

ANA LUÍSA SARAIVA SOUZA

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE BARU
UTILIZANDO ETANOL E ISOPROPANOL COMO SOLVENTES ALTERNATIVOS
AO HEXANO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S729e
2019 Souza, Ana Luísa Saraiva, 1993-
Extração e caracterização do óleo da amêndoa de baru
utilizando etanol e isopropanol como solventes alternativos ao
hexano / Ana Luísa Saraiva Souza. – Viçosa, MG, 2019.
xiii, 65 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Rita de Cássia Superbi de Sousa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 55-61.

1. Extração (Química). 2. *Diptery alata*. 3. Otimização matemática. 4. Cinética química. 5. Lipídios. 6. Ácidos graxos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

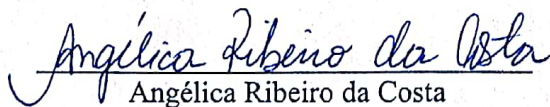
CDD 22. ed. 660.2842


ANA LUÍSA SARAIVA SOUZA


**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA AMÊNDOA DE BARU
UTILIZANDO ETANOL E ISOPROPANOL COMO SOLVENTES ALTERNATIVOS
AO HEXANO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2019.


Angélica Ribeiro da Costa


Antônio Jacinto Demuner


Rita de Cássia Superbi de Sousa
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ser minha luz e meu guia na minha caminhada até aqui.

Aos meus pais Manoelino e Clarice, por todo amor depositado a mim, por embarcarem comigo nos meus sonhos e por serem meu norte.

As minhas irmãs, Bruna e Maria Clara, pela amizade, companheirismo e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus amigos por tornarem os meus dias mais leves, e me lembrarem de que não estou só.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGENq), pela oportunidade dada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de estudo.

À Professora e amiga Rita Superbi pela orientação, ensinamentos e conversas ao longo desses dois anos.

À Professora Jane Sélia pela coorientação e por sempre estar a disposição para auxiliar no que fosse preciso.

Aos demais membros da banca examinadora, Angélica e Demuner, por serem parte fundamental para conclusão dessa etapa.

Às minhas queridas estagiárias, Júlia e Tielly, por toda ajuda no desenvolvimento desse trabalho, especialmente a Júlia que esteve comigo nos melhores e piores momentos, sendo muito mais que uma amiga.

Aos queridos Ana Flávia, Baião, Fernanda, Jordana e Mithyzi, pela amizade e por trazerem a minha vida e ao laboratório mais alegria.

À Tati, por ser minha dupla, pela amizade e por estar sempre na primeira fila torcendo por mim.

Ao Bruno, por toda a sua disposição em ajudar e simpatia de sempre.

As velhas amigas, NOVEMELAS e SIINTEGRA, obrigada por cada uma ser como é. Eu sou porque nós somos.

À República 101 (Alê, Alice, Carla, Jade, Mayra e Thainá), obrigada pela convivência, conversas e sorrisos que fizeram de nós uma família.

Ao Ébio, por estar sempre disponível para ajudar com grande prontidão e pelos desabafos ouvidos.

A todos que de um modo geral, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho e para minha formação acadêmica, muito obrigada!

BIOGRAFIA

ANA LUÍSA SARAIVA SOUZA, filha de Manoelino Ferreira de Souza e Clarice Saraiva Cordeiro, nasceu em Porteirinha, Estado de Minas Gerais, em 28 de março de 1993.

Em agosto de 2010 iniciou o Curso de Engenharia Química na Universidade Federal de São João del Rei, graduando-se em agosto de 2016.

Em março de 2017, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Extração, concluindo-o em fevereiro de 2019.

RESUMO

SOUZA, Ana Luísa Saraiva, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Extração e caracterização do óleo da amêndoa de baru utilizando etanol e isopropanol como solventes alternativos ao hexano.** Orientadora: Rita de Cássia Superbi de Souza. Coorientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

O Brasil apresenta diversos biomas que são conhecidos pela elevada biodiversidade e, dentre eles, destaca-se o Cerrado. O barueiro (*Dipteryx alata Vog.*), pertencente à família Fabaceae, é uma das espécies nativas de grande importância do Cerrado. Esta planta tem como fruto o baru, fonte de carboidratos, lipídios e minerais. A sua semente (amêndoa) possui um alto conteúdo de lipídios, proteínas e fatores de extrema relevância para prevenção de carência nutricional. Da amêndoa de baru é possível extrair um óleo com alto grau de insaturação, rico em ácido oleico e linoleico. O presente estudo teve como objetivo a extração do óleo da amêndoa de baru em extrator Soxhlet e por batelada agitada com os solventes hexano, etanol, isopropanol, e isopropanol:etanol (1:1) a fim de caracterizar os óleos obtidos e comparar o rendimento de extração para os diferentes solventes. A extração em Soxhlet empregando hexano, etanol, isopropanol e isopropanol:etanol forneceu rendimentos satisfatórios de 43 %, 37 %, 41 % e 42 % de óleo, respectivamente. A composição em ácidos graxos insaturados dos óleos extraídos pelos diferentes solventes foi predominante em relação ao teor de saturados, resultando em 83,7 %; 82,3b%; 84,1 %; 84,2 %, respectivamente. A caracterização do óleo da amêndoa de baru indicou um óleo de qualidade comercial e de alto valor agregado. Os resultados obtidos para os índices analíticos são similares aos encontrados na literatura e evidenciam a qualidade do óleo, porém observou-se um indicativo de baixa atividade antioxidante. A extração de lipídeos em reator batelada foi realizada com um delineamento composto central 2³ com os solventes hexano, etanol, isopropanol e isopropanol:etanol (1:1) em que os parâmetros razão sólido:solvente, temperatura e tempo foram otimizados. Os maiores valores de rendimento foram encontrados em menores razões sólido:solvente e elevadas temperaturas. As extrações com melhores rendimentos foram: etanol 29,12 %, isopropanol 39,66 % e mistura isopropanol:etanol 41,13 %, enquanto para o hexano foi de 36,59 %. Dessa forma, percebe-se que o emprego da mistura isopropanol:etanol (1:1) como solvente gerou um resultado satisfatório, sendo comparável ao hexano e, portanto, uma alternativa para sua substituição. Para tratamentos onde o parâmetro tempo foi significativo, o ajuste dos modelos cinéticos propostos aos dados cinéticos experimentais indicou que o processo de extração é descrito pelo modelo de segunda ordem, demonstrando que este ocorre

por um mecanismo de lavagem e difusão do óleo pela matriz. Assim, os solventes investigados se mostraram promissores para a substituição do hexano no processo de extração do óleo da amêndoa de baru.

ABSTRACT

SOUZA, Ana Luísa Saraiva, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Extraction and characterization of baru kernel oil using ethanol and isopropanol as alternative solvents to hexane.** Advisor: Rita de Cássia Superbi de Souza. Co-advisor: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Brazil has several biomes that are known for their great biodiversity and, amongst these, the Cerrado stands out. The barueiro (*Dipteryx alata Vog.*), belonging to the Fabaceae family, is one of the native species of great importance to the Cerrado. This plant has a fruit, the baru, source of carbohydrates, lipids, and minerals. Its seed (nut) has a high content of lipids, proteins, and factors of extreme importance for the prevention of nutritional deficiency. From the baru nut it is possible to extract an oil that has a high degree of unsaturation, rich in oleic and linoleic acid. The present study's objective was the extraction of the oil from the baru nut by the Soxhlet extractor and in stirred tank with the hexane, ethanol, isopropanol, and isopropanol:ethanol (1:1) solvents in order to characterize the oils obtained and compare the extraction yield for the different solvents. The Soxhlet extraction employing hexane, ethanol, isopropanol, and isopropanol:ethanol provided satisfactory yields of 43 %, 37 %, 41 %, and 42 % of oil, respectively. The content of unsaturated fatty acids from the oils extracted by the different solvents was predominant, in relation to the amount of saturated, resulting in 83,7 %; 82,3 %; 84,1 %; 84,2 %, respectively. The characterization of the baru nut oil proved it to be a quality oil, and of high aggregated value. The results obtained for the analytical indices were similar to those found in literature and evidenciate the quality of the oil, though an indicative of low antioxidant activity was observed. The lipid extraction in a stirred tank was performed with a central composite design 2^3 with the hexane, ethanol, isopropanol, and isopropanol:ethanol (1:1) solvents, in which the parameters ratio solid:solvent, temperature, and time were optimized. The highest yield values were found in smaller ratios solid:solvent and elevated temperatures. The extractions with the best yields were: ethanol 29,12 %, isopropanol 39,66 %, and the mixture isopropanol:ethanol 41,13 %, while hexane obtained 36,59 %. Hence, it is observed that the use of the isopropanol:ethanol mixture (1:1) as a solvent obtained a more satisfactory result, comparable to hexane, thus being able to substitute it. For treatments where the time parameter was significative, the adjustment of the kinetic models proposed to the kinetic experimental data indicated that the process of extraction is described by the second order model, demonstrating that this occurs through a washing and diffusion mechanism of the oil through the matrix. Therefore, the solvents

investigated have shown promise for the substitution of hexane in the process of extraction of the baru nut oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura do fruto do baru: Casca, polpa e amêndoa.	6
Figura 2 - Colheita dos frutos de baru maduros.	7
Figura 3 – Reatores em batelada para extração do óleo da amêndoa de baru empregando solventes (Antes e depois da extração).	27
Figura 4 – Sobrenadante (solvente + óleo) depois da evaporação do solvente para quantificação do óleo da amêndoa de baru.	27
Figura 5 - Óleos da amêndoa de baru extraídos por aparelho tipo soxhlet.	32
Figura 6 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com hexano em área x tempo (min).	36
Figura 7 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com etanol em área x tempo (min).	36
Figura 8 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com isopropanol em área x tempo (min).	37
Figura 9 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com isopropanol:etanol (1:1) em área x tempo (min).	37
Figura 10 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando hexano.	41
Figura 11- Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando isopropanol.	42
Figura 12 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando etanol.	43
Figura 13 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando isopropanol:etanol (1:1).	44
Figura 14 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o hexano como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 69 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 65 °C).	46
Figura 15 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o isopropanol como solvente em função: a) da variação da razão s:s e	

temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).	46
Figura 16 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o etanol como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).	46
Figura 17 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando a mistura isopropanol:etanol (1:1) como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).	47
Figura 18 - Curvas cinéticas de extração de óleo de amêndoa de baru empregando: (●) hexano e (○) isopropanol:etanol (1:1).	49
Figura 19 - Ajuste da curva cinética ao modelo de segunda ordem para extração de óleo da amêndoa de baru empregando: (●) hexano e (○) isopropanol:etanol (1:1).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal aproximada do valor calórico (g/100 g) e valor calórico total g de semente e da polpa de baru (<i>Dipteryx alata</i> Vog.).....	9
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) e em tocoferóis (mg/100 g) dos óleos das sementes de baru e de amendoim (valor teórico).....	9
Tabela 3 - Substâncias com propriedades antinutricionais da polpa e semente do baru.	10
Tabela 4 - Variáveis e níveis do delineamento composto central rotacional para o solvente hexano.....	26
Tabela 5 - Variáveis e níveis do delineamento composto central rotacional para os solventes etanol, isopropanol e mistura etanol:isopropanol (1:1).	26
Tabela 6 – Distribuição granulométrica para a torta da amêndoa de baru.	28
Tabela 7 - Composição centesimal da amêndoa de baru em estudo e comparação com demais composições da literatura. (g/100 g).....	29
Tabela 8 - Rendimentos médios das extrações do óleo da amêndoa de baru, após 5 horas.	31
Tabela 9 - Caracterização do óleo da amêndoa de baru obtido por diferentes solventes.	32
Tabela 10 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da amêndoa de baru.	38
Tabela 11 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da amêndoa de baru (valor teórico).	38
Tabela 12 - Rendimento em óleo extraído da amêndoa de baru com o solvente hexano com o delineamento composto central rotacional.	39
Tabela 13 - Rendimento em óleo extraído da amêndoa de baru com os solventes etanol e isopropanol com o delineamento composto central rotacional.	40
Tabela 14 – Coeficientes de regressão das equações quadráticas para os parâmetros do processo.	48
Tabela 15 – Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios cinéticos de extração do óleo da amêndoa de baru.....	49
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos do modelo de primeira ordem para extração do óleo da amêndoa de baru utilizando solvente.....	51
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos do modelo de segunda ordem para extração do óleo de amêndoa de baru utilizando solvente.....	51

Tabela 18 – Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente hexano.....	62
Tabela 19 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente isopropanol.	63
Tabela 20 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente etanol.	64
Tabela 21 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente isopropanol:etanol (1:1).....	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Cerrado.....	4
3.2. Baru.....	5
3.3. Óleo de baru.....	8
3.4. Processos de extração de óleos vegetais.....	11
3.4.1. Tipos de solventes no processo de extração de óleos.....	12
3.5. Estudo da cinética de extração de óleos por solvente.....	14
3.5.1. Modelos cinéticos.....	16
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4.1. Matéria-prima e reagentes.....	19
4.2. Preparo da torta da amêndoa de baru.....	20
4.3. Composição centesimal da amêndoa de baru.....	20
4.4. Extração do óleo da amêndoa de baru em extrator Soxhlet.....	20
4.5. Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de baru.....	21
4.5.1. Densidade relativa.....	21
4.5.2. Acidez.....	21
4.5.3. Índice de refração.....	22
4.5.4. Índice de iodo.....	22
4.5.5. Índice de saponificação.....	23
4.5.6. Índice de peróxido.....	23
4.6. Potencial antioxidante.....	24

4.7. Perfil de ácidos graxos	24
4.8. Extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada – Planejamento Experimental fatorial 2 ³	25
4.9. Ensaio cinético do processo de extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. Seleção da matéria prima	28
5.2. Composição centesimal da amêndoa de baru.....	29
5.3. Rendimento de extração do óleo de baru	31
5.4. Composição físico-química do óleo da amêndoa de baru.....	32
5.5. Perfil de ácidos graxos	36
5.6. Otimização da extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada...	39
5.6.1. Curvas cinéticas	49
5.6.2. Ajuste do modelo cinético de primeira e segunda ordem aos dados experimentais de extração do óleo da amêndoa de baru	50
6. CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE A	62

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta diversos biomas conhecidos pela elevada biodiversidade, com espécies nativas únicas, que vem sendo cada vez mais estudadas e investigadas, dentre eles, destaca-se o Cerrado (RIBEIRO & WALTER, 2008).

