 9,8 mg/g, respectivamente. Semelhante à ação da metionina, em relação à produção de cisteína, a fenilalanina é responsável pelo mesmo evento em relação à tirosina, também se apresentam somadas, quando da avaliação do seu escore químico, com média de 1,26, estando acima dos escores químicos padrão (FAO, 1985).

Os aminoácidos isoleucina, leucina e valina compõem um grupo diferenciado e de grande importância dentre todos os aminoácidos. Por apresentarem locais de ação diferenciados, atuam primeiramente nos músculos esqueléticos, sendo denominados como aminoácidos de cadeia ramificada. Os valores encontrados foram 11,7; 25,4 e 16 mg/g com escores químicos de 0,9, 1,33 e 1,23 respectivamente.

Com base nesses resultados, é possível constatar a importância dessa matéria-prima na elaboração de produtos para praticantes de atividade física, uma

vez que esses aminoácidos, quando oxidados nos músculos, formam intermediários do ciclo de Krebs, produzindo energia para os demais processos metabólicos (KRAUSE; MAHAN, 2002; MACADLE; KACH; KACH, 2004).

Quanto aos aminoácidos não essenciais, os maiores destaques foram para os aminoácidos glutamina, com média de 71,6 mg/g, a asparagina 26,5 mg/g e a arginina com 24,4 mg/g. A glutamina é um aminoácido importante para o metabolismo energético e sistema imune. Sua depleção pode ocorrer pelo excesso de treinamento físico, provocando sua redução e baixa imunidade, pois esta ligada diretamente à síntese de linfócitos, reduzindo assim a eficiência imunológica (WILLIAMS, 2002; MACADLE; KACH; KACH, 2004).

Em relação ao resultado geral, apresentado pelo perfil de aminoácidos da farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, nas etapas de preparação para a análise, existe a possibilidade de destruição de aminoácidos durante a hidrólise ácida, promovendo uma possível limitação em suas respectivas quantificações, pois alguns aminoácidos podem ser parcialmente ou totalmente destruídos durante o preparo da amostra para a análise.

5.5 CONSIDERAÇÕES

O elevado teor protéico dessa farinha a torna uma alternativa de substituição parcial ou total na elaboração de produtos alimentícios.

Suas características funcionais mostram as possibilidades de substituição e agregação de características necessárias na elaboração de diversos produtos, como bebidas, massas, confeitos, produtos cárneos, em geral.

Sua estabilidade frente às elevações sucessivas de temperatura mostra que, na faixa de elaboração dos produtos alimentícios, apresenta perda de massa mínima, pautada basicamente em perda de água.

A conformação morfológica de sua estrutura mostra visualmente sua predominância em matriz protéica e a mínima presença de amido, diferenciando-se assim da maioria das farinhas conhecidas.

Sua composição em minerais reafirma sua riqueza em micronutrientes, além de sua composição em macronutrientes, mostrando-se como fonte de componentes antioxidantes e protetores orgânicos.

O perfil de aminoácidos apresentado mostra a potencialidade da composição da proteína dessa farinha, principalmente como fonte de aminoácidos sulfurados e de aminoácidos de cadeia ramificada.

A utilização e o aproveitamento de subprodutos, como o que se apresenta, podem promover, se amplamente divulgados, maior utilização para fins alimentícios, aproveitando ao máximo seu potencial em macro e micronutrientes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nestas considerações finais, serão destacados os principais resultados encontrados na pesquisa e suas respectivas contribuições para a área de Tecnologia de Alimentos, assim como as suas limitações e perspectivas futuras.

Buscou-se, nesta pesquisa, analisar o potencial de produtos e subprodutos da castanha-do-brasil, desde sua forma *in natura*, perpassando pela extração e avaliação de seu óleo e de seu subproduto convertido em farinha.

Apresentar-se-á, a seguir, os momentos que compuseram essa pesquisa e possibilitaram alcançar o objetivo da mesma.

No primeiro capítulo, o levantamento sobre os aspectos relacionados à balança comercial da castanha-do-brasil confirmou sua alta relevância na pauta comercial brasileira, em virtude de sua reconhecida qualidade nutricional e da presença de constituintes com grande capacidade funcional, relatados nas diversas pesquisas em décadas de estudos.

