UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO FINAL

1. Identificação do Projeto

Título do Projeto PIBIC/PAIC

Avaliação da estabilidade oxidativa e da possível influência da sazonalidade na qualidade do óleo de inajá.

Orientadora

Margarida Carmo de Souza

Aluno

Fagnaldo Braga Pontes

2. Informações de Acesso ao Documento

2.1 Este documento é confidencial?

☒

SIM

☐

NÃO

2.2 Este trabalho ocasionará registro de patente?

☐

SIM

☒

NÃO

2.3 Este trabalho pode ser liberado para reprodução?

☐

SIM

☒

NÃO

2.4 Em caso de liberação parcial, quais dados podem ser liberados? Especifique.

3 Introdução

O conjunto de substâncias químicas, que não são caracterizadas por um grupo funcional comum, diferentemente das demais classes de compostos orgânicos, mas pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e insolubilidade em água, é denominado de lipídeos, os quais estão presentes nas estruturas biológicas, sendo consideradas como biomoléculas (JORGE, 2009). Esse grupo de moléculas pode ser classificado como óleos, quando possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica, sendo líquidos; ou gorduras, quando

sólidos devido a sua constituição em ácidos graxos saturados à mesma temperatura, 20°C (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011; JORGE, 2009;).

Os óleos vegetais constituem-se 98 a 99% por ésteres formados a partir de ácidos graxos de cadeia longa e glicerol conhecidos como triglicerídeos, como exemplifica a **Figura 1**, sendo boa parte desses ácidos graxos, na maioria dos óleos vegetais, poli-insaturados, já compostos minoritários presentes, os quais representam 1 a 2%, encontram-se os fosfolipídios, cerídeos, clorofila, constituintes insaponificáveis e os produtos de alteração (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011; JORGE, 2009; SUAREZ et al, 2007).

Figura 1 Estrutura típica de um triglicerídeo

FONTE: Lima, 2014.

Os óleos e gorduras são necessários para muitas funções do corpo humano, tais como: reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos, armazenamento de memória e síntese de hormônios, pois são precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos. Além de prover ácidos graxos essenciais, são veículos para as vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides e esteróis. Entretanto, funções tecnológicas também lhe são atribuídas, como emulsificantes, materiais poliméricos, lubrificantes, revestimentos, adesivos estruturais, texturizantes, aromatizantes, umectantes, sendo bons transmissores de calor, facilitam o processo de refrigeração (especialmente no caso de sorvetes e alimentos congelados em geral) e na fritura, transmitindo rapidamente calor para o alimento que imediatamente forma uma película que impede a saída de toda a umidade do seu interior, contribuindo para o paladar e textura dos alimentos, além de serem fontes para produção de biodiesel, principalmente pela sua presença em espécies de plantas oleaginosas (BORSATO *et al*, 2012; JORGE, 2009; SUAREZ *et al*, 2007).

Os óleos vegetais podem ser extraídos de espécies de plantas oleaginosas, muitas podem ser encontradas em toda bacia amazônica em grande variedade de espécies. Segundo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

Pesce (2009) a classificação das plantas mais importantes que produzem sementes oleaginosas, seja pela quantidade de produção, como pelo valor comercial dos óleos que produzem, são aquelas produzidas pelas palmeiras, muito numerosas e de diversas variedades, dentre essas, pode-se citar o inajá.

O inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude), pertencente à família *Arecaceae* (*Palmae*), é uma palmeira que pode atingir até 14 metros de altura, na qual vegeta de preferência nos terrenos secos e arenosos, crescendo espontaneamente nos roçados abandonados e se encontra em toda a extensão do Amazonas e afluentes, no Maranhão, Mato Grosso, Ceará, Guianas, etc. (PESCE, 2009). A ocorrência de frutos do inajazeiro, na região amazônica oriental se concentra entre os meses de janeiro e março, com a floração de outubro a novembro. Já na Amazônia ocidental a floração ocorre em meados de julho e frutifica no começo de novembro. Sua rápida regeneração após derrubada e queima da vegetação é devido ao fato de seu meristema apical se localizar bem abaixo do solo, permitindo uma disseminação por todos os tipos de cobertura florística e os mais variados tipos de solo. A densidade de inajazeiros pode variar de 16 a mais de 100 indivíduos por hectare, principalmente em áreas abertas. Normalmente, uma palmeira produz de 5 a 6 cachos por ano, cada um deles dando entre 800 a 1.000 frutos (SHANLEY *et al*, 2010).