O barueiro (*Dipteryx alata vog.*) pertencente à família Fabaceae, é uma das espécies nativas de grande importância no Cerrado. Esta planta tem como fruto o baru, cuja polpa possui um sabor doce e envolve uma amêndoa comestível (CRUZ et al., 2011).

A amêndoa de baru torrada tem sido usada na dieta como ingrediente de pratos doces e salgados, além de integrar recentemente a gastronomia regional. O flavor das amêndoas de baru é similar ao amendoim, contudo um pouco mais suave ao paladar. Por essa razão, tem aumentado sua popularidade (FERNANDES et al., 2010).

O óleo da amêndoa de baru possui elevado grau de insaturação, sendo similar ao azeite de oliva e com potencial para ser utilizado para o preparo de alimentos. O óleo de baru possui composição de ácidos graxos, índices de saponificação e de iodo semelhantes ao óleo de amendoim. A sua fração lipídica tem, em abundância, os ácidos oleico e linoleico, sendo o teor deste último mais alto que nos óleos de amendoim, de coco, de azeite de oliva e de dendê (ALMEIDA, 1998; VALLILO et al., 1990; TOGASHI e SCARBIERI, 1994).

Apesar de, tradicionalmente, a extração do óleo de baru ser feita por prensa mecânica, por ser uma operação relativamente simples e barata, existem fatores que restringem seu uso como os subprodutos gerados, que ainda podem conter um considerável teor de lipídeos.

A literatura apresenta diferentes métodos de extração do óleo de baru, sendo os principais a prensagem a frio (BATISTA et al., 2012; MARQUES et al., 2015) e extração com solventes como éter de petróleo (OLIVEIRA et al., 2011; GUIMARÃES e KOBORI, 2016), éter etílico (OLIVEIRA et al., 2011), hexano (LIRA et al., 2014) e etanol (DRUMMOND et al., 2007). O emprego do método de extração por solventes se torna uma alternativa, a fim de se obter maior rendimento, minimizar as perdas no processo, torná-lo apto para o uso em alimentos e ser viável comercialmente.

O processo de extração de óleos vegetais é considerado, pelos órgãos de proteção ambiental, como um dos maiores responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa (FORNASARI, 2015; SAWADA, 2012, FREITAS et al., 2007).

O hexano é o solvente mais comumente utilizado como extrator por possuir alta estabilidade, ter uma estreita faixa de ebulição, ser imiscível com a água e resultar em um baixo teor residual nas tortas. Porém, alguns pontos negativos, como sua inflamabilidade, maior toxicidade, custo e potencial poluidor, justificam o estudo de alternativas ao seu uso (MORETTO e FETT, 1998). Por exemplo, etanol, isopropanol, propanol e butanol, a fim de substituir o hexano nas indústrias alimentícias (SAWADA et al., 2014).

O isopropanol é menos tóxico e menos inflamável que o hexano e tem se mostrado eficiente na extração de óleo de soja (BAKER E SULLIVAN, 1983; SETH et al., 2010), algodão (HARRIS E HAYWARD, 1950), e farelo de arroz (CAPELLINI, 2013).

O fato de o etanol ser obtido a partir da cana-de-açúcar, sendo, portanto proveniente de fontes renováveis, coloca o Brasil em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas (CARVALHO, 2001). A comparação das propriedades químicas permite verificar que os riscos operacionais oferecidos pelo etanol são menores do que aqueles oferecidos pelo hexano, pois apresenta maiores temperaturas de inflamabilidade e toxicidade mais baixa. O LD50 oral (Dose letal média) do etanol para ratos é de 6.200 mg/kg enquanto que do hexano é de 2.500 mg/kg (MERCK, 2006).

Fetzer et al., (2018) conduziram um trabalho de extração de óleo da amêndoa de baru utilizando CO₂ supercrítico (scCO₂). O rendimento de extração encontrado foi em torno de 6%, mostrando uma baixa eficiência para a recuperação de óleo de semente de baru. Os autores consideraram, então, o uso do etanol como co-solvente para melhorar a extração. Os novos resultados obtidos indicaram rendimentos de aproximadamente 15% (FETZER et al., 2018).

Considerando todos os aspectos abordados acima, o presente trabalho teve como objetivo otimizar a extração por solventes do óleo da amêndoa de baru, investigando o uso de solventes alternativos ao hexano: etanol e isopropanol. Para otimizar o processo de extração do óleo da amêndoa de baru de forma sustentável propõe-se a avaliação dos efeitos dos tipos de solventes e das condições operacionais (razão sólido:solvente, temperatura e tempo) no rendimento de extração. A partir dos dados obtidos na otimização, um estudo cinético foi realizado para determinação dos parâmetros de transferência de massa a partir do ajuste de modelos cinéticos. Como parâmetro de comparação com o etanol, isopropanol e mistura destes, a extração de óleo utilizando o solvente hexano também foi realizada. As extrações foram conduzidas em equipamento sohxlet e reatores de bancada em batelada. Para os óleos

obtidos em extrator Soxhlet foram realizadas caracterizações físico-químicas e índices analíticos, bem como a avaliação da sua atividade antioxidante e perfil de ácidos graxos.

Há grande interesse em enriquecer a comunidade científica e abrir novas linhas de aplicação e inserção do óleo de baru no âmbito industrial e comercial no setor alimentício, farmacêutico e medicinal, justificando-se assim, a condução deste trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a viabilidade do uso de solventes alternativos ao hexano (etanol e isopropanol), sob diferentes condições de operação, na extração do óleo da amêndoa de baru.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar físico-quimicamente a amêndoa de baru a fim de se obter sua composição centesimal, em termos de umidade, proteínas, lipídios, carboidratos e cinzas;
- Extrair o óleo da amêndoa de baru com extrator soxhlet empregando diferentes solventes (etanol, isopropanol, hexano e isopropanol:etanol (1:1)) e comparar os rendimentos de extração obtidos;
- Caracterizar físico-quimicamente o óleo da amêndoa de baru extraído em soxhlet: umidade, densidade, acidez, índice de refração, índice de iodo, índice de saponificação e índice de peróxido;
- Analisar o potencial antioxidante do óleo da amêndoa de baru;
- Extrair o óleo da amêndoa de baru em reator batelada agitado empregando diferentes solventes (etanol, isopropanol, hexano e isopropanol:etanol (1:1)), a fim de analisar o uso de cada solvente em relação ao rendimento;
- Investigar os efeitos de diferentes fatores: tipo de solvente, tempo, temperatura e razão sólido:solvente, sobre o rendimento de extração de óleos da amêndoa de baru por batelada agitada;
- Realizar um estudo cinético da extração do óleo da amêndoa de baru empregando diferentes solventes (etanol, isopropanol e hexano) em condições ótimas;

- Modelar matematicamente as curvas cinéticas obtidas para predição de parâmetros cinéticos de transferência de massa;
- Analisar o perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos com os diferentes solventes no extrator sohxlet e em reator batelada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cerrado

O Brasil é formado por seis biomas de características distintas: Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica, Pampa e Pantanal. Cada um desses ambientes abriga diferentes tipos de vegetação e de fauna. Como a vegetação é um dos componentes mais importantes da biota, seu estado de conservação e de continuidade definem a existência ou não de habitats para as espécies, a manutenção de serviços ambientais e o fornecimento de bens essenciais à sobrevivência de populações humanas. Para a perpetuação da vida nos biomas, é necessário o estabelecimento de políticas públicas ambientais, a identificação de oportunidades para a conservação, uso sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade (MMA, 2019).

O Cerrado é o segundo maior bioma da América do Sul, ocupando uma área de 2.036.448 km², cerca de 22 % do território nacional. A sua área contínua incide sobre os estados de Goiás, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Bahia, Maranhão, Piauí, Rondônia, Paraná, São Paulo e Distrito Federal, além dos enclaves no Amapá, Roraima e Amazonas. Neste espaço territorial, encontram-se as nascentes das três maiores bacias hidrográficas da América do Sul (Amazônica/Tocantins, São Francisco e Prata), o que resulta em um elevado potencial aquífero e favorece a sua biodiversidade (MMA, 2019).

O Cerrado detém 5 % da biodiversidade do planeta, sendo considerada a savana mais rica do mundo, porém um dos biomas mais ameaçados do País. Compreende um mosaico de vários tipos de vegetação, desde fisionomias campestres, savânicas e até florestais, como as matas secas e as matas de galeria (RIBEIRO e WALTER, 2008).

Apesar de apresentar alta diversidade vegetativa e ser rico em espécies frutíferas, tem cerca de apenas 20 % de área natural sem alteração (VIEIRA e COSTA, 2007). Depois da Mata Atlântica, o Cerrado é o bioma brasileiro que mais sofreu alterações com a ocupação humana. Com a crescente pressão para a abertura de novas áreas, visando incrementar a produção de carne e grãos para exportação, tem havido um progressivo esgotamento dos

recursos naturais da região. Nas três últimas décadas, o Cerrado vem sendo degradado pela expansão da fronteira agrícola brasileira (EMBRAPA, 2019). Apesar do reconhecimento de sua importância biológica, de todos os *hotspots* mundiais, o Cerrado é o que possui a menor porcentagem de áreas sobre proteção integral. O bioma apresenta 8,21 % de seu território legalmente protegido por unidades de conservação; desse total, 2,85 % são unidades de conservação de proteção integral e 5,36 % de unidades de conservação de uso sustentável, incluindo 0,07 % de RPPNs (Reserva Particular do Patrimônio Natural) (MMA, 2019).

Além dos aspectos ambientais, o Cerrado tem grande importância social. Muitas populações sobrevivem de seus recursos naturais, incluindo etnias indígenas, quilombolas, geraizeiros, ribeirinhos, babaqueiras e vazanteiros que, juntas, fazem parte do patrimônio histórico e cultural brasileiro, e detêm um conhecimento tradicional de sua biodiversidade. Mais de 220 espécies têm uso medicinal e mais 416 podem ser usadas na recuperação de solos degradados, como barreiras contra o vento, proteção contra a erosão, ou para criar habitat de predadores naturais de pragas. Mais de 10 tipos de frutos comestíveis são regularmente consumidos pela população local e vendidos nos centros urbanos, como os frutos do pequi (*Caryocar brasiliense*), buriti (*Mauritia flexuosa*), mangaba (*Hancornia speciosa*), cagaita (*Eugenia dysenterica*), bacupari (*Salacia crassifolia*), cajuzinho do cerrado (*Anacardium humile*), araticum (*Annona crassifolia*) e as sementes do baru (*Dipteryx alata vogel*) (CNCFLORA, 2014).

3.2. Baru

O baru (*Dipteryx alata Vog.*), uma espécie da família Fabaceae, vem sendo descoberto pelos brasileiros de todo o país. Suas inúmeras propriedades “escondidas” dentro do fruto cada vez menos passam despercebidas e cada vez mais faz do baru, um produto presente no dia a dia dos brasileiros. O fruto é conhecido por várias denominações que variam de acordo com o local, como baru nos estados do Goiás, Tocantins, Minas Gerais e Distrito Federal, cumbaru em São Paulo e Mato Grosso do Sul, barujo, coco-feijão e cumaru no Mato Grosso, assim como castanha-de-ferro, cumaru-da-folha-grande, cumarurana, cumaru-verdadeiro, cumaru-roxo, emburena-brava, feijão-coco, meriparagé e pau-cumaru, dentre outras localidades (VIEIRA, et al., 2006).

O baru, apresentado na Figura 1, é formado por uma casca fina e escura de coloração marrom, polpa com sabor adocicado e adstringente a qual abriga uma amêndoa dura e

comestível. A amêndoa do baru, que representa 5 % do rendimento em relação ao fruto inteiro, possui um valor considerável de mercado (ROCHA e SANTIAGO, 2009).



Figura 1- Estrutura do fruto do baru: Casca, polpa e amêndoa.