Sua potencialidade tem sido avaliada nos mais diversos segmentos, confirmando a riqueza desta oleaginosa amazônica e as inúmeras possibilidades de pesquisas que dela podem derivar, seja no seu conteúdo em valor calórico, como em enriquecimentos nutricionais, ou na aplicação de modo mais específico pautado sobre compostos isolados, como o seu perfil lipídico (óleo), pós-extração (torta desengordurada), isolamento e ou concentração protéica, estudos de seus constituintes de alegação e ação funcional, como o selênio e os fitosteróis, que ora vem sendo pesquisados nos mais diversos setores industriais.

No segundo capítulo, as avaliações físicas das amêndoas confirmaram o seu enquadramento na categoria de castanha-do-brasil do tipo média. Essa observação tem sua importância pautada na necessidade de conversões necessárias para as definições nutricionais adequadas aos padrões estabelecidos pelos órgãos responsáveis pela estipulação das necessidades diárias de ingestão dos mais diversos componentes nutricionais.

Os aspectos microbiológicos e microtoxicológico avaliados de uma forma geral se mostraram necessários em virtude dos agravos que as patologias oriundas de proliferações de microorganismos podem acarretar em nível de saúde pública. Os

resultados apresentados evidenciaram uma matéria-prima isenta de qualquer microorganismo dentro de um padrão de sanidade higiênico-sanitária que impedisse seu consumo ou processamento.

Os dados relacionados à sua composição físico-químicos coadunam com as pesquisas relatadas no que se refere à alta qualidade nutricional, com maior ênfase em seus aspectos lipídicos e protéicos, responsáveis diretos por seu elevado valor energético total, além da presença dos componentes que tornam a castanha-do-brasil uma oleaginosa de grande relevância funcional, como se constatou na determinação de minerais como o magnésio, manganês, zinco e selênio próximo ou acima das indicações diárias recomendadas, o que reafirma a qualidade nutricional deste fruto nas mais diversas safras.

No capítulo três, foram avaliadas e comparadas diferentes formas de extração lipídica como: a prensagem hidráulica via sólido-líquido e extração com fluido supercrítico. Todos os óleos apresentaram predominância em ácidos graxos insaturados, com destaque para a presença dos ácidos graxos insaturados como o oléico, linoléico e linolênico.

Dentre os dados resultantes, foi possível observar que a forma de extração com utilização de fluido supercrítico com dióxido de carbono (CO_2) apresentou o melhor rendimento e manutenção da qualidade do material extraído, determinados pelas avaliações de seus parâmetros físico-químicos, colorimétricos e seus perfis de ácidos graxos, quando comparados às demais formas de extração avaliadas.

Entretanto, há necessidade de avaliar os aspectos econômicos relacionados com a implantação deste método, pois esse parece ser o maior obstáculo para a difusão de seu uso. Porém, fatores como as aplicações em matérias-primas que requerem condições e parâmetros de extração que não agridam suas estruturas ou degradem seus compostos funcionais, além da obtenção de produtos sem resíduos de solventes orgânicos e com boa qualidade dentre outros aspectos, podem justificar o investimento.

No capítulo quatro, a comparação dos eventos termogravimétricos e diferenciais em atmosfera de ar e de nitrogênio, nas quais os óleos foram avaliados, mostram maior estabilidade térmica na atmosfera de nitrogênio, indicando que a presença de oxigênio na atmosfera de ar é deletéria ao material por impor a ação

degradativa do oxigênio, induzindo de forma mais rápida a decomposição oxidativa do material. A partir dos dados expressos pelas curvas, é possível inferir que os processos deteriorantes dos óleos não estão relacionados às diferentes formas de extração com as quais foram obtidos.

A avaliação acelerada da estabilidade oxidativa dos óleos via análise por Rancimat em comparação com o DSC evidencia diferenças referentes aos métodos de avaliação e entre as formas de extração com as quais foram obtidos. Entretanto, quando relacionados de forma percentual o tempo de oxidação induzida em algumas formas de extração mostrou boa correlação entre os métodos.

Nas análises de seus espectros de infravermelho, foi possível determinar que a forma de extração dos óleos não altera seus perfis espectrais expressos por seus componentes orgânicos, grupos funcionais e presença de compostos químicos que indiquem alterações degradativas e/ou oxidativas, características de óleos em estado de deterioração.