Os frutos de inajá são cônicos, sendo duros de quebrar, de cor pardo-amarela com três a quatro centímetros de comprimento e dois centímetros de diâmetro; abrigam sementes que contem de uma a três amêndoas (PESCE, 2009). O óleo de inajá pode ser extraído tanto da polpa do fruto quanto de suas amêndoas (RODRIGUES *et al*, 2010; PESCE, 2009).

As propriedades físicas e químicas de um óleo estão diretamente relacionadas com a sua composição em ácidos graxos, grau de insaturação, posição destes na molécula de glicerol e com o seu tamanho da cadeia carbônica (THODE FILHO *et al*, 2014). Não foram encontrados trabalhos que descrevem a composição de ácidos graxos do óleo de inajá extraído de suas amêndoas com as palavras chaves inajá, amêndoas de inajá e composição do óleo de inajá, até este momento. Mas em seu estudo Rodrigues *et al* (2010) descreveu a composição de diferentes óleos extraídos das polpas de frutas oleaginosas da Amazônia na qual também está presente o óleo de inajá, como mostra o **Quadro 1**.

O **Quadro 1** revela que o óleo de inajá é composto de 61,6 % de ácidos graxos saturados e 38,1% de ácidos graxos insaturados, no entanto dentre a porcentagem de ácidos graxos insaturados o ácido oleico (18:1), que contém apenas uma insaturação, representa 84,9 %. Comparando com as outras oleaginosas estudadas por Rodrigues *et al* (2010) o óleo de

inajá é o que menos apresentou ácido graxos insaturados na composição no conteúdo oleoquímico.

		Buriti	Tucuma	Patawa	Inaja	Mari
12:0		0.10	ND	ND	3.70	ND
14:0		0.10	0.10	0.10	7.60	ND
15:0		ND	ND	0.30	ND	ND
16:0		18.75	24.60	13.30	20.10	20.80
16:1		0.25	0.10	0.70	0.10	0.30
17:0		0.05	0.10	0.10	ND	0.10
18:0		1.35	3.00	4.10	3.50	6.40
18:1		75.50	65.10	76.70	52.40	67.60
18:2		2.15	2.60	3.90	8.90	3.40
18:3		0.10	0.20	0.10	0.20	0.10
20:0		1.65	4.10	0.60	3.20	1.10
22:0		ND	0.10	ND	ND	ND

Quadro 1 Composição de ácido graxo (total %) de óleos das polpas de buruti, tucumã, patawa, inajá e mari. ND = não detectado.

FONTE: Rodriques *et al*, 2010.

O óleo de inajá está sujeito a rancificação oxidativa ocasionando na perda de sua qualidade com o tempo, em que as reações de oxidação envolvidas não ocorrem, normalmente, com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável, mas com os compostos insaturados presentes (BORSATO *et al*, 2010; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Analisar a oxidação lipídica do óleo de inajá é fundamental para determinar o tempo em que essa matéria-prima mantém sua qualidade aceitável pela legislação vigente, sob determinadas condições de armazenamento, conhecida como vida-de-prateleira (LOPES *et al*, 2005). A rancidez do óleo pode ocorrer, basicamente, por via a hidrolítica e a oxidativa (LOPES *et al*, 2005).

Na presença de água o triglicerídeo pode ser sujeito à reação de hidrólise, catalisada por enzimas (*lipases*) ou por agentes químicos como ácidos e bases, na qual as ligações éster são quebradas formando ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol, esta reação esta representa na **Figura 2** (COULTE, 2004; JORGE, 2009). Então a acidez livre é proveniente da hidrólise parcial dos triacilgliceróis, estando intimamente relacionada com a natureza e a qualidade do óleo (FERREIRA *et al*, 2006).

Figura 2 Reação de hidrólise formando ácidos graxos livres.

FONTE: JORGE, 2009

As reações de oxidação dos lipídios têm diversas origens, a principal é a ação direta do oxigênio atmosférico sobre as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, é a autooxidação, com a consequente formação de peróxidos e hidroperóxidos que são os produtos primários sensorialmente inertes (COULTATE, 2004; JORGE, 2009).