Fonte: Embrapa Cerrados.

O baru vem sendo ameaçado de extinção, devido, principalmente, à extração predatória da madeira, que possui reconhecida resistência e qualidade, com propriedades fungicidas. Daí a importância da preservação da espécie, com vida útil em torno de 60 anos, por meio do manejo responsável desse produto florestal não madeireiro, essencial para a própria vida, já que, comprovadamente, é fundamental para a fixação de carbono na atmosfera (MMA, 2016).

O baru é uma das espécies mais promissoras para o cultivo, devido a seu uso múltiplo, alta taxa de germinação de suas sementes e produção de mudas. Por isso, é importante o manejo sustentável do baru, o que significa a exploração racional da espécie, com técnicas de mínimo impacto ambiental sobre os elementos da natureza (TOGASHI et al., 2010).

A frutificação da espécie vai de janeiro a março e, em alguns casos, até julho. A queda dos frutos maduros tem início em julho, estendendo-se até outubro. A coleta dos frutos maduros, que adquirem uma casca amarronzada, ocorre normalmente após o pico da queda dos frutos maduros, em meados de agosto e até outubro. Cada quilo de baru contém cerca de 30 amêndoas (MANUAL DO BARU, 2010).

A colheita dos frutos maduros (Figura 2) é feita diretamente do chão ou, muitas vezes, quando estão “de vez” (quase maduros ou meio verdes), sacudindo-se os galhos da árvore, embora essa prática não seja recomendável. Isso pode ocasionar danos à árvore e a queda de frutos ainda muito verdes (MANUAL DO BARU, 2010).



Figura 2 - Colheita dos frutos de baru maduros.

Fonte: Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru, 2010.

Os frutos do baru são fonte de carboidratos, proteínas, lipídios e minerais. A polpa apresenta valor calórico de aproximadamente 300 kcal/100 g, principalmente devido a seu alto conteúdo em carboidratos (aproximadamente 60 %). Já a semente (amêndoa) possui maior valor energético do que a polpa, de 480 a 560 kcal/100 g, devido ao seu alto conteúdo em lipídios (38,2 % a 42,69 %) (TAKEMOTO et al., 2001). Destaca-se também na amêndoa, a umidade, que possui em média 5,95 % na amêndoa in natura e 3,23 % quando torrada, além disso, contém elevados teores de proteínas, variando entre 23 % e 30 % (VERA et al., 2009), fatores de extrema relevância para prevenção de carência nutricional, além de possuir função enzimática reguladora, como parte do sistema antioxidante do organismo (FREITAS e NAVES, 2010).

A semente do baru possui um conteúdo considerável de fibras. Estudos mostram valores que variam de 13,4 % a 19,0 %, representadas em sua maioria por fibras insolúveis (10,9 % a 14,1 %) (TOGASHI e SGARBIERI, 1993; TAKEMOTO et al., 2001; FERNANDES et al., 2010; FREITAS e NAVES, 2010; FREITAS, 2009). Segundo Fernandes et al. (2010), uma porção da semente de baru (20 g) pode fornecer cerca de 10 % da Ingestão Dietética de Referência (IDRs) para fibras dietéticas (OLIVEIRA, 2015).

A respeito da alta densidade em minerais destacam-se, principalmente: cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio, manganês, cobre, zinco e selênio (DE OLIVEIRA et al., 2011; MARIN et al., 2009; TAKEMOTO et al., 2001). O zinco e selênio são compostos bioativos

relacionados a atividade antioxidante. Outros estudos recentes mostram um elevado teor de compostos fenólicos das amêndoas de baru e elevada atividade antioxidante (LEMOS, 2012 e SIQUEIRA et al., 2012); os mesmos autores relatam ainda que os compostos fenólicos estão presentes em teores elevados, tanto para amêndoas cruas quanto para torradas, sendo o ácido gálico o principal composto fenólico das amêndoas de baru. Embora a alta densidade de taninos seja considerada como fator antinutricional, os compostos fenólicos no geral são considerados bioativos, ou seja, antioxidantes naturais, sendo atribuído a esses, a capacidade de prevenção de diversas doenças crônico-degenerativas (IGNAT; VOLFF; POPA, 2011).

A amêndoa é utilizada para várias finalidades, e dentre a que possui maior destaque, está o consumo da castanha torrada que, em época de safra, gera renda extra a famílias que possuem a planta em seus quintais ou que fazem a coleta de árvores nativas no cerrado, pois não existem plantações comerciais da árvore (SANO et al., 2004).

Com o objetivo de aproveitar as propriedades nutricionais do baru, trabalhos têm sido desenvolvidos, para melhoramento de produtos alimentícios, utilizando os componentes citados acima, aproveitando a polpa e a amêndoa do baru (LIMA et al., 2010; ROCHA e SANTIAGO, 2009).

3.3. Óleo de baru

Além de a amêndoa de baru ser utilizada como uma castanha torrada na forma de lanches ou complemento de saladas, dela é possível extrair um óleo que possui alto grau de insaturação, aproximadamente 80% (RIBEIRO e RODRIGUES, 2006). Dentre os ácidos graxos insaturados, o principal é o ácido oleico (ômega 9), seguido do linoleico (ômega 6), palmítico, esteárico e outros, além da vitamina E (TOGASHI, 1993; TAKEMOTO et al., 2001; FERNANDES, 2011; VALLILO et al., 1990; VERA et al., 2009 citado por SANCHEZ, 2014).

Takemoto (2001) caracterizou a semente e o óleo de baru, por meio da composição centesimal da semente e da composição em ácidos graxos e de tocoferóis do seu óleo. Os componentes majoritários foram os lipídeos (38,2 %) e as proteínas (23,9 %), reportados nas Tabelas 1 e 2 (TAKEMOTO et al., 2001).

Tabela 1 - Composição centesimal aproximada do valor calórico (g/100 g) e valor calórico total g de semente e da polpa de baru (*Dipteryx alata* Vog.).

Componente	Semente A *	Semente B **	Polpa B
Proteínas	23,9	29,6	5,59
Lipídeos	38,2	40,2	3,4
Fibras	13,4	19,0	29,5
Carboidratos	15,8	-	63
Calorias kcal/100 g	502	476-560	300

Fonte: adaptado de TAKEMOTO et al., (2001) e TOGASHI et al., (1993).

*A: Amostra comercial de amêndoas de baru torradas adquirida em JUSSARRA-GO;

**B: Amostra comercial de amêndoas de baru torradas adquirida em PIRENÓPOLIS-GO.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) e em tocoferóis (mg/100 g) dos óleos das sementes de baru e de amendoim (valor teórico).

Ácidos graxos/tocoferóis	Valores experimentais		Valores teóricos	
	Óleo de semente de baru	Óleo de amendoim		
			VALLILO et al, 1990.	FREITAS, 2000.
	Média±DP			
C16:0 (palmítico)	7,6±0,3	7,40	6,0-16,0	8,3-14,0
C18:0 (esteárico)	5,4±0,3	3,12	1,3-6,5	1,0-4,4
C18:1 (oleico)	50,4±0,6	50,17	35,0-72,0	36,4-67,1
C18:2 (linoleico)	28,0±0,9	30,70	13,0-45,0	14,0-43,0
C20:0 (araquídico)	1,07±0,03	0,82	1,0-3,0	1,1-1,7
C20:1 (gadoleico)	2,7±0,1	-	0,5-2,1	0,7-1,7
C22:0 (behênico)	2,6±0,1	2,12	1,0-5,0	2,1-4,4
C24:0 (lignocérico)	2,1±0,3	-	0,5-3,0	1,1-2,2
Não identificados	-	4,94	-	-
Ácidos graxos saturados	18,8	13,46	-	-
Ácidos graxos insaturados	81,2	80,87	-	-
α-Tocoferol	5,0±0,2	-	-	4,9-37,3
γ-Tocoferol	4,3±0,7	-	-	8,8-38,9

Fonte: adaptado de TAKEMOTO et al., (2001) e TOGASHI et al., (1993).

A sugestão da utilização do óleo de baru na alimentação humana devido a sua semelhança com óleo de amendoim, ou como matéria-prima na indústria farmacêutica ou oleoquímica, se dá pela significativa quantidade de lipídeos presente na semente de baru, ao lado da rica composição em ácidos graxos de seu óleo (PEREIRA, 2010).

O elevado conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados, como o oleico, não influencia nos níveis de colesterol. Os ácidos polinsaturados como o linoleico reduzem os níveis das frações de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e de muito baixa densidade (VLDL), por isso são valores de extrema relevância (JENKINS et al., 2002).

O baru possui fatores que influenciam na biodisponibilidade dos seus nutrientes e estes são chamados de fatores antinutricionais. São constituídos por substâncias que, embora não causem alterações teciduais e fisiológicas evidentes, de alguma forma provocam a indisponibilidade de nutrientes essenciais, ou atuam no organismo, alterando a digestão, absorção e o metabolismo. Dentre estas, se encontram os fitatos e oxalatos, compostos fenólicos, etc. Algumas dessas substâncias são de natureza proteica, como os inibidores de proteases, particularmente tripsina e/ou quimiotripsina, enzimas digestivas. O ácido fítico (fitato) é um ácido forte quelante podendo formar sais (complexos) com diversos metais, como nos casos de zinco, cálcio e cobre. Dentre as substâncias polifenólicas, o tanino possui capacidade de precipitar proteínas e inibir enzimas digestivas, como tripsina, lipases e amilases. A ação do calor aplicado criteriosamente destrói parcialmente ou totalmente a atividade antinutricional, aumentando a biodisponibilidade (MARTINS, 2010).

Conforme apresentado na Tabela 3, os fatores antinutricionais para a polpa do baru e as sementes cruas e torradas, foram encontrados para as sementes: ácido fítico (1,16 e 0,06 %, respectivamente) e inibidor de tripsina (38,6 e 0,63 UTI/mg, respectivamente); a presença de taninos só foram detectados na polpa do fruto (TOGASHI et al.; 1993; TAKEMOTO et al.; 2001).

Tabela 3 - Substâncias com propriedades antinutricionais da polpa e semente do baru.

Substâncias antinutricionais	Polpa	Semente crua	Semente torrada
Taninos (mg/100 g)	1,12	0	0
Acido fítico (%)	1,27	1,16	0,06
Inibidor de tripsina (UTI/mg amostra)	0,67	38,60	0,63

Fonte: adaptado de TAKEMOTO et al., (2001) e TOGASHI et al., (1993).

O óleo extraído da semente de baru é usado popularmente como antirreumático e apresenta propriedades sudoríferas, tônicas e reguladoras de menstruação (BARROS, 1982 e SANO et al., 2004).

O óleo de baru contém uma boa relação de ácidos graxos ω -6: ω -3; próximos aos recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que propõe a proporção de 5:1 a 10:1 para ω -6: ω -3 respectivamente, visto que razões elevadas contribuem para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (FREITAS e NAVES, 2010).

O alto teor de óleo na semente, bem como sua composição em ácidos graxos, torna-o economicamente viável, sugerindo sua utilização como óleo vegetal ou gordura hidrogenada para alimentação humana, bem como matéria prima na indústria químico-farmacêutica (VALLILO et al., 1990).

3.4. Processos de extração de óleos vegetais

A etapa de extração dos óleos vegetais a partir de sementes oleaginosas, polpa de frutos ou farelos apresenta-se como uma distinta e especializada seção dentro da área de tecnologia de óleos e gorduras. As diferenças nas características dos materiais oleaginosos determinam se a recuperação do óleo contido no material será realizada via prensagem mecânica ou por meio de emprego de solvente. Ambos os processos, entretanto, apresentam objetivos comuns: primeiramente, obter um óleo ou gordura de boa qualidade e isento de impurezas; em segundo lugar, obter o óleo com alta produtividade zelando pela economia e lucratividade do processo; finalmente, produzir um resíduo de boa qualidade para consumo humano ou animal (RODRIGUES, 2011).

Na extração por prensa mecânica, os grãos ou frutos entram em parafusos tipo roscas sem fim que comprimem e movimentam o material para frente. Em sua saída, existe um cone que pode ser regulado de forma a aumentar ou diminuir a abertura para saída do material, o que determina a pressão no interior da prensa. No final deste processo, são obtidos dois materiais: a chamada torta, que é a parte sólida resultante da prensagem, e o óleo ou gordura brutos, que podem conter partículas sólidas resultantes da prensagem. Este óleo ou gordura bruto passa, então, por um processo de filtragem num filtro-prensa. Posteriormente, a torta é encaminhada para a extração com solvente, enquanto o óleo ou gordura extraído e filtrado segue para as etapas de purificação (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

A extração por solvente ou extração sólido-líquido é uma operação unitária relativamente simples que foi aplicada pela primeira vez em 1835 para a extração de compostos de flores. A extração dos componentes contidos em uma matriz sólida dá-se pela dissolução dos mesmos em um solvente líquido. A solução obtida chamada de micela (óleo + solvente) é removida do extrator e levada para um evaporador onde acontece a remoção do solvente, obtendo-se um extrato concentrado (HUI e JOHN, 2007).