No capítulo cinco, a avaliação do subproduto pós-extração, a farinha parcialmente desengordurada de castanha-do-brasil, apresentou elevação no seu teor protéico e alta qualidade em aminoácidos, com destaque para os aminoácidos sulfurados e de cadeia ramificada. Este fato a torna uma alternativa de substituição parcial ou total na elaboração de produtos alimentícios; agregando valor alimentício a essa matéria-prima, somados à presença considerável de minerais que expressam todo o potencial nutricional e funcional desta matéria-prima e suas implicações de consumo para a saúde humana.

A avaliação dessa farinha em termos de estabilidade, frente às elevações sucessivas de temperatura, habilita esse subproduto como plenamente aplicável para fins alimentícios, pois apresenta boa estabilidade térmica com perda mínima de massa, pautada basicamente em perda de água. Considerando-se os resultados expostos, sua utilização e aproveitamento podem promover, se amplamente divulgadas, maior utilização para fins alimentícios, aproveitando ao máximo suas potencialidades para fins industriais.

Limitações e perspectivas

A Castanha-do-brasil já foi amplamente investigada. Esse fato torna um grande desafio investigações inovadoras sobre o tema. Percebe-se, no entanto, que as pesquisas nacionais e internacionais que trataram do assunto não realizaram uma análise tão ampla quanto esta, nem deram a ênfase aqui presente para a porção lipídica dessa amêndoa.

O lipídio, com seu elevado valor calórico, e maior proporção neste fruto, apresenta um alto potencial de aplicação industrial. A extração de seu conteúdo tem alavancado vários segmentos industriais, tornando-o de intensa aplicação em vários produtos industriais.

O resíduo pós-extração ainda tem sido pouco aplicado em formulações alimentícias, mesmo diante do seu alto potencial nutricional e funcional pautado nos elevados valores de proteínas e de minerais norteando as recomendações diárias de referencia e por vezes superiores a estas, além de boa estabilidade térmica frente às elevações de temperaturas necessárias a diversas formulações alimentícias.

Com esta pesquisa, espera-se que seja dado mais destaque para o aproveitamento máximo dos produtos extraídos desta oleaginosa, assim como a aplicação de métodos de extração lipídica mais eficiente, limpos ambientalmente e que mantenham a qualidade do produto pós-extração.

REFERÊNCIAS

ALETOR, O.; OSHODI, A. A.; IPINMOROTI, K. Chemical composition of common leaf vegetables and functional properties of their leaf protein concentrates. **Food Chemistry**, Oxford, v.78, n.1, p.63-68, July 2002.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 16. ed., Virginia, 1997.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 2 de junho de 2005. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade da Farinha de Trigo. **Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil]**, Brasília 03 de junho de 2005. Seção 1, p. 91.

_____. Ministério da Saúde. Resolução nº 263 de Setembro 2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova o Regulamento Técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, p. 368-369, 2005.

_____. Ministério da saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Diário Oficial da União** Resolução RDC nº 360. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados Brasília, DF. Dezembro de 2003.

_____. Ministério da saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Portaria nº 27, de 13 de Janeiro de 1998. Regulamento Técnico referente a Informação nutricional complementar, **Diário Oficial**. Brasília, DF. 13 de Janeiro de 1998.

_____. Portaria nº 554, de 30 de agosto de 1995. Estabelece a norma de identificação e qualidade, acondicionamento e transporte de farinhas de mandioca para fins de comercialização. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 1 set. 1995. Seção 113515.

_____. Ministério da Agricultura. Decreto - lei n. 51.209 de 1961. Decreto que determina a alteração da denominação de “castanha-do-pará” para “Castanha-do-Brasil”. **Diário Oficial**. Brasília, DF. Março de 1961.

BUENO, R. O. G. **Características de qualidade de biscoito e barras de cereais ricos em fibra alimentar a partir de farinha de semente e polpa de nêspira**. 2005. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CAVALCANTI, M. T.; BORA, P. S.; CARVAJAL, J. C. L. Propriedades funcionais das proteínas de amêndoas da faveleira (*Cnidoculus phyllacanthus* (Mart.) Pax. et K. Hoffm.) com e sem espinhos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 3, p. 597-602, 2009.