A autooxidação ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação, conforme a **Figura 3** (COULTATE, 2004). Na **Figura 3** a reação começa com a formação de radicais necessitando de uma elevada energia para ocorrer, segundo Jorge (2009) acontece na presença de catalisadores, tais como luz visível, radiação ultravioleta, metais (cobre, ferro, níquel, cobalto e manganês) ou metaloproteínas (grupo heme). O primeiro radical livre que inicia a sequência de auto-oxidação não se encontra devidamente quanto a sua origem, sendo a explicação mais aceita é a referente a uma forma de oxigênio com alta energia, de vida curta e extremamente reativo, conhecido como singlete $^1\text{O}_2$ forma excitada do oxigênio tripleto $^3\text{O}_2$ (estado fundamental) (COULTATE, 2004; JORGE, 2009).

Segundo Jorge (2009) para que a oxidação lipídica se desenvolva é necessário um período prévio para que se atinja uma determinada concentração de radicais livres. Este período de iniciação, denominado período de indução, é lento e produz compostos inodoros, e apresenta baixa concentração de hidroperóxidos (JORGE, 2009).

Iniciação

Propagação

Terminação

Figura 3 Mecanismo de oxidação lipídica.

FONTE: Jorge, 2009

Na fase de propagação, o oxigênio atmosférico reage com os radicais livres gerando radicais peróxi ($\text{ROO}^\bullet$) que reagem com outros AG saturados formando hidroperóxidos, na fase de terminação há reação de todos os compostos contendo radicais livres para formarem compostos estáveis, terminado a cadeia.

A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações formando dienos conjugados (JORGE, 2009; SILVA *et al*, 1999). Esses compostos formados apresentam espectro com uma absorção intensa na região de 217 a 245 nm, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo sua posição no espectro independente da natureza do solvente (PAVIA *et al*, 2013).

Quanto maior o número de moléculas com dienos conjugados maior será a absorção no comprimento de onda característico, tal comportamento é descrito segundo a lei de Lambert-Beer como resultado da relação da absorção de energia com a concentração das moléculas absorvedoras e ao caminho onde ocorre a absorção, apresentada na **Equação 1** (PAVIA *et al*, 2010; SKOOG *et al*, 2006).

$$A = \varepsilon bc \quad (1)$$

em que A é absorbância; ε é absortividade molar; b é concentração do meio e c o caminho óptico.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

E visto que a colheita de frutos de inajá é sazonal, com época determinada pelo clima da região produtora, toda a matéria-prima a ser trabalhada no ano deve ser recebida e armazenada, o que torna ainda mais relevante o estudo de sua estabilidade oxidativa. Porém bases temporais de colheita podem influenciar na qualidade do óleo extraído que posteriormente será utilizado para diversos fins (GOBBO NETO; LOPES, 2007; JORGE, 2009).

A época em que um material vegetal é coletado é um fator que pode influenciar a composição química da amostra, visto que a quantidade dos constituintes não é constante durante o ano, apesar de sua característica química ser definida geneticamente (GOBBO-NETO; LOPES, 2007). Existem estudos que relacionam a sazonalidade com a qualidade e rendimento de óleos vegetais, como no óleo essencial de *H. marrubioides* que apresentou aumento significativo no rendimento do óleo extraído ao longo de diferentes períodos de colheitas (BOTREL *et al*, 2010). Já Blank *et al* (2007), estudando diferentes horários e épocas de colheita em folhas de citronela de java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt), concluíram que a época seca reduziu o conteúdo de limoneno, citronelol, geraniol, e farnesol e aumentou o conteúdo de citronelal e o neral. Para esta espécie, a sazonalidade afetou significativamente a qualidade do seu óleo.

4 Justificativa

Segundo Suarez et al. (2007) a atualmente existe a preocupação entre buscar por fontes de energia e o seu impacto ambiental, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social. Nesse contexto os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros (SUAREZ et al, 2007)

Pelas suas diferentes funcionalidades presentes em sua estrutura química as propriedades físicas e químicas, desta matéria-prima, como a estabilidade térmica e oxidativa, dependem dos tipos e proporções dos ácidos graxos que os constituem, bem como do modo em que se distribuem na molécula de glicerol podem afetar sua vida de prateleira (JORGE, 2009; SUAREZ et al. 2007).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

A época em que um material vegetal é coletado é um fator que pode influenciar a composição química da amostra, visto que a quantidade dos constituintes não é constante durante o ano, apesar de sua característica química ser definida geneticamente (GOBBO-NETO e LOPES, 2007; VIDO, 2009).