Na extração convencional de óleos vegetais, realizada por solventes (Soxhlet), o óleo é extraído das sementes com temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, que pode ser responsável pela boa eficiência de extração devido à redução da viscosidade do óleo e o aumento da solubilidade no solvente (MORETO e FETT, 1998).

A extração por solvente apresenta algumas vantagens em relação à extração mecânica tais como, maior rendimento, a produção de um resíduo isento de óleo e, devido ao mínimo pré-tratamento térmico da matriz sólida, a obtenção de um resíduo com menor nível de proteínas desnaturadas e um óleo de melhor qualidade. As sementes oleaginosas apresentam grande quantidade de sólidos associada ao óleo, desta forma, uma eficiente separação deve prever uma cuidadosa redução do tamanho do material, a fim de aumentar a área de transferência de massa (RODRIGUES, 2011).

Desta forma, independente do tipo de extração empregada para obtenção de um óleo de qualidade, as condições devem ser as mais favoráveis para o processo de extração de óleos, levando em consideração as características particulares de cada matéria prima, a fim de que o processo seja viável e eficaz.

3.4.1. Tipos de solventes no processo de extração de óleos

Para que um solvente seja considerado como um bom solvente de extração de óleos, deve apresentar as características seguintes: ter grande disponibilidade; apresentar segurança do ponto de vista ambiental e humano; não ser inflamável; ter baixo custo; ter boa eficiência de extração; ter fácil separação/recuperação; ter estabilidade química; ter alta solubilidade a alta temperatura e baixa solubilidade em baixa temperatura; ter alta seletividade aos triglicerídeos, evitando a extração de fosfolípidios, ceras e ácidos graxos livres, a fim de facilitar o refino (REZENDE, 2009).

Para fazer a escolha do solvente, é necessário verificar a legislação que governa o uso do extrato, se para fins alimentícios, cosméticos ou de perfumaria, e também de acordo

com as especificações do cliente, que podem ser mais restritivas do que a própria legislação. Os parâmetros de extração de cada solvente exercem influência na composição do extrato (parâmetros diferentes de solubilidade), em sua qualidade sensorial e no rendimento da extração (DANISCO, 2001).

O hexano é o solvente orgânico mais utilizado no processo de extração, por ser o mais seletivo, possuir baixo custo, alta estabilidade, estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água, o que evita misturas azeotrópicas. Porém, alguns pontos negativos, como sua inflamabilidade, maior toxicidade, e potencial poluidor, por ser derivado do petróleo e não ser obtido de fonte renovável justifica o estudo de alternativas ao seu uso (MORETTO e FETT, 1998).

A utilização do hexano como solvente para óleos vegetais apresenta evidentes desvantagens em termos de segurança ambiental, segurança do processo e para a saúde humana. O componente principal do hexano é uma neurotoxina que causa danos ao sistema nervoso central em ratos e humanos, em situação de exposição contínua por vários meses, a 500 mg/kg e 125 mg/kg, respectivamente. Além disso, ele é considerado perigoso devido à poluição do ar pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) (RODRIGUES, 2011).

A comparação das propriedades químicas permite verificar que os riscos operacionais oferecidos pelo etanol e isopropanol são menores do que aqueles oferecidos pelo hexano. Em um estudo de diferentes solventes alternativos, realizado por GANDHI e colaboradores (2003) para a extração de óleo de soja, foram utilizados os solventes puros heptano, propanol, isopropanol e etanol, além de sistemas contendo água adicionada aos solventes. Todos os solventes quando utilizados puros foram igualmente efetivos na extração de óleo, quando comparados com o hexano, sendo observado rendimento de até 99%.

Quando CAPELLINE (2013) utilizou o isopropanol e o etanol como solventes de extração de lipídeos, proteínas e compostos minoritários do farelo de soja, avaliando a influência de vários parâmetros de processo, como, tipo de solvente, teor de água no solvente e temperatura, no rendimento de extração, foi obtido um rendimento de extração de aproximadamente 90 % para o óleo, empregando etanol ou isopropanol anidro, a uma temperatura de 80 °C.

A seleção de um solvente no processo de extração requer uma análise minuciosa que deve levar em conta a segurança da operação, a disponibilidade, eficiência de extração, custo, qualidade do produto final, além de toxicidade e grau de periculosidade ao meio ambiente.

3.5. Estudo da cinética de extração de óleos por solvente

A extração sólido-líquido é um processo que depende de uma série de fatores relacionados às características de sua matriz sólida, como por exemplo, a quantidade do componente a ser extraído; sua distribuição na matriz; sua natureza; sua granulometria, além de outros fatores relacionados à aplicação do processo de extração de fato, como, razão sólido:solvente, temperatura, tempo, natureza do solvente, entre outros.

Assim, o comportamento da transferência de massa no processo é uma ferramenta importante no delineamento da extração sólido-líquido, pois permite investigar de que forma os diferentes fatores do processo interferem na velocidade e eficiência de extração (FRANCO e FILHO, 2011; SONG et al., 2011).

Os mecanismos envolvidos no processo de extração de componentes de uma matriz sólida, utilizando solvente, se baseiam na transferência do solvente para a superfície da matriz sólida; na difusão do solvente para o interior da matriz; na dissolução do componente a ser extraído no solvente; na difusão da solução (solvente + componente) para a superfície da matriz e na transferência da solução da superfície da matriz para o seio do solvente (GOMES et al., 2013).

Geralmente, as etapas de transferência de solvente para a superfície do sólido, difusão do solvente no sólido e dissolução do componente no solvente, não são etapas limitantes do processo de extração sólido-líquido. Estas etapas que compreendem a transferência do solvente para o sólido ocorrem nos momentos iniciais do processo de extração. Porém, a etapa de difusão da solução (componente + solvente) para a superfície do sólido, geralmente, é a etapa limitante para a maioria dos processos (TREYBAL, 1981).

Para que o processo seja mais eficiente, as partículas da matriz sólida devem passar por uma diminuição, esmagamento ou moagem, gerando um aumento na velocidade de extração, e conseqüentemente reduzindo a distância da camada de difusão do solvente no sólido, tornando assim mais acessível para o solvente as porções contendo o componente a ser extraído, ocasionando um aumento na taxa de transferência de massa (SARKIS, 2014).

Outro fator favorável quanto à diminuição do tamanho das partículas, está relacionado aos componentes que podem estar contidos no interior de células que constituem o material sólido. Uma vez que a parede das células impõe uma barreira à difusão do componente a ser extraído, tornando o processo muito lento. Assim, essas rupturas das células que contém os óleos minimizam esta influência no processo de extração de óleos de matrizes oleaginosas e expõe o óleo para extração com o solvente. Tamanho de partículas entre 0,1 mm e 0,5 mm é usual no processo de extração de óleos vegetais (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1981).

De forma geral, altas temperaturas tendem a aumentar o rendimento de extração. Isso se dá porque altas temperaturas aumentam a solubilidade do componente a ser extraído no solvente. Além disso, em temperaturas maiores, a viscosidade da solução é menor aumentando a difusividade do soluto e melhorando a transferência de massa no processo. Porém, o uso de altas temperaturas pode levar a degradação das matrizes sólidas e extração de componentes indesejáveis (TREYBAL, 1981).

Com relação à influência da razão sólido:solvente na extração, sabe-se que o aumento do volume de solvente, mantendo a mesma quantidade de sólido, aumenta o gradiente de concentração entre as fases, e com isso, a transferência de massa, fazendo com que o processo de extração seja mais eficiente (SAXENA et al., 2011).

Outro fator que influencia os processos de extração sólido-líquido é a presença de água, tanto no solvente orgânico de extração, quanto na matriz sólida, quando o objetivo é extrair componentes apolares. A extração ocorre devido a solubilização no solvente do componente inicialmente presente na matriz, assim, dependendo das características do solvente e do soluto a solubilidade pode ser afetada e com isso o processo de extração. A literatura reporta para a extração de óleos por solventes orgânicos, como etanol, que a presença de água na matriz ou no próprio solvente prejudica a extração, devido a maior afinidade entre água e solvente que óleo e solvente (SANTOS et al., 2015).

Os diferentes modelos matemáticos que descrevem o comportamento de transferência de massa para a extração sólido-líquido são encontrados na literatura em sistemas de batelada, empregando solvente, para diversos componentes extraídos de matrizes sólidas vegetais são: modelo cinético de primeira ordem, de segunda ordem, de difusão de Fick, entre outros (SANTOS et al., 2015; TODA et al., 2016; SAYYAR et al., 2009).

3.5.1. Modelos cinéticos

3.5.1.1. Modelo cinético de primeira ordem

Durante um processo de extração a transferência de massa do óleo da matriz para o solvente é o mecanismo que controla a operação, não ocorrendo assim, outras reações durante a extração. Considerando que a difusão do óleo na matriz é mais rápida que a difusão do óleo da superfície para o seio da solução externa, e que o processo ocorre em um sistema de batelada agitado, a taxa de transferência de massa interfacial, do óleo na superfície da matriz para a solução, pode ser escrita pela Equação 1 (SANTOS et al., 2015):

$$V \frac{dC_i}{dt} = N_a = A \cdot kl (C_e - C_i) \quad \text{Equação 1}$$

Em que N_a é a quantidade de óleo que se transfere da superfície sólida, por convecção, para a solução em cada instante (g/min), kl é o coeficiente de transferência de massa convectivo (cm/min), A é a área superficial da partícula sólida (cm²), C_e é a concentração de equilíbrio ou saturação do óleo no solvente (g/ml), C_i é a concentração do óleo no solvente em cada instante (g/ml) e V é o volume do sistema de extração (ml).

Considerando que o processo ocorre em batelada e volume constante, a Equação 2 se dá em:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{A}{V} \cdot kl \cdot (C_e - C_i) \quad \text{Equação 2}$$

Para resolver a Equação 2, utiliza-se para o sistema de extração as seguintes condições de contorno, quando:

- Se $t = 0 \rightarrow C_i = 0$
- Se $t = t \rightarrow C_i = C_e$

Assim, a integração da Equação 2 resulta na Equação 3:

$$C_i = C_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Equação 3}$$

A Equação 3 representa a variação da concentração de óleo na solução de extração ao longo do tempo. Por ser uma função exponencial em relação ao tempo, descreve um modelo cinético de primeira ordem.

A fim de obter o comportamento do processo de extração do óleo de uma matriz sólida por solvente a partir de um modelo cinético de primeira ordem, em termos do rendimento de extração de óleo (R), expresso em (g óleo extraído/g óleo na matriz), tem-se o ajuste da Equação 3 dada pela equação 4:

$$R=R_e.(1-e^{-k.t}) \quad \text{Equação 4}$$

Em que a constante k é o coeficiente de transferência de massa e a constante R_e é o rendimento máximo de óleo que pode ser extraído nas condições do processo.

Para a extração de óleos em matrizes oleaginosas, utilizando como solventes, etanol, hexano, éter de petróleo, entre outros, os valores para o parâmetro de ajuste (k) do modelo variam na ordem de $7,8 \times 10^{-3}$ (l/min) a $4,37 \times 10^{-2}$ (l/min) (SULAIMAN et al., 2013; AMINI et al., 2010).

3.5.1.2. Modelo cinético de segunda ordem

O mecanismo de transferência de massa no modelo cinético de segunda ordem considera que o processo de extração do óleo entre a fase sólida e líquida ocorre por meio de dois estágios diferentes e simultâneos. A força motriz gerada pelo contato do sólido saturado com o solvente faz com que a maior parte do óleo seja extraída rapidamente e isso gera uma dissolução eficiente do óleo no solvente, seguida de uma fase de extração mais lenta, quando o óleo residual no sólido se difunde da superfície sólida para a solução de extração.

O emprego do modelo cinético de segunda ordem para a cinética de extração de processos sólido-líquido deduz um comportamento semelhante ao observado para a cinética de reações heterogêneas, onde o mecanismo de adsorção/dessorção está envolvido no processo e é modelado de acordo com modelos de lei da potência, sendo correspondente também para descrição dos processos reacionais ocorrendo em batelada (SAYYAR et al., 2009).

Assim, a taxa de transferência do óleo da matriz sólida para o solvente pode ser descrita pela Equação 5.

$$\frac{dC_t}{dt} = k \cdot (C_e - C_t)^2 \quad \text{Equação 5}$$

Em que, C_t é a concentração de óleo no solvente ao longo do tempo (g/ml); C_e é a concentração de óleo no solvente no equilíbrio (g/ml); k é o coeficiente de transferência de massa (ml/g.min).

Integrando a Equação 5 e considerando as seguintes condições de contorno, tem-se a Equação 6:

- Se $t = 0 \rightarrow C_t = 0$
- Se $t = t \rightarrow C_t = C_e$

$$C_t = \frac{t}{1/k.C_e^2 + 1/C_e} \quad \text{Equação 6}$$

Linearizando a Equação 6 e avaliando no tempo tendendo a zero ($t \rightarrow 0$), pode se obter a Equação 7 e a taxa inicial de extração (h – g/ml.min) descrita pela Equação 8.