- CARVALHO, A. V. **Extração, concentração e caracterização físico-química e funcional das proteínas de semente de cupuaçu (*theobroma grandiflorum* Schum).** 2004. 167f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2004.
- COUTO, M.; WAGNER JÚNIOR, A.; QUEZADA A. C. Efeito de diferentes substratos durante a aclimatização de plantas micropropagadas do porta-enxerto Mirabolano 29C (*Prunus cerasifera* EHRH) em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 2, p. 125-128, abr-jun. 2003.
- CHANDI, G. K.; SOGI, D. S. Functional properties of rice bran protein concentrates. **Journal of Food Engineering**, Amritsar, v. 79, n. 2. p. 592-597, 2007.
- CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. **Proteínas alimentarias**. Zaragoza: Acribia, 1989. 346 p.
- CHUNHIENG, T. et al. Study of selenium distribution in the protein fractions of the Brazil nut, *Bertholletia excelsa*. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Canada, v. 52, n. 13, p. 4318-4322, 2004.
- CHEN, B. H. Y.; MORR, C. V. Solubility and foaming properties of phytate reduced soy protein isolate. **Journal Food Science**, v. 50, n. 4, p. 1139-42, 1985.
- CLARK, R.; JOHNSON, S. Sensory acceptability of foods with added lupin (*Lupinus angustifolius*) Kernel fiber using pre-set criteria. **Journal of Food Science**, v.67, n. 1, p. 356-362, 2002.
- CUPPARI, L. **Nutrição clínica no adulto**. Guias de medicina ambulatorial e hospitalar. 1. ed. São Paulo: Manole, 2002.
- DEPARTMENT OF HEALTH. Dietary Reference Values for Food Energy and Nutrients Intakes for the United Kingdom. **Report on Health and Social Subjects**, n. 41, London, HMSO, 1991.
- EL-ADAWY, T. A. et al. Nutricional potential and properties of sweet and bitter lupin seed protein isolates. **Food Chemistry**, v.74, p.455-462, 2000.
- FASOLIN, L. H. et al. Biscoitos produzidos com farinha de banana: avaliações química, física e sensorial, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 524-529, 2007.
- FASUYI, O. A.; ALETOR, V. A. Varietal composition and functional properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) leaf meal and protein concentrates. **Pakistan Journal of Nutrition**, Faisalabad, Pakistan, v.1, n.1, p.43-49, jan. 2005.
- FAO, FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION AND WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO/WHO). **Evaluation of protein quality**. Report of joint FAO/WHO Expert consultation of Evaluation of protein quality. Rome: FAO, food nutrition; 1991.

FAO/WHO/UNU. Expert consultation energy protein requirements: FAO/WHO nutrition meetings, Geneva: Food and Agriculture Organization / **World Health Organization**, Report series 724, 1985.

FAO, FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Roma: FAOSTAT Database Gateway – FAO. Disponível em: < <http://faostat.fao.org/> > Acesso em: 12 mar. 2009.

GLORIA, M. M.; REGITANO-d'ARCE Concentrado e isolado protéico de torta de castanha do Pará: obtenção e caracterização química e funcional. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n.2, 2000

GOMES, P. M. A. **Estudo da polpa de acerola (*Malpighia emarginata* D.C) desidratada no leite de jorro**. 2002. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002.

GONÇALVES, M. F. V. et al. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 29, n.2, p. 270-276, abr-jun.2009.

GONÇALVES, E. C. B. A. Química dos alimentos: a base da nutrição. 1ª ed. São Paulo: Livraria Varela, 2010, 130p.

HENG, L. et al. Protein-flavour interactions in relation to development of novel protein foods. **Food Science Technology**, v. 15, n. 3-4 p. 217-224, 2004.

HUNG, S. C.; ZAYAS, J. F. Emulsifying capacity and emulsion stability of milk proteins and corn germ protein flour. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 5, p.1216-1219,1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA. Disponível em: <www.ibraf.org.br>. Acesso em: 13 mar. 2010.

ILYASOGLU, H.; OZCELIK, B.; HOED, V. V.; VERHE, R. Characterization of Aegean Olive Oils by Their Minor Compounds. **Journal American oil Chemistry Society**, v. 87, n. 6, p. 627-636, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo, 1985.