Diante da importância de estudar óleos provenientes de frutos da Amazônia pode ser de grande relevância avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de inajá e a possível relação entre sazonalidade do fruto coletado e qualidade do óleo extraído medida através do seu estado de oxidativo, na busca em caracterizá-lo para sua possível utilização na indústria e no comércio.

5 Objetivos

5.1. Objetivo geral

- Verificar a estabilidade oxidativa do óleo de inajá e a possível relação entre a sazonalidade dos frutos de inajá e a qualidade do seu óleo (estado de oxidativo).

5.2. Objetivos específicos

- Extrair o óleo de inajá por prensa;
- Analisar os parâmetros físico-químicos (índice de acidez, peróxido, e saponificação) do óleo extraído;
- Armazenar o óleo de inajá e fazer análises mensais (parâmetros físico-químicos);
- Avaliar os processos oxidativos através da espectrofotometria de varredura na faixa do espectro ultravioleta;
- Avaliar as alterações ocorridas nos parâmetros físico-químicos do óleo durante o período de análise;
- Avaliar a influência da sazonalidade nas características físico-químicas do óleo.

6 Metodologia

6.1. Amostragem

Três cachos de inajá foram colhidos no município de Itacoatiara-AM no bairro Jardim Florestal de uma única palmeira, quando os frutos se encontravam no estágio de maturação, nos meses de setembro de 2015 (Set/2015), dezembro de 2015 (Dez/2015) e maio 2016 (Maio/2016), de cada um foi efetuado o descascamento do fruto, sem seleção prévia, e quebrada manualmente das sementes de inajá. Em seguida foram retiradas as amêndoas que passaram por um processo de secagem à 60 °C por 48h em estufa, até que se obtivesse massa constante.

6.2. Extração do óleo bruto

Após secagem, foi realizada, em triplicata, a extração do óleo de inajá, ainda quente (± 50 °C), utilizando uma prensa hidráulica (P300-30ST, BOVENAU, Rio do Sul, Brasil). O cálculo do rendimento prático do óleo bruto obtido foi feito utilizando as médias das medidas das massas das amêndoas e do óleo extraído, fazendo uso da **Equação 2**,

$$R_{\%} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

onde m_1 é massa do óleo extraído e m_0 é a massa das amêndoas.

6.3. Método para o acompanhamento da estabilidade oxidativa do óleo

O óleo extraído das amostras em Dez/2015 foi estocado em frasco âmbar ao abrigo da luz para serem passarem por análises mensais de parâmetros físico-químicos de índice de acidez, saponificação e peróxido seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008) durante o período de oito meses (Dezembro de 2015 a Julho de 2016). Além desses parâmetros, foi utilizada a espectrofotometria de varredura na faixa do espectro ultravioleta.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

6.3.1 Espectrofotometria de varredura na faixa do espectro ultravioleta

A escolha do solvente a ser usado na espectrofotometria no ultravioleta é muito importante. Em geral, solventes que não contêm sistemas conjugados são os mais utilizados. O solvente a ser definido deve solubilizar a amostra cujo espectro está sendo determinado e seu efeito na estrutura fina de uma banda absorção também pode ser avaliado (Pavia et al., 2013). Neste estudo foram verificados os solventes: n-hexano, ciclohexano e álcool isopropílico. Após a escolha do solvente, foi feito o acompanhamento oxidativo do óleo de inajá em análises mensais. Os espectros de absorção foram analisados na faixa de 200 a 400 nm em diluições 1:1000 (v/v), utilizando espectrofotômetro LGS-53- BEL photonics utilizando cubeta de quartzo.

6.4 Método para o estudo da influência da sazonalidade no óleo de inajá

Foi feita a comparação dos parâmetros físico-químicos de índice de acidez, saponificação e peróxido do óleo extraído nas três coletas realizadas, seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (Lutz, 2008).

6.5. Análise estatística dos resultados

Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, e os valores obtidos foram avaliados empregando Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 95% de significância estatística segundo o teste F.