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K.C_e^2} + \frac{1}{C_e}t \quad \text{Equação 7}$$

$$h = k.C_e^2 \quad \text{Equação 8}$$

A Equação 5 também pode ser representada em termos do rendimento de extração de óleo (R), neste caso k assume a unidade de (1/min). Assim, o ajuste do modelo dado pela equação 8, gera a determinação dos parâmetros do modelo, R_e , k e h , sendo a máxima concentração de óleo extraída nas condições do processo (%), constante de transferência de massa (1/min) e velocidade inicial de extração de óleo (g/ml.min), respectivamente.

Os parâmetros do modelo cinético de segunda ordem, k e h , são dados pela literatura na ordem de 0,009 1/min a 0,03 1/min e 0,003 g/ml.min a 0,011 g/ml.min, respectivamente (SAYYAR et al., 2009; MUHAMMAD et al., 2013).

É indispensável o uso de parâmetros de transferência de massa na otimização e para a predição do processo de extração de lipídeos por solventes em diferentes condições, com objetivo de obter maiores rendimentos e gerar menos custos.

Em um estudo de extração de óleo de torta de canola em diferentes granulometrias (0,06 a 0,76 mm) utilizando como solvente o hexano, o tempo de equilíbrio para a menor temperatura foi atingido em 20 minutos, aproximadamente, e este tempo aumentou proporcionalmente ao aumento da granulometria, ou seja, a difusão foi mais rápida conforme menor a partícula (SO e MACDONALD, 1986). Em um estudo comparativo dos solventes hexano e etanol 96%, constatou-se que, para a extração de óleo de torta de oliva, o equilíbrio foi atingido primeiro no sistema em que foi empregado hexano, gerando um rendimento 44% maior (MEZIANE et al., 2006).

Em relação ao efeito da temperatura em um estudo para extração de óleo de resíduos de coco empregando hexano, o equilíbrio foi atingido em 2 horas de extração. O aumento da temperatura (acima de 55°C) não influenciou significativamente no rendimento e velocidade de extração para maiores proporções sólido:solvente (SULAIMAN et al., 2013). Em contrapartida, um estudo com etanol e hexano para a extração de óleo de Neem realizado por Liauw et al., (2008), retrata que o tempo para atingir a extração máxima foi maior para o etanol que para o hexano (50 minutos) e que a elevação da temperatura influencia no rendimento para ambos os solventes, mesmo o rendimento sendo maior com hexano. A cinética de extração é mais rápida para o hexano que para o etanol, logo o efeito do aumento da temperatura torna-se mais significativo na cinética de extração com etanol.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos na Universidade Federal de Viçosa (UFV), localizada no município de Viçosa-MG, no Laboratório de Processos Biotecnológicos do Departamento de Química (DEQ), Laboratório Operações e Processos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos (DTA), Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) e Laboratório de Instrumentação e Quimiometria do Departamento de Química (DEQ).

4.1. Matéria-prima e reagentes

Amêndoas de Baru (*Dipteryx alata Vog.*) torradas e embaladas a vácuo foram adquiridas no Mercado Central, situado no município de Belo Horizonte-MG, e congeladas até a sua utilização. Antes de serem utilizadas, as amêndoas de baru foram moídas e em seguida acondicionadas em frascos de vidro vedados, a fim de não absorverem umidade.

Os solventes utilizados foram hexano (Hexano P.A. 98,5% - Dinâmica), isopropanol (Álcool Isopropílico P.A. 99,5% - Dinâmica) e etanol (Álcool Etílico Absoluto P.A. 99,5% - Êxodo Científica).

4.2. Preparo da torta da amêndoa de baru

As amêndoas de baru foram moídas em moinho de facas (Willye Super, modelo STAR FT 80), tamizadas e classificadas quanto a sua granulometria, empregando peneiras com mesh entre 5 e 24. Para os ensaios de extração de óleo por solvente, a granulometria das tortas com maior retenção nas peneiras (9 e 12 mesh) foi selecionada e fixada como parâmetro de processo, a fim de retirar a influência deste fator no rendimento de extração.

4.3. Composição centesimal da amêndoa de baru

A composição centesimal foi determinada em triplicata pelas análises do teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídios e carboidratos.

Os carboidratos foram estimados por diferença, subtraindo-se de cem os valores obtidos para umidade, proteínas, lipídios e cinzas. O teor de cinzas, determinado pelo resíduo mineral fixo e umidade, foi obtido pelo método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Para quantificação do nitrogênio total, segundo o método de micro-kjeldahl, utilizou-se o fator 6,25 para conversão em proteína bruta (AOCS, 1990). Os lipídios totais foram extraídos por meio do equipamento Soxhlet e posteriormente determinados por gravimetria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

O valor energético (calórico) das amostras foi estimado considerando os fatores de conversão de Atwater de 4 kcal g⁻¹ para proteína e carboidrato e 9 kcal g⁻¹ para lipídios (MERRIL; WATT, 1973).

4.4. Extração do óleo da amêndoa de baru em extrator Soxhlet

A extração do óleo da amêndoa de baru foi realizada em aparelho tipo Soxhlet. As extrações ocorreram utilizando hexano, etanol, isopropanol e a mistura isopropanol:etanol (1:1) como solventes e um tempo de extração de 5 horas. Os cartuchos foram preparados em triplicatas com cerca de 15 g de amostra em cada. Para a preservação das amostras, os balões eram cobertos com folha de alumínio para evitar a penetração da luz. O excesso de solvente foi retirado em rotavapor BUCHI R-100 e o extrato obtido armazenado em frascos de vidro recobertos com folha de alumínio. Posteriormente, foram conservados em freezer.

O rendimento da extração foi calculado conforme a Equação 9:

$$R = \frac{M_0}{M_a} \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Em que, R = Rendimento percentual da extração do óleo, M_0 = Massa de óleo (g) e M_a = Massa da amostra (g).

4.5. Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de baru

4.5.1. Densidade relativa

A amostra em temperatura ambiente ($25 \pm 0,1$ °C) foi colocada em um picnômetro até o preenchimento de seu volume sem que houvesse formação de bolhas de ar. A vidraria foi tampada, tomando-se o cuidado para que o óleo que tenha escorrido seja retirado. Em seguida este foi pesado em balança analítica. Para obtenção da densidade da amostra, o procedimento também foi realizado com água destilada ($25 \pm 0,1$ °C). Para calcular a densidade utilizou-se a Equação 10:

$$d_{25}^{25} = \frac{M_o - M}{M_a - M} \quad \text{Equação 10}$$

Em que, d_{25}^{25} = Densidade relativa do óleo (25 °C), M_o = Massa do picnômetro mais óleo a 25 °C, M_a = Massa do picnômetro mais água a 25 °C e M = Massa do picnômetro.

4.5.2. Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade em mg de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos livres presente em 1 mg de amostra. Este índice é um bom indicativo da conservação do óleo (AOCS, 2004).

Pesou-se 2 g de amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1). Foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e titulado com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado até o aparecimento da coloração rósea e persistir por 30 segundos. O índice de acidez foi calculado pela Equação 11.

Em que, IA = Índice de acidez em ácido oleico, V = Volume (ml) consumido de NaOH 0,1 mol L⁻¹, F_c = Fator de correção da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, C = Concentração da solução de NaOH e M_a = Massa da amostra (g).

4.5.3. Índice de refração

O índice de refração de um óleo relaciona-se ao seu grau de saturação, com seu teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico da amostra. O índice de refração varia inversamente proporcional a temperatura e cresce com o aumento do número de insaturações dos ácidos graxos.

As amostras foram analisadas em refratômetro automático Abbe BIOBRIX 2WEJ-D, calibrado e estabilizado com água destilada em temperatura ambiente (AOCS, 2004).

4.5.4. Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado pelo Método de Wijs. Este índice mede a insaturação de óleos e gorduras e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvidos por grama de amostra (percentagem de iodo absorvido) (AOCS, 2004).

Em um erlenmeyer pesou-se 0,35 g de amostra, adicionou-se 20 mL de clorofórmio homogeneizando a amostra e em seguida foi adicionado 25 mL da solução de Wijs. A mistura foi agitada novamente e colocada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Após o tempo decorrido, foram adicionados 20 mL da solução de iodeto de potássio a 15 % e 100 mL de água destilada. Posteriormente, a amostra foi titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela e, em seguida, adicionou-se 2 mL de amido 0,5 %. A titulação continuou até o desaparecimento da coloração azul. Simultaneamente foi preparada uma análise para determinação em branco.

Para o cálculo do índice de iodo foi utilizado a Equação 12:

4.5.5. Índice de saponificação

O índice de saponificação é expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1 g de amostra. Aproximadamente 2 g de amostra foram pesados em erlenmeyer e, após, adicionados 25 mL de solução alcoólica de KOH. Conectou-se o condensador e deixou-se ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente trinta minutos). Após o tempo decorrido, a parte interna do condensador foi lavada com um pouco de água e, em seguida, desconectado. Adicionou-se 1 mL do indicador para que a amostra fosse titulada com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rósea. Um branco foi preparado de forma simultânea. A determinação foi realizada conforme método da AOCS (2004) e o cálculo foi feito pela Equação 13.

$$IS = \frac{(V_B - V_A) \cdot F_c \cdot M}{M_A} \cdot 56,1 \quad \text{Equação 13}$$

Em que, IS = Índice de saponificação da amostra, V_B = Volume titulado do branco (mL), V_A = Volume titulado da amostra (mL), F_c = Fator de correção da solução de ácido clorídrico e M_A = Molaridade da solução de ácido clorídrico.

4.5.6. Índice de peróxido

O índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), em miliequivalentes de peróxido por 100 g de amostra. Essas substâncias são peróxidos ou outros produtos similares da oxidação de gorduras. Para tanto, foi pesado em um erlenmeyer de 250 mL, 5 g da amostra e adicionado 15 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 agitando até a dissolução da amostra. Posteriormente foi adicionado 0,5 mL da solução saturada de KI e deixado em repouso ao abrigo da luz por um minuto. Acrescentou-se em seguida 30 mL de água e titulou-se com solução tiossulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. Em seguida foram adicionados 0,5 mL de solução de amido indicadora assim que ocorreu o desaparecimento da cor amarela e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O branco foi preparado nas mesmas condições (AOCS, 2004). Para o cálculo do índice de peróxido foi utilizado a Equação 14:

$$IP = \frac{(V_a - V_b) \cdot F_c \cdot 0,01}{M_a} \cdot 1000 \quad \text{Equação 14}$$

Em que, IP = Índice de peróxido, V_a = Volume consumido de tiosulfato de sódio (0,01 mol L⁻¹) na titulação da amostra (mL), V_b = Volume consumido de tiosulfato de sódio (0,01 mol L⁻¹) na titulação do branco (mL), F_c = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol L⁻¹ e M_a = Massa da amostra (g).

4.6. Potencial antioxidante

O potencial antioxidante em sequestrar radicais livres foi avaliado utilizando o método fotocolorimétrico, que é baseado no sequestro do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH) pelos antioxidantes, com leitura em espectrofotômetro em 515 nm (ALI et al., 2009 citado por OLIVEIRA, 2015).

Aos extratos foram adicionados 1800 µL de solução metanólica de DPPH, e o volume final ajustado para 2000 µL. Para a calibração do espectrofotômetro como ajuste do branco, foi utilizado o álcool metílico absoluto, e todas as análises foram realizadas em triplicata. A capacidade de sequestrar radical livre foi expressa segundo o percentual de inibição de oxidação do radical, que foi calculado de acordo com a Equação 15:

$$\%Inibição = \frac{A_{DPPH} - A_{EXTR}}{A_{DPPH}} \cdot 100 \quad \text{Equação 15}$$

Em que, A_{DPPH} = Absorbância da solução de DPPH (controle negativo) e A_{EXTR} = Absorbância da amostra em solução.

4.7. Perfil de ácidos graxos

A determinação da composição de ácidos graxos a partir da análise dos ésteres metílicos consiste em separar, identificar e quantificar os ésteres metílicos de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa. O método é aplicável para a determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos contendo de 4 a 24 átomos de carbono, obtidos a partir de ácidos graxos de óleos e gorduras e foi ajustado pelas metodologias baseadas nos estudos realizados pela American Oil Chemists' Society (AOCS), International Standard Organization (ISO) e Instituto Adolfo Lutz (IAL) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Para a análise de composição de ácidos graxos, a fração lipídica total foi submetida à metilação dos ácidos graxos, saponificados com KOH, acidificados com HCl 0,8 mol L⁻¹ e esterificados com H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ em metanol. A análise dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo gasoso (GC 2010, Shimadzu, Japão), com injetor split,

coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (100 m x 0,25 mm x 0,20 μm), nas seguintes condições cromatográficas: gás de arraste nitrogênio com fluxo de 10 mL x min^{-1} , volume de injeção de 1 μL , pressão de 363 kPa, rampa de aquecimento linear de 60 $^{\circ}\text{C}$ para 330 $^{\circ}\text{C}$ a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e alta velocidade linear para melhor resolução dos picos. Para a identificação dos ácidos graxos, foi realizada a comparação dos tempos de retenção dos picos dos cromatogramas das amostras com padrões puros de ésteres metílicos (FAME's). A quantificação foi realizada pela normalização de área, expressando-se o resultado em percentual de área de cada ácido sobre a área total de ácidos graxos (%).