KANNAMKUMARATH, S. S.; WROBEL, K; WUILLOUD, R. G. Studying the distribution pattern of selenium in nut proteins with information obtained from SECUV- ICP-MS and CE –ICP-MS. **Talanta**, v. 66, p.153-159, 2004.

KATO, A. et al. Determination of emulsifying properties of some proteins by conductivity measurements. **Journal of Food Science**, v. 50, n.1, p. 50-65, 1985.

JAY, J. M., **Microbiologia de alimentos**; Trad. Eduardo César Tondo et al. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.

MACDLE, W. D; KATCH, I. F; KATCH, L. V. **Fisiologia do exercício: energia, nutrição e desempenho humano**. 5. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. 10. ed. São Paulo: Roca, 2002. 1157 p.

KOBORI, C.N ; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005.

LEHNINGER, A. L; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Ed Sarvier, 1995. 840 p.

LIMA, E. M. **Produção e armazenamento da farinha de facheiro**. 2006. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2006.

LIMA, A. C. **Estudo para a agregação de valor aos produtos de caju: elaboração de formulações de fruta e castanha em barras**. 2004. 173f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

LIMA, E. E. **Produção e armazenamento da farinha de facheiro**. 2006. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

LIN, M. J. Y.; HUMBERT, E. S.; SOSULSKI, F. W. Certain functional properties of sunflower meal products. **Journal of Food Science**, v. 39, n. 2, p. 368-370, 1974.

MARANGONI, A. L. **Potencialidade de aplicação de farinha de Yacon (*Polymnia sonchifolia*) em produtos à base de cereais**. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

MATSUURA, F. C. A. U. **Estudo do albedo de maracujá e de seu aproveitamento em barra de cereais** 2005. 157f. Tese (Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas departamento de tecnologia de alimentos Campinas – São Paulo 2005

MENNINGER, E. A. **Edible nuts of the world**. The Brazil nut family. 174 p. 1977.

MIAMOTO, J. B. M. **Obtenção e caracterização de biscoito tipo cookies elaborado com farinha de Inhame (*Colocasia Esculenta* L)**. 2008. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Minas gerais.

MOODLEY, R.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. B. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and

walnut) consumed in Southern Africa. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 42, n. 5, 585-591. 2007.

MONTEIRO, J. B. R. et al. Avaliação da qualidade protéica de dois formulados em pó, à base de soja enriquecidos com zinco, selênio e magnésio para utilização em nutrição enteral. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 006-010, jan.-mar. 2004.

MOTTA, J. D. **Construção e avaliação do colorímetro para produtos agrícolas** 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Ieditora, São Paulo, 2002.

NETO, V. Q. et al. Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K) seed kernel oil: characterization and thermal stability. **Revista de Biologia e Farmácia**, v. 03, n. 01, 2009.

NICOLETTI, A. M. **Enriquecimento nutricional de macarrão com uso de subprodutos agroindustrial de baixo custo**. 2007. 77f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade federal de Santa Catarina

NYBG- The New York Botanical Garden. **The Brazil nut Industry-** Past, present and the future. Disponível em: <http://www.nybg.org/bsci/braznut/>. Acesso em: 09 maio 2006.

PACHECO, A. M.; SCUSSEL, V. M. Selenium and aflatoxin levels in raw Brazil nuts from the Eastern and Western Amazon basin. **Journal Agricultural and Food Chemistry**. v. 55, n. 26, p. 11087-11092, 2007.

PACHECO, A.; SCUSSEL, V. M. **Castanha-do-Brasil**: da floresta tropical ao consumidor. Florianópolis: Editograf, 171 p. 2006.

PEREIRA, G. G. et al. Características da farinha da casca de pequi. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PÓS-COLHEITA DE FRUTOS TROPICAIS (SBPCFT), 1., 2005, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: UFPB/Embrapa, 2005. CD Rom.

PIRES, C. V. et al. Qualidade nutricional e escore químico de aminoácidos de diferentes fontes protéicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 26, n. 1, p. 179-187, 2006.

PHILLIPS, L. G.; HAQUE, Z.; KINSELLA, J. E. A Method for the measurement of foam formation and stability. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 4, p. 1074 – 1075, 1987.

RAMOS, C. M. P.; BORA, P. S. Functional characterization of acetylated Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H. B. K) kernel globulin. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 134-138, 2004.