7 Resultados e Discussão

7.1 Estudo do acompanhamento oxidativo do óleo de inajá

7.1.1 Análise do acompanhamento do Índice de Acidez

Os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais as quais os compõe de 98 a 99% (JORGE, 2009) estão sujeitas a reação de hidrólise com liberação de ácido graxo livre, aumento a acidez livre do meio como visto na **Figura 2** na **seção 3**. Este índice revela o estado de conservação do óleo, visto que a decomposição dos triglicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, logo a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (LUTZ, 2008; THODED FILHO *et al*, 2014). Também está relacionado com a qualidade de armazenamento, eficiência do método de extração e nas enzimas presentes capazes de catalisar a hidrólise dos triaglicerídeos (GUTKOSKI; EL-DASH, 1999).

O índice de Acidez (IA) inicial do óleo estudado foi de 1,99 mg.KOH.g⁻¹ e ao final de oito meses alcançou o valor de 6,27 mg.KOH.g⁻¹, ou seja, um amento de 4,28 mg.KOH.g⁻¹. Através do estudo estatístico (**seção 6.5**) as médias dos IA obtidos durante os meses de estocagem apresentaram diferenças estatísticas para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de F calculado, ($F_c = 3193,38$), é menor que o valor de F tabelado, F_T , para uma probabilidade de 5% ($F_T = 2,66$; $P = 0,05$). A evolução do IA do óleo de inajá estocado pode ser visualizada através do gráfico IA *versus* tempo de estocagem presente na **Figura 4**.

Como pode ser observado na **Figura 4** o IA do óleo apresentou acréscimos maiores no valor do IA até o mês 5 de análise, logo as reações de hidrólises (**Figura 2**, **seção 3**) devido a elevada acidez inicial e a presença de água aumentaram a presença de ácido graxo livre (AGL), porém do mês 6 até 8 estas reações aparentemente foram menos intensa ocasionando menor formação de AGL.

Figura 4. Evolução do IA durante oito meses de análises do óleo de inajá estocado.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

Segundo a legislação brasileira (ANVISA – Resolução RDC Nº 270, de 22 de setembro de 2005), para óleos extraídos a frio, o nível máximo de acidez permitido para consumo humano é de 4 mg.KOH.g-1. Logo o óleo de inajá esteve dentro dos parâmetros aceitáveis até o terceiro mês de estocagem. No entanto, através de um processo de tratamento convencional (degomagem ou esterificação) pode-se reduzir o IA inicial, o que possivelmente possibilitaria um maior tempo de estocagem, visto que a acidez esteve próximo do limite de 4 mg.KOH.g-1 no quarto mês e ficou com um valor de 2,27 mg.KOH.g-1 acima do limite com oito meses de estocagem.

Segundo Gerpen e colaboradores (2004), o óleo tende a perder desempenho na reação de transesterificação com catalisadores básicos quando o IA é superior a 2mg.KOH.g-1. Portanto, para ser utilizado na produção de biodiesel via transesterificação, o óleo bruto precisaria passar também por processo de refino desde o primeiro mês.

7.1.2 Análise do acompanhamento do Índice de Peróxido

O índice de peróxido (IP) revela a formação de compostos presente no estágio inicial de oxidação do óleo, basicamente peróxidos e hidropéroxidos, onde durante o tempo de estocagem o O₂ (singleto) é o iniciador de reações radicalares que resultam na degradação de ácidos graxos insaturados (COULTATE, 2004; JORGE, 2009). Apesar de ter sido mantido em um recipiente fechado, para a realização dos testes o óleo foi exposto ao oxigênio atmosférico.

A composição do óleo de inajá é formada em sua maioria por ácido oleico (apenas uma instauração) e ácidos graxos saturados (Rodrigues *et al*, 2010), e como mencionado na **seção 3** a reação de formação de peróxidos e hidroperóxidos acontecem através das ligações duplas C-C.

Na **Figura 5**, pode-se observar o aumento do índice de peróxido do óleo estocado durante 8 meses, através do gráfico IP *versus* tempo de estocagem. O IP inicial foi de 1,078 meq.Kg⁻¹ e no final alcançou o valor de 1,982 meq.Kg⁻¹ um aumento de 0,904 meq.Kg⁻¹, estando bem abaixo do limite máximo de 15 meq kg⁻¹ para óleos prensados a frio estabelecido pela ANVISA para fins alimentícios, resolução nº 270 de 22/09/2005. Através do estudo estatístico as médias dos IP obtidos durante os meses de estocagem apresentaram diferenças significativas para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de Fc = 116,76 é maior que o valor de FT (FT = 2,66; P = 0,05).