4.8. Extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada

$$y(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Equação 17}$$

Em que, $y(x)$ = variável independente (rendimento), x_i e y_i = valores codificados dos fatores, β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} = coeficientes constantes, lineares, quadrático e de interações, respectivamente e ε = erro aleatório.

Tabela 4 - Variáveis e níveis do delineamento composto central rotacional para o solvente hexano.

Variáveis	Níveis
-	

solventes, com o intuito de não deixar resíduos oleosos nas paredes do reator. Em seguida foram centrifugadas a 3500 rpm por 5 min (CENTRÍFUGA EXCELSA[®] II MOD. 206 BL), e o sobrenadante (micela - solvente + óleo) foi transferido para tubos de vidro (Figura 4) e levado a estufa a 95 °C para evaporação do solvente. O volume do óleo obtido foi medido e seu rendimento calculado para avaliação dos efeitos de acordo com o planejamento estatístico.

Figura 3

4.9. Ensaio cinético do processo de extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada

A partir dos resultados obtidos no planejamento experimental foi possível avaliar o efeito de cada parâmetro, sobre a maximização do rendimento no processo de extração do óleo da amêndoa de baru. Ensaio cinéticos de extração foram conduzidos nas condições otimizadas para os casos em que o tempo teve influência significativa no rendimento, a fim de avaliar o comportamento da transferência de massa, para cada solvente.

Os experimentos foram realizados de forma semelhante ao descrito nos experimentos do planejamento experimental. Os intervalos de tempos foram: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos para o solvente hexano e 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos para os demais solventes. A quantificação do óleo foi realizada de forma semelhante à metodologia abordada no experimento do planejamento experimental. Modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais da curva cinética (R % x tempo).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seleção da matéria prima

As amêndoas de baru foram moídas e sua distribuição granulométrica está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6

5.2. Composição centesimal da amêndoa de baru

A Tabela 7 apresenta a composição centesimal das amêndoas de baru deste estudo, assim como dados de outras pesquisas. Dados da composição centesimal do amendoim também foram apresentados.

Tabela 7 - Composição centesimal da amêndoa de baru em estudo e comparação com demais composições da literatura. (g/100 g).

	Amêndoa de baru			Amendoim	
	Experimental ¹	Borges, 2013.	Lima, 2012.	Paglarini et al., 2018.	Lima, 2012.
Umidade	3,98±0,23	3,67±0,03	6,18±0,10	2,76	6,47±0,06
Proteínas	25,92±0,03	24,82±0,23	23,66±0,37	19,20	32,93±0,07
Lipídios	40,60±0,78	39,41±0,31	37,19±0,49	40,80	46,14±1,86
Carboidratos	27,16±0,3*	29,05±0,56	30,02	34,19	12,11
Cinzas	2,34±0,02	3,05±0,02	2,77±0,03	3,05	2,35±0,00
Energia (kcal)	578,92**	570,18	549,43	580,76	595,42

¹ Valores constituem média de triplicata ± desvio padrão.

*Valor estimado por diferença.

**Valor calculado por meio dos fatores de conversão 4 (proteínas e carboidratos) e 9 (lipídios).

De acordo com esses valores, a amêndoa de baru se mostrou rica em proteínas, lipídios e carboidratos e apresentou resultados muito próximos aos estudados por Borges (2013), Lima (2012) e Paglarini et al., (2018).

A umidade é uma análise importante em relação à segurança alimentar, uma vez que um elevado teor de água pode ocasionar alterações químicas e microbiológicas do material e, portanto o seu controle garante a constância de suas propriedades. As amêndoas de baru deste estudo foram adquiridas já torradas, o que garante um teor de umidade menor do que a amêndoa adquirida *in natura* ($6,18 \pm 0,10$ g/100 g), relatado por Lima (2012). Para o amendoim isso não é diferente, a amêndoa de baru se caracteriza com teor de umidade menor, sendo que este também foi analisado após sua torrefação, apresentando uma umidade de 6,47 g/100 g estudado por Lima (2012).

Em relação ao teor de proteínas, amêndoas de baru com aproximadamente 25 %, se caracterizam como uma boa fonte proteica, quando comparados a outros frutos, como a amêndoa, a castanha-do-Brasil, a castanha de caju, a macadamia, o pinhão, que apresentam uma faixa entre 7 % e 22 % (DA CRUZ et al., 2011). O amendoim apresenta um teor proteico (32,93 g/100 g) maior que o da amêndoa de baru e os demais valores registrados por outros autores são bem próximos aos obtidos no presente trabalho (entre 19 e 26 g/100 g).

Os lipídeos, componente de maior interesse neste estudo e também a maior fração encontrada na amêndoa de baru, tem uma ampla faixa de valores devido a influência das características climáticas, genéticas e de cultivo do fruto. Na Tabela 8 é possível ver uma similaridade nos valores encontrados experimentalmente e de outros estudos, variando entre 37 a 41 g/100 g, exceto o amendoim que apresenta um teor de lipídios mais elevado (46,14 g/100 g), mas ainda assim muito próximo da amêndoa de baru.

O teor de cinzas encontrado, 2,34 %, também foi menor que os outros estudos. Sabe-se que o teor de cinzas indica a quantidade de minerais da amostra, portanto, as amêndoas de baru são fontes relevantes desses compostos. Luzia (2012) encontrou porcentagens expressivas de cinzas para algumas sementes de frutos do cerrado, como a de pequi (3,11 %), a de baru (2,72 %) e a de sapoti (2,11 %).

Determinado por diferença, o conteúdo de carboidratos foi de 27,46 %, valor menor que dos outros estudos. Comparada a outros frutos do cerrado, como o buriti com 5,44 %, jatobá com 7,47 %, e sapoti com 8,33 % (LUZIA, 2012), a amêndoa de baru apresenta valores elevados deste componente.

A amêndoa de baru possui um alto valor calórico (578,92 kcal), um valor já esperado, ocasionado principalmente pela elevada quantidade de lipídios encontrada. Este fato indica

que a amêndoa de baru quando incluída em uma dieta, constitui uma importante fonte energética. O conteúdo energético é próximo ao encontrado para o amendoim (595,42 kcal).

5.3. Rendimento de extração do óleo de baru

A extração do óleo da amêndoa de baru realizada em aparelho extrator tipo Soxhlet, utilizando como solventes hexano, etanol, isopropanol e a mistura isopropanol:etanol (1:1), tem seus resultados apresentados na Tabela 8 em termos de rendimento.

Tabela 8 - Rendimentos médios das extrações do óleo da amêndoa de baru, após 5 horas.

Solventes de extração	Hexano	Etanol	Isopropanol	Isopropanol:Etanol (1:1)
Rendimento (%) *	42,77±0,55 ^A	36,90±0,95 ^B	41,23±1,10 ^A	41,90±0,75 ^A

* Valores constituem média de triplicata ± desvio padrão.

^{A,B} As médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

O hexano apresentou maior rendimento de extração 42,77 % (42,77 g de óleo/100 g de amêndoa seca) e o etanol apresentou menor rendimento, cujo valor foi de 36,90 %. Não houve diferença significativa entre o percentual de óleo extraído pelo isopropanol (41,23 %) e pela mistura isopropanol e etanol (1:1) (41,90 %) a 5 % de probabilidade.

A solubilidade dos óleos vegetais em álcoois varia com a temperatura e a concentração do álcool, no qual a diminuição da concentração do álcool reduz a solubilidade do óleo no solvente. Porém, apenas o tipo de álcool é capaz de influenciar na eficiência de extração (PESCHEL et al., 2006). Os óleos de modo geral, possuem caráter apolar e os álcoois possuem menor polaridade com o aumento da cadeia carbônica. Portanto, é possível afirmar que o óleo da amêndoa de baru possui maior afinidade com o isopropanol do que com o etanol, observando então maior extração de óleo com este solvente, e também um maior rendimento para o sistema etanol:isopropanol. Isso se justifica também pela maior propensão do isopropanol solubilizar o óleo do que o etanol.

Ao comparar o teor de lipídeos na amêndoa do baru, observa-se que os valores se assemelham com os teores relatados por Lemos (2012) com 46,4 % e Paglarini et al., (2018) com 40,80 %, sendo superior ao encontrado por Lima (2012) com 37,19 %.

Dessa forma é possível concluir que, em comparação ao rendimento de extração com o solvente hexano (42,77 %), é possível fazer a substituição pelo solvente alternativo isopropanol puro com rendimento de 41,23 % e pela mistura isopropanol:etanol com rendimento de 41,90 %, já que os valores foram estatisticamente iguais.

O etanol, apesar de apresentar em relação aos outros solventes estudados, um menor rendimento (36,90 %), pode ser considerado como um co-solvente no uso da mistura (isopropanol:etanol), sendo ainda mais vantajoso, visto que é um solvente proveniente de fontes renováveis, preço acessível e de grande disponibilidade.



Figura 5 - Óleos da amêndoa de baru extraídos por aparelho tipo soxhlet.

5.4. Composição físico-química do óleo da amêndoa de baru

Na Tabela 9 estão apresentadas as características físico-químicas do óleo de amêndoas de baru extraído por diferentes solventes em aparelho extrator Soxhlet.

Tabela 9 - Caracterização do óleo da amêndoa de baru obtido por diferentes solventes.

	Hexano	Etanol	Isopropanol	Isopropanol:Etanol (1:1)
Acidez (mg KOH/g)	0,26±0,08 ^A	0,95±0,06 ^B	0,57±0,06 ^A	0,54±0,14 ^B
Densidade (Kg/m ³)	0,92±0,01 ^A	0,98±0,01 ^B	0,90±0,01 ^A	0,98±0,01 ^B

Índice de Saponificação (mg KOH/g)	199,27±6,99 ^A	177,17±5,97 ^B	183,77±3,04 ^A	190,97±5,33 ^A
Índice de iodo (mg I/100g)	80,93±2,90 ^A	73,00±6,56 ^A	87,03±6,31 ^A	95,67±5,86 ^B
Índice de peróxido (meq/kg)	0,97±0,13 ^A	0,76±0,05 ^B	0,69±0,02 ^B	0,70±0,01 ^A
Índice de refração	1,47±0,00 ^A	1,42±0,04 ^A	1,46±0,02 ^A	1,47±0,02 ^A
Inibição do DPPH (%)	13,0±0,01 ^A	17,0±0,02 ^B	20,0±0,01 ^B	18,0±0,01 ^B

* Valores constituem média de triplicata ± desvio padrão.

^{A,B} As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

O índice de acidez e densidade obtidos para os óleos extraídos são satisfatórios e indicam a possibilidade da sua utilização em alimentos e na indústria em geral. Observa-se que houve uma diferença significativa ($p < 0,05$) no teor de acidez para os óleos extraídos pelos diferentes tipos de solventes. A acidez é um dos parâmetros para avaliar a qualidade de óleos e gorduras, pois indica a ocorrência de reações hidrolíticas. O valor de acidez encontrado para o óleo extraído com etanol é maior, evidenciando, portanto, que o óleo está sofrendo hidrólise e produzindo maior concentração de ácidos graxos livres.

Lima (2012) reporta valores para acidez em percentual de ácido oleico, variando entre 0,420 a 1,193 % para o óleo de baru e 0,207 a 0,489 % para o óleo de amendoim. No entanto, o índice de acidez do óleo das amêndoas de baru estudado é considerado baixo por se tratar de óleo bruto, evidenciados pela legislação que prevê o máximo de 2 % em ácido oleico (BRASIL, 2005).

A densidade do óleo de baru não diferiu significativamente entre os solventes utilizados na extração. A média encontrada para o óleo de baru foi de 0,945 g/mL, próximo ao encontrado por Maciel Júnior (2010) que obteve 0,912 g/mL e 0,909 g/mL para o óleo de baru

e para o óleo de amendoim, respectivamente, e Pereira (2015) encontrou uma média de 0,915 g/mL para o óleo de baru. Os valores encontrados estão de acordo com a legislação vigente para óleo de amendoim, que indica valores regulares de 0,911 g/mL a 0,914 g/mL (BRASIL, 1999).

Em relação ao índice de saponificação, os valores encontrados para o óleo extraído pelo hexano (199,27 mg KOH/g) e pelo etanol (177,17 mg KOH/g) foram estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$). Sabendo que o índice de saponificação é a quantidade de KOH necessária para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra, e que durante a extração muitas moléculas já foram parcialmente saponificadas, é possível afirmar que esta característica está relacionada com o grupo hidroxila, que deixa o meio com caráter básico e que está presente tanto no etanol quanto no isopropanol. Por isso, a quantidade de base necessária para saponificar as moléculas de ácidos graxos será menor, confirmando assim o valor obtido pelos experimentos com isopropanol (183,77 mg KOH/g), etanol (177,17 mg KOH/g) e mistura (190,97 mg KOH/g).

O índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molar média dos ácidos graxos presentes e ao índice de acidez, ou seja, demonstra a presença de óleos com alta proporção de ácido graxo de baixa massa molar. O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor a massa molar do ácido graxo, maior será o índice de saponificação, o que justifica o índice de saponificação do óleo extraído com etanol ser menor em relação aos outros solventes.