RAMOS, C. M. P.; BORA, P. S. Functionality of Succinylated Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H. B. K) kernel globulin. **Plant Foods Human Nutrition** , v. 60, n. 1, p. 1-6, 2005.

MORENO, F. J. et al. Mass spectrometry and structural characterization of 2S albumin isoforms from Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*). **Biochimica et Biophysica ACTA**, 2004.

ROUSSEL-PHILLIPPE, C.; PINA, M.; GRAILLE, J. Chemical lipophilization of soyproteins isolates and wheat gluten. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 102, n. 2, p. 97-101, 2000.

REILLY C. **Selenium in food and health**. NewYork: Blackie Academic & Professional; 1996.

RODRIGUEZ-AMBRIZ, S. L. et al. Composition and functional properties of lupinus campestris protein isolates. **Plant Foods for Human Nutrition**, México, v. 60, p. 99-107, 2005.

RIBEIRO, H. J. S. S. et al. Caracterização de concentrado protéico de feijão comum preto, cultivar lapar 44, novo e envelhecido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 3, p. 1-10, jul-set, 2009.

RIBEIRO, A. G. **Desenvolvimento de produto tipo “shake” utilizando farinha de tremoço (*Lupinus albus*) cultivar multolupa, decorticada e desengordurada**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição.

SANTOS, V. S. **Desenvolvimento de barras de alto teor protéico a partir da castanha-do-Brasil**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém – Pará, 2008.

SANTOS, O. V. et al. Processing of Brazil-nut flour: characterization, thermal and morphological analysis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, supl.1, p.264-269, maio. 2010.

SPIES, J. R. Determination of tryptophan in proteins. **Analytical Chemistry**. v.39, n 12, p. 1412-1415, 1967.

SCHAUB, S. M.; LEONARD, J. J. Composting: an alternative waste management option for food processing industries. **Trends in Food Science & Technology**, v.7, p.263-268, 1996.

SILVA, M. S. et al. Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 571-576, jul.-set., 2006.

SILVEIRA, M. O. O. preparo de amostras biológicas para microscopia de varredura eletrônica. In: W. de Souza (ed.). **Manual sobre técnicas básicas em microscopia eletrônica de varredura**, Técnicas básicas. Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, v. 1, p. 172-82. 1989.

SOUZA, J. M. L. et al. Variabilidade físico-química da farinha de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 907-912, out.-dez. 2008.

SOSULSKI, F.; HUMBERT, E.S.; BUI, K.; JONES, J. D. Functional properties of rapessed flour, concentrates and isolates. **Journal of Food Science**, v. 41, n. 6, p. 1349-1376, 1976.

THASSITOU, P. K.; ARVANITOYANNIS, I. S. Bioremediation: a novel approach to food waste management. **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, p.185-196, 2001.

TRAN, C. T.; MITCHELL, D. A. Pineapple waste – a novel substrate for citric acid production by solid-state fermentation. **Biotechnology Letters**, v. 17, n. 10, p.1107-1110, 1995.

UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Utilização de resíduos de processamento de agroindústrias para a produção de aromas frutais. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 5., 2003. Campinas. **Resumos...** Campinas: Unicamp, 2003. 1 CD-ROM.

VILHENA, M. R. **Ciência, tecnologia e desenvolvimento na economia da castanha-do-Brasil**. 2004. 159f. Dissertação (Mestrado em Política Científica e Tecnológica) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas, SP, 2004.

NIEDZIELSKA, G.; CARUK, K.; PASTERNAK, K. Trace elements in neoplasm tissues of the larynx. **Otolaryngologist**. v. 54, Suppl. 31, p. 200-202. 2000.

WAITZBERG, D. L. **Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica**. 3. ed. Atheneu, vol.1. São Paulo. 2000.

WHITE, J. A.; HART, R. J.; KRY, J. C. An evaluation of the waters Pico-Tag system for the amino acid analysis of food materials. **Journal Automatic Chemical**, v. 8, n. 4, p. 170-177, 1986.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n.4, p. 761-771, out.-dez. 2007.

YU, J.; AHM EDNA, M.; GOKTEPE, I. Peanut protein concentrate: production and functional properties as affected by processing. **Food chemistry**, v.103, p. 121- 129, 2007.