Figura 5 Evolução do IP durante oito meses de análises do óleo estocado.

Pela **Figura 5** observa-se que o aumento do IP segue por pequenos incrementos até o mês 6 de análise, a partir desse mês há uma variação no índice. Este resultado pode ser explicado devido a existência de um período de tempo para seja iniciado o processo oxidativo avançado do óleo, nele ocorre a formação de radicais livres (JORGE, 2009). Isso pode ser reforçado devido aos principais ácidos graxos insaturados presentes na composição do óleo de inajá serem o oleico (corresponde a 84,9 % dos ácidos graxos insaturados totais) e o linoleico (corresponde a 14,4 % dos ácidos graxos insaturados totais). Além disso, o ácido oleico reage 10 vezes mais lentamente que o ácido linoleico (COULATE, 2004; RODRIGUES *et al*, 2010). Diante do exposto, o óleo de inajá apresentou boa estabilidade oxidativa perante a formação de compostos como peróxidos e hidroperóxidos durante todo o período de estocagem estudado.

7.1.3 Análise do acompanhamento do Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra (LUTZ, 2008). Durante os oito meses de estocagem ocorreram oscilações do seu valor como mostra o gráfico da **Figura 6**, porém uma análise

estatística entre as variações mensais dos IS mostrou que não há diferença estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%, visto que o valor de $F_c = 1,51$ valor de F_T ($F_T = 2,66$; $p = 0,05$). A partir do resultado estatístico, pode-se sugerir que não houve alterações do óleo durante o período de estocagem, já que o IS também é relativamente sensível a possíveis adulterações no material lipídico (LUTZ, 2008).

Os altos valores dos IS mostraram a presença de uma grande quantidade triacilgliceróis de baixo peso molecular (JORGE, 2009), superiores a outros estudos (CALVANTE, 2010; LIMA, 2007; RODRIGUES *et al*, 2010).

Figura 6 Evolução dos IS durante oito meses de análises do óleo estocado.

7.1.4 Análise da varredura na faixa do espectro ultravioleta

A princípio para o acompanhamento mensal através da varredura na faixa do espectro ultravioleta (200 a 400 nm) do óleo de inajá foram realizados testes, conforme o método descrito na **seção 6.2**. Nos três solventes utilizados o óleo de inajá foi solúvel e não apresentou, aparentemente, turbidez.

Após observar os espectros do óleo de inajá obtidos, nos solventes estudados, não foi verificada nenhuma banda de absorção, então como critério de escolha do solvente definiu-se o álcool isopropílico, pois apresentou menor ruído nos espectros obtidos (**Figura 7**), pela sua

polaridade poderá apresentar uma banda de absorção mais definida e pelo seu comprimento de onda mínima estar fora da faixa de estudo para dienos conjugados (PAVIA *et al.*, 2013).

Durante os seis primeiros meses de estocagem as leituras dos espectros também não apresentaram banda de absorção, este fato pode estar relacionado com o limite de detecção (LD) do método que varia entre 10^{-4} a 10^{-7} mol.L⁻¹ (SKOOG *et al.*, 2006).

Figura 7 Espectros de absorção UV do óleo de inajá em: (A) álcool isopropílico, (B) n-hexano e (C) ciclohexano em diluição 1:1000 (v/v).

Não há certeza sobre a formação de compostos com dienos conjugados que seja excitado pela radiação ultravioleta gerando a banda de absorção, visto que as análises do IP mostraram que há formação de peróxidos e hidroperóxidos (**seção 5.3**), e esses hidroperóxidos podem dar origem a dienos conjugados (COULATE, 2004).

O óleo de inajá passou, possivelmente, por um período na qual a formação de compostos de oxidação com dienos conjugados (**seção 3**) não foi suficiente para a leitura no espectrofotômetro utilizado (1o ao 6o mês de análise), essa hipótese pode ser corroborada quando se compara os valores dos níveis de peróxido, **seção 7.1.2**, e observa-se que ocorreu uma maior alteração no sétimo mês.