O óleo de baru apresentou um maior índice de iodo para a extração realizada com a mistura etanol:isopropanol (95,67 mg I/100 g), sendo significativamente diferente das demais extrações, seguido por isopropanol (87,03 mg I/100 g), hexano (80,93 mg I/100 g) e etanol (73,00 mg I/100 g). O índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. Quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo, e assim, maior será esse índice. Em cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo, que também se relaciona com o método empregado na sua determinação. O índice de iodo observado para a extração com a mistura isopropanol:etanol obteve diferença significativa em relação ao índice do óleo extraído com hexano, mostrando assim que a mistura possivelmente arrastou um óleo com uma porcentagem de ácidos graxos insaturados maior que os demais solventes.

Em relação ao índice de peróxido, os resultados encontrados, < 1 meq/Kg, estão muito abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira que é de 15 meq/kg. Isso indica que os óleos, mesmo extraídos por diferentes solventes, apresentaram uma boa estabilidade oxidativa, o que pode ser levado em consideração, visto que eram óleos recém-extraídos e estavam nos primeiros estados do processo oxidativo. A retirada do solvente foi realizada em rotavapor, os balões foram cobertos por papel alumínio e foram conservados sob refrigeração, fatores que contribuíram para a conservação dos óleos, retardando o processo de oxidação.

Os trabalhos encontrados na literatura mostram índices mais altos do que os encontrados no presente trabalho. Pereira (2015) encontrou 6,3 meq/kg, enquanto Lima (2012) encontrou índices que variam entre 1,084 e 2,437 meq/kg, ambos para óleo da amêndoa de baru. Para o amendoim, oleaginosa com características semelhantes ao baru, Lima (2012) encontrou índices que variam entre 1,341 e 3,393 meq/kg.

Em relação ao índice de refração não houve diferença significativa quanto ao tipo de solvente aplicado para essa análise, encontrados valores de 1,42; 1,46 e 1,47 para o etanol, isopropanol, hexano e mistura, respectivamente. O índice de refração está diretamente ligado ao número de insaturações e ao comprimento da cadeia carbônica. Os valores reportados por Lima (2012) são semelhantes para o óleo de baru, quanto para o de amendoim. Os valores observados encontram-se dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação (BRASIL, 1999).

Os valores obtidos no método de DPPH são diferentes dos valores relatados por Borges (2013). Os resultados indicam uma baixa capacidade para sequestrar os radicais livres de DPPH, ou seja, indicativo de baixa atividade antioxidante. No entanto, a literatura ainda não traz referência sobre o potencial antioxidante do óleo de baru, apesar de que comercialmente, este é vendido como rico em antioxidantes. Em contrapartida, um estudo abordado por Borges (2013) mostra em seus resultados que as amêndoas de baru possuem uma excelente atividade antioxidante, apresentando melhor bioatividade que outros frutos secos. A análise pelo método de poder redutor indica um aumento da atividade antiradicalar (menores valores de EC50) obtidos em ordem decrescente: castanha de caju torrado < macadâmia < caju in natura < castanha do Brasil < amendoim < baru. Essa afirmação também pode ser confirmada por Fiorini (2018) que reporta uma atividade antioxidante da amêndoa de baru de 86,4%.

5.5. Perfil de ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos para o óleo de baru extraído por diferentes solventes foi realizada por cromatografia gasosa e estão apresentados nos cromatogramas (Figuras 6, 7, 8 e 9).

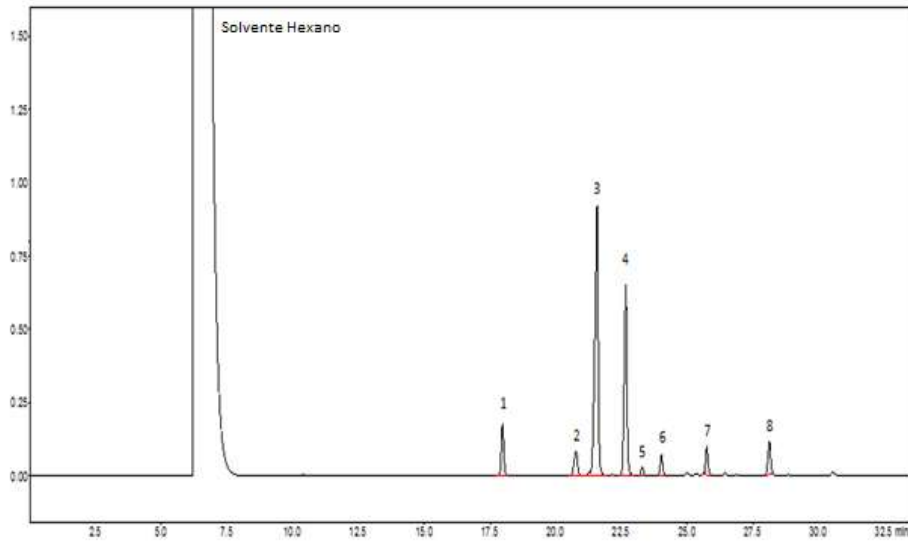


Figura 6 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com hexano em área x tempo (min).

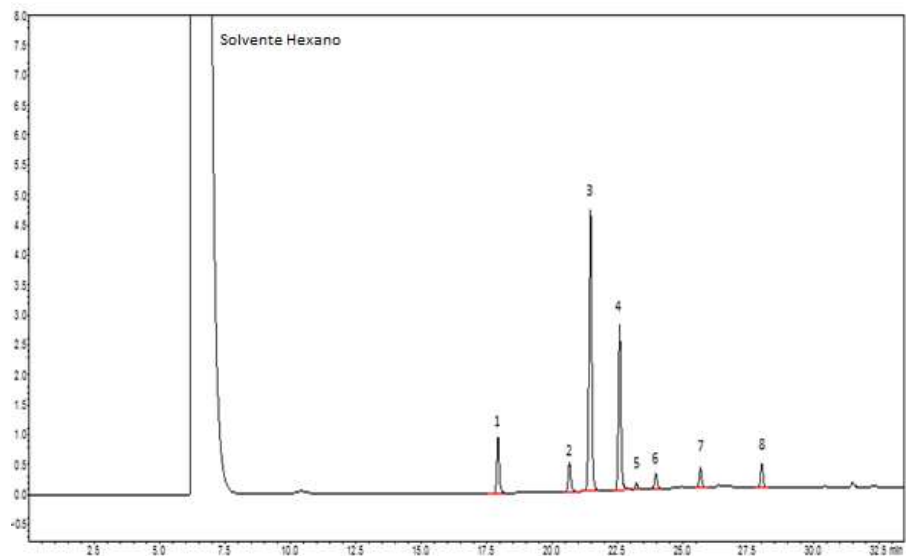


Figura 7 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com etanol em área x tempo (min).

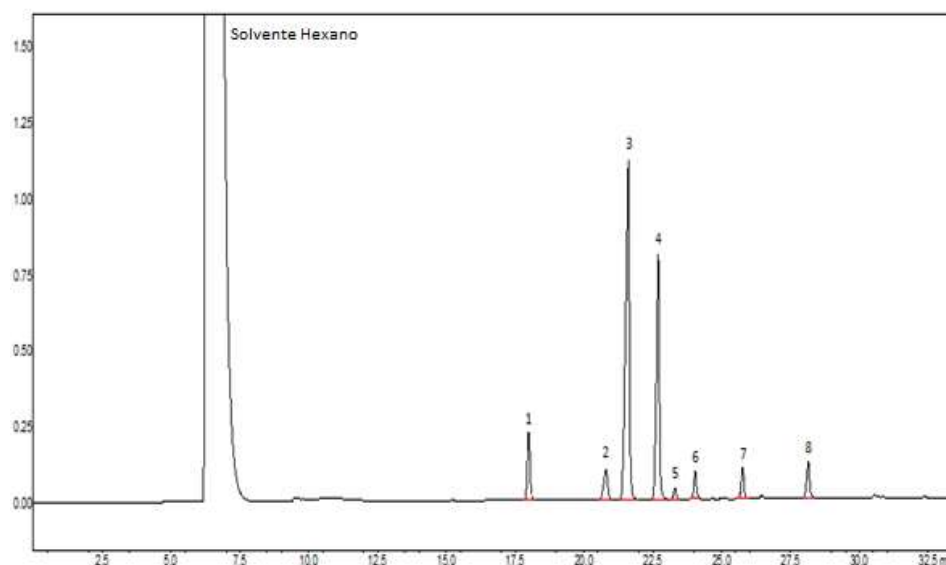


Figura 8 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com isopropanol em área x tempo (min).

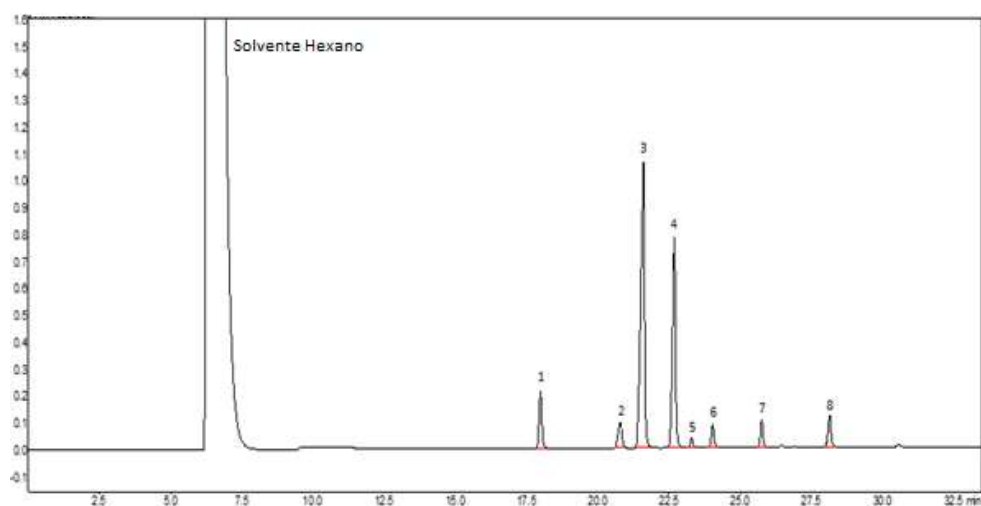


Figura 9 - Cromatograma da composição em ácidos graxos do óleo de baru extraído com isopropanol:etanol (1:1) em área x tempo (min).

Os valores expressos para a concentração de ácidos graxos representam a área integrada (Tabela 10), com os resultados estudados no presente trabalho e na Tabela 11 com os valores reportados pela literatura.

Tabela 10 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da amêndoa de baru.

Pico	Ácido graxo	Hexano	Etanol	Isopropanol	Mistura
1	C16:0 (palmítico)	7,01	8,56	7,07	7,27
2	C18:0 (esteárico)	4,68	5,40	4,52	4,24
3	C18:1 (oleico)	48,35	48,78	48,98	48,70
4	C18:2 (linoleico)	28,02	27,19	28,30	28,44
5	C20:0 (araquídico)	1,06	1,02	1,13	1,14
6	C18:3 (linolênico)	2,57	2,41	2,67	2,85
7	C22:0 (behênico)	3,61	3,11	3,22	3,19
8	C24:1 (nervônico)	4,71	3,88	4,11	4,17
Ácidos graxos saturados		16,36	19,09	15,94	15,84
Ácidos graxos insaturados		83,65	82,26	84,06	84,16

Tabela 11 - Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da amêndoa de baru (valor teórico).

Ácido graxo	Togashi, 1993.	Borges, 2013.	Pereira, 2015.	Lemos, 2012.
C16:0 (palmítico)	7,16	6,26	6,28	7,56
C18:0 (esteárico)	5,33	5,76	5,87	4,34
C18:1 (oleico)	44,53	44,87	46,66	44,58
C18:2 (linoleico)	31,7	29,3	30,84	30,92
C20:0 (araquídico)	1,4	1,42	1,38	1,24
C20:1 (gadoleico)	-	2,66	2,1	2,55
C18:3 (linolênico)	2,23	0,19	0,21	2,19
C22:0 (behênico)	3,19	4,03	2,77	2,51
C24:0 (lignocérico)	3,93	4,89	3,56	2,96
C24:1 (nervônico)	-	-	-	1,14
Ácidos graxos saturados	21,01	22,36	19,86	18,61
Ácidos graxos insaturados	78,46	77,02	79,81	81,38

Ao analisar os cromatogramas e tabelas, é possível notar que o óleo de baru apresenta um alto grau de insaturação, predominantemente constituído pelos ácidos oleico (18:1) e linoleico (18:2), os quais não se diferenciam de forma significativa ($p < 0,05$) conforme o solvente utilizado para extração e apresenta valores maiores em relação aos da literatura.

Dessa forma é possível justificar, mais uma vez, que a substituição dos solventes alternativos ao solvente hexano no processo de extração do óleo da amêndoa de baru se mostra eficaz, já que o teor de ácidos graxos insaturados permaneceu o mesmo.

5.6. Otimização da extração do óleo da amêndoa de baru em reator batelada

A avaliação da extração do óleo da amêndoa de baru foi estudada e as condições mais adequadas foram verificadas. O delineamento composto central rotacional (DCCR) avaliou o efeito de três fatores no rendimento da extração: temperatura, tempo e razão sólido:solvente. Os resultados experimentais para o hexano encontram-se na Tabela 12 e para os demais solventes na Tabela 13, com os valores decodificados das variáveis independentes.