A partir do sétimo mês de análise verificou-se o surgimento de uma banda de absorção intensa em 220 nm relativo à formação de dienos conjugados, conforme a **Figura 8** (PAVIA, 2010). Como pode ser observado na **Figura 8** houve um pequeno aumento da

absorção no mês 8, o que mostra que a concentração de dienos conjugados possivelmente aumentou em relação ao mês 7, pois o aumento da concentração resulta no aumento da absorção (Lei de Beer, **Equação 1**).

Figura 8 Espectros de absorção UV do óleo de inajá nos meses 7 e 8 de análise em álcool isopropílico em diluição 1:1000 (v/v).

7.2 Análise da influência da sazonalidade no estado oxidativo do óleo de inajá.

Foi efetuado um total de três coletas durante o período de vigência do projeto de uma única palmeira e analisada conforme o método descrito na **seção 6.4**, na tentativa de se fazer uma análise da relação entre a sazonalidade e o estado oxidativo do óleo extraído.

A quantidade de óleo extraído é fundamental para que sua utilização seja viável a nível industrial, e uma grande variação de teores de óleos vegetais presente em uma oleaginosa durante um ano pode inviabilizar seu aproveitamento em diversas indústrias como de biocombustíveis, alimentícias (JORGE, 2009; GERPEN *et al*, 2004). As extrações dos óleos por prensa hidráulica apresentaram rendimentos médios em massa, durante os meses de coletas estudados, setembro e dezembro de 2015 e maio de 2016, de 42,29 % $\pm$ 0,22, 42,22 %

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

$\pm 0,44$ e $42,90 \% \pm 0,81$, respectivamente, calculado conforme a **Equação 2**. Não houve diferenças estatisticamente significativas para um nível de confiança de 95% em relação aos rendimentos dos óleos extraídos sob influência da sazonalidade, visto que o valor de $F_c = 1,21$ é menor que o valor de F_T ($F_T = 5,14$; $P = 0,05$).

Os rendimentos obtidos nesse trabalho foram superiores ao encontrado por Ferreira et al. (2006) que extraiu 36% para o fruto do inajá utilizando prensagem a frio, similar ao de Rodriguez (2010) que extraiu 35.52% da polpa do fruto. Porém, apenas bons rendimentos não bastam para que este tipo de matéria-prima seja qualificado para fins econômicos, sendo sua qualidade um fator determinante para ser empregada na indústria. Nesse estudo buscou-se avaliar o estado oxidativo do óleo de inajá extraído em diferentes meses no intuito de verificar alguma variação da qualidade medida através dos índices de acidez, peróxido e saponificação (**Tabela 1**).

Estatisticamente verificou-se que há diferença significativa entre os IA nas diferentes épocas do óleo extraído, pois o valor de $F_c = 750,24$ é maior que o valor de F_T ($F_T = 5,14$; $P = 0,05$). Isto implica que período de coleta pode influenciar nas características físico-químicas do óleo.

Índice medido	Set/2015	Dez/2015	Maio/2016
IA (mg.KOH.g ⁻¹)	3,348 $\pm$ 0,403	1,990 $\pm$ 0,02	2,135 $\pm$ 0,026
IP (meq.Kg ⁻¹)	0,627 $\pm$ 0,0577	1,078 $\pm$ 0,0554	0,840 $\pm$ 0,0643
IS (mg.KOH.g ⁻¹)	244,72 $\pm$ 0,197	253,68 $\pm$ 1,07	256,23 $\pm$ 1,76

Tabela 1 – Dados obtidos durante os meses de coleta.

FONTE: Autor, 2016.

Os níveis de peróxido analisados também apresentaram diferenças estatísticas entre as épocas de colheita para um nível de confiança de 95% ($F_c = 44,73 > F_T = 5,14$; $P = 0,05$), mostrando que há influência entre a sazonalidade e a presença de peróxidos e hidroperóxidos no óleo extraído.

Para os IS obtidos nas diferentes épocas de colheita, também ocorreu variação estatística significativa para um nível de confiança de 95% ($F_c = 77,04 > F_T = 5,14$; $P = 0,05$),

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

indicando que há influência entre a sazonalidade e a presença de ácidos graxos de baixo peso molecular (JORGE, 2009).

Como pode ser observado não houve diferença significativa em termos de rendimentos através da sazonalidade, no entanto os parâmetros físico-químicos analisados revelaram que há diferenças estatísticas significativas nos IA, IP e IS sob influência dos meses de coletas, logo existe influência na época de colheita de frutos de inajá com o estado oxidativo dos óleos de suas amêndoas. Observando a **Tabela 1**, o mês de dezembro de 2016 foi o que melhor esteve dentro dos limites estabelecidos pra fins alimentícios e combustíveis.

8 Referências

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO Nº 270, de 22/09/2005-D.O.U.-Diário Oficial da União-23/09/2005.(<http://portal.anvisa.gov.br>). Acessado em 15/01/16.

BLANK, A. F; COSTA, A. G.; CAVALCANTE, S.C.H. [et al.]. 2007. Influence of season, harvest time and drying on Java citronella (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) volatile oil. **Revista Brasileira de Farmacologia**, 17(4): 557564.

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL'ANTONIA, L. H. [et al.]. 2012. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Quim. Nova**, Vol. 35 (4), 733-737.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A.G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. Tradução Jeverson frazzon.. (et al.), 3ª ed., Porto Alegre : Artmed, 2004, 368 p.

FERREIRA, E. DE S.; LUCIEN, V.G.; SILVEIRA, C. DA S. 2006. **Caracterização física do fruto, análise físico-química do óleo extraído do mesocarpo do tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) e inajá (*Maximiliana regia* Aubl.)**. In: Congresso brasileiro de 25 plantas

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2., Varginha. Anais... Lavras: UFLA, 2006. p.497-500.

GERPEN, J. V. *et al.* **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory, 2004, 110 p.

GOBBO-NETO, L ; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores que influencia no conteúdo de metabólitos secundários. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, 2007.

GUTKOSKI, L. C.; EL-DASH, A. Efeito do cozimento por extrusão na estabilidade oxidativa de moagem de aveia. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.34, n.1, p.119-127, 1999.

Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4^a ed. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020p.

JORGE, N. 2009. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, São Paulo, 2009, 165p.

LIMA, J. R. **Estudo em tempo real da absorção UV-VIS e fluorescência dos fluróforos presentes em óleo vegetal e biodiesel de soja em função da temperatura e do processo de transesterificação**. Dissertação (mestrado em Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014, 74 p.

LOPES, A. S. *et al.* Estabilidade da polpa de pitanga sob congelamento. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.25, nº 3, p. 553-559, 2005.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Revisão técnica Paulo Sérgio Santos; (tradução Pedro Barros). São Paulo: Cengage Learnig, 2013, 692p.

Pesce, C. 2009. **Oleaginosas da Amazônia**. 2^a ed. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém 2009, 335 p.

RODRIGUES, A. M; DARNET, S.; DA SILVA, L. H. M. Fatty Acid Profiles and Tocopherol Contents of Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patawa (*Oenocarpus bataua*), Tucuma (*Astrocaryum vulgare*), Mari (*Poraqueiba paraensis*) and Inaja (*Maximiliana maripa*) Fruits. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.. 21, No. 10, p. 2000-2004, 2010.

SHANLEY, P.; SERRA M.; MEDINA, G. (Ed.) **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: Cifor: Embrapa Amazônia Oriental: Imazon, 2010. 304 p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

SILVA, F. A. M. BORGES, M. F. M. FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22. nº 1, p. 94-103, 1999.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLF, C. R. 2007. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30 (3): 667-676.

Thode Filho, S.; Cabral, G. B.; Maranhão, F. S. [et al.]. 2014. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **REGET**, Vol. 18, Ed. Especial, p. 07-13.

9 Cronograma de Atividades

Nº	Descrição	Ago 201 5	Set	Out	Nov	Dez	Ja n 201 6	Fev	Ma r	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Levantamento Bibliográfico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	Aquisição dos frutos		X			X					X		
3	Separação das amêndoas das sementes		X			X					X		
4	Secagem das amêndoas		X	X		X					X		
5	Extração do óleo bruto			X		X						X	
6	Avaliação do estado oxidativo da amostra através de alguns parâmetros físico-químicos					X	X	X	X	X	X	X	X
7	Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade)											X	X

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIBIC/PAIC 2015-2016

	obrigatória)												
8	Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)												X