Tabela 12 - Rendimento em óleo extraído da amêndoa de baru com o solvente hexano com o delineamento composto central rotacional.

	Parâmetros			Rendimento em óleo extraído (%)
	Temperatura (°C)	Razão s:s (m/v)	Tempo (min)	Hexano
1	45	0,75/10	42	32,39
2	45	0,75/10	96	33,78
3	45	1,5/10	42	31,90
4	45	1,5/10	96	34,26
5	85	0,75/10	42	34,25
6	85	0,75/10	96	36,59
7	85	1,5/10	42	31,21
8	85	1,5/10	96	32,05
9	30	1,0/10	69	35,91
10	100	1,0/10	69	35,74
11	65	0,5/10	69	35,47
12	65	2,0/10	69	30,16

13	65	1,0/10	23	31,61
14	65	1,0/10	115	33,11
15	65	1,0/10	69	32,67
16	65	1,0/10	69	32,65
17	65	1,0/10	69	33,39
18	65	1,0/10	69	33,15
19	65	1,0/10	69	32,67

Tabela 13 - Rendimento em óleo extraído da amêndoa de baru com os solventes etanol e isopropanol com o delineamento composto central rotacional.

Parâmetros				Rendimento em óleo extraído (%)		
Temperatura (°C)	Razão s:s (m/v)	Tempo (min)	Isopropanol	Etanol	Mistura	
1	55	0,75/10	150	37,51	18,06	37,96
2	55	0,75/10	210	36,14	18,43	37,77
3	55	1,5/10	150	31,41	17,43	31,92
4	55	1,5/10	210	32,93	18,00	33,34
5	95	0,75/10	150	35,90	28,35	40,26
6	95	0,75/10	210	37,21	29,12	38,61
7	95	1,5/10	150	35,32	21,74	36,91
8	95	1,5/10	210	36,33	19,97	29,68
9	40	1,0/10	180	36,23	20,96	35,46
10	110	1,0/10	180	35,27	28,95	38,32
11	75	0,5/10	180	39,66	24,04	41,13
12	75	2,0/10	180	31,16	17,96	25,32
13	75	1,0/10	130	36,87	22,10	36,47
14	75	1,0/10	230	35,94	23,55	37,82
15	75	1,0/10	180	34,97	23,25	36,79
16	75	1,0/10	180	34,27	23,11	37,39
17	75	1,0/10	180	35,06	22,96	36,89
18	75	1,0/10	180	34,27	23,82	36,99
19	75	1,0/10	180	34,80	23,25	37,32

As Figuras 10, 11, 12 e 13 apresentam os diagramas de Pareto, que mostram os efeitos dos parâmetros de processo, sobre o rendimento de extração, para os solventes hexano, isopropanol, etanol, e mistura isopropanol:etanol (1:1), respectivamente, em que os termos lineares estão representados pela letra L e os termos quadráticos pela letra Q.

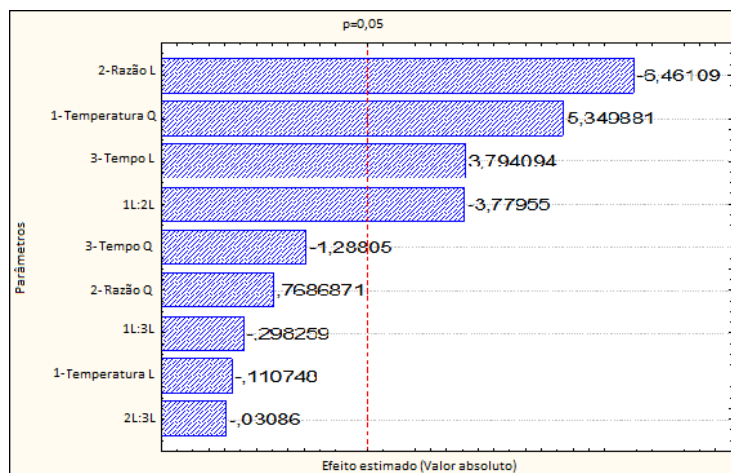


Figura 10 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando hexano.

O gráfico de Pareto indica que todas as barras referentes a cada um dos fatores que excedem a linha tracejada, F crítico, modificam a resposta final, quando utilizados em diferentes níveis. Desta maneira, ao analisar a Figura 10, os fatores temperatura (1), razão sólido:solvente (2), tempo (3) e a interação entre os fatores temperatura e razão sólido:solvente (1:2) ultrapassaram o valor de F crítico, sendo diretamente responsáveis pela modificação no rendimento de extração. O efeito linear (L) da razão sólido:solvente é o mais significativo na extração do óleo, seguido pelo efeito quadrático (Q) da temperatura, efeito linear do tempo (L) e da interação temperatura e razão s:s, com nível de confiança de 95 %.

Os rendimentos em todas as condições trabalhadas foram satisfatórios para o solvente hexano, e rendimento máximo de extração foi 36,59 %, obtido nas condições em que a razão sólido:solvente é 0,75:10, a temperatura é 85 °C e tempo de extração de 96 minutos.

O efeito positivo no rendimento em função da diminuição da razão sólido:solvente e o aumento da temperatura é justificado pelo fato de que em temperaturas maiores há aumento da solubilidade do óleo no solvente, ocasionando a diminuição da viscosidade na solução. Isso faz com que o soluto tenha maior difusividade, além de que proporções menores de sólido e maiores de solvente torna o processo mais eficiente devido ao aumento do gradiente de concentração entre as fases. Assim é possível notar que os rendimentos nos ensaios com

razão sólido:solvente 0,75/10 foram mais satisfatórios do que em razões sólido:solvente 1/10, e isso também pode ser observado em ambos em relação ao aumento de suas temperaturas nas mesmas razões sólido:solvente.

Pode-se observar na Figura 11, que o efeito linear da razão sólido:solvente é o que mais influencia no rendimento da extração do óleo de baru utilizando o isopropanol como solvente, seguido da interação entre os fatores temperatura e razão sólido:solvente. Assim como para o hexano, quanto maior a razão sólido:solvente, menor será o rendimento de extração, uma vez que o efeito é negativo. Já para a interação, o efeito é positivo no rendimento, evidenciando que o aumento da temperatura pode maximizar o rendimento, quando se tem um valor alto de razão sólido:solvente.

Este comportamento também é notado na Tabela 13, nos ensaios 4 e 8, em que um aumento na temperatura (55 °C para 95 °C) em que a razão sólido:solvente é maior (1,5/10) gera um aumento no rendimento de 32,93 % para 36,33 %, corroborando com o efeito observado na interação destes dois parâmetros.

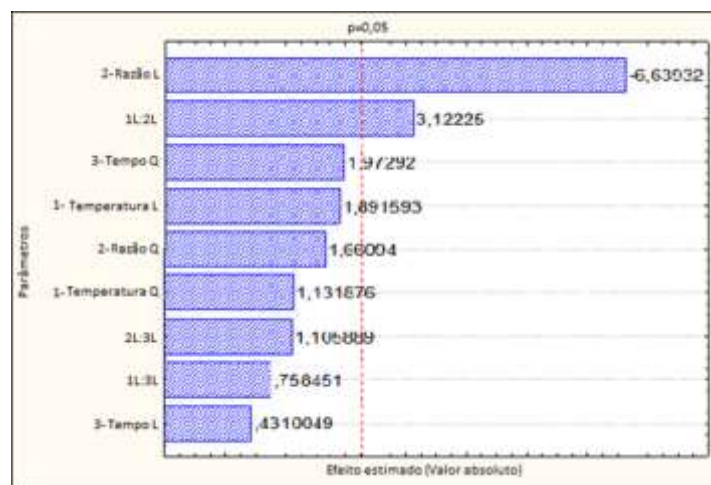


Figura 11- Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando isopropanol.

Na extração do óleo de baru utilizando o etanol como solvente (Figura 12), o efeito linear da temperatura foi a variável que apresentou maior influência, seguido do efeito negativo da razão s:s, e da interação entre os fatores temperatura e razão sólido:solvente.

Em um trabalho de extração de óleo de farelo de soja empregando etanol, Sawada (2012) afirma que a elevação da temperatura favoreceu a transferência de compostos lipídicos

quando ele verificou melhores rendimentos em temperatura de 60 °C a 90 °C comparada experimentos realizados à 40 °C.

As influências dos fatores razão sólido solvente e da interação temperatura e razão sólido solvente podem ser evidenciadas levando em consideração os valores reportados na Tabela 13, em que temperatura de 75 °C em menores valores de razão sólido solvente (0,5/10) o rendimento foi de 24,04 % e na mesma temperatura o valor máximo de razão sólido solvente (2,0/10) o rendimento caiu para 17,96 %. Logo, a temperatura tem efeito significativo quando abordada nas condições mínimas de razão sólido:solvente, a fim de maximizar a resposta, rendimento de extração.

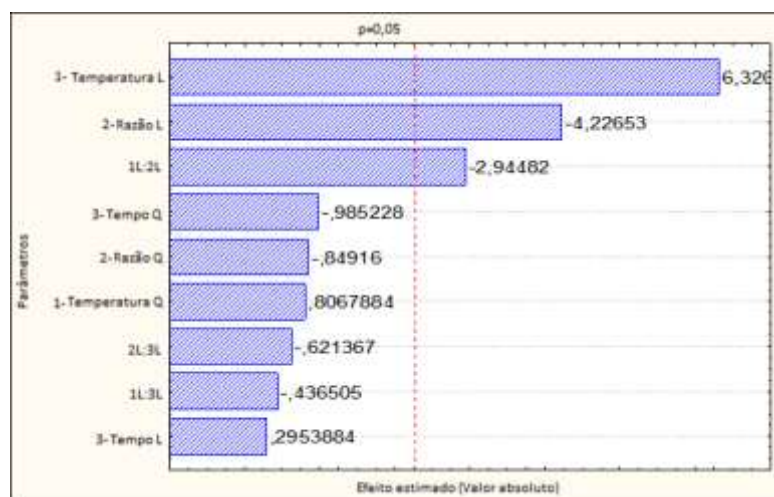


Figura 12 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando etanol.

Na Figura 13, o efeito negativo da razão sólido:solvente é o que mais afeta o rendimento de extração do óleo de baru quando o solvente é a mistura isopropanol e etanol (1:1) (2), seguido pelo efeito negativo da interação entre a temperatura e o tempo linear negativo do tempo. Assim como já discutido nos demais diagramas de Pareto, quanto menor a razão sólido:solvente, maior o rendimento de extração, evidenciado pelo ensaio 11 apresentado na Tabela 13, que obteve o maior rendimento de extração (41,13 %) no menor valor de razão sólido:solvente (0,5/10), considerando as faixas investigadas para o processo.

Para a interação temperatura e tempo, a temperatura exerce maior influência nos menores tempos de extração, o que condiz com os ensaios 13 e 14, que na temperatura de 75 °C, num tempo mínimo (130 minutos) e máximo (230 minutos), obteve rendimentos com valores muito próximos (36,47 % e 37,82 %), considerando a diferença no tempo de extração, respectivamente.

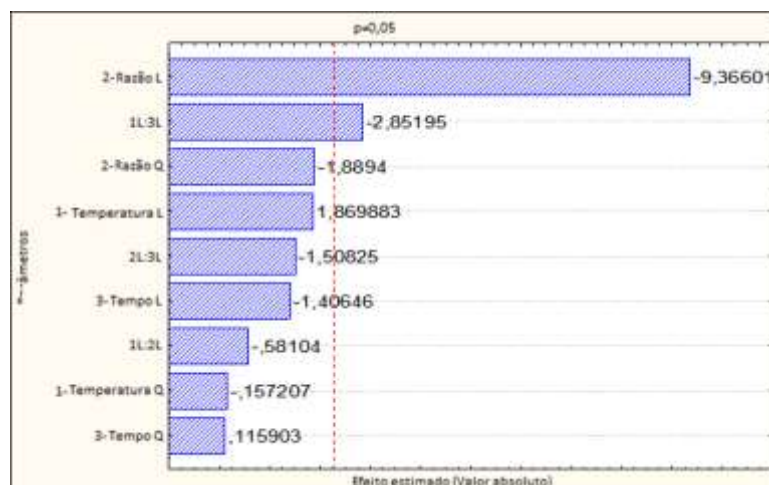


Figura 13 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração do óleo da amêndoa de baru empregando isopropanol:etanol (1:1).

Baseado nos resultados expressos nas Tabelas 12 e 13 e nos parâmetros de processo para avaliação da substituição do solvente hexano pelos solventes alternativos, verifica-se que os rendimentos observados empregando o solvente hexano foram similares mesmo variando os parâmetros de processo. Os rendimentos foram satisfatórios em toda a faixa de temperatura estudada, provavelmente porque o hexano tem maior facilidade de solubilizar o óleo, pela sua temperatura de ebulição ser relativamente baixa (68 °C) e por sua extração acontecer nos primeiros tempos de contato. Hron e Koltun (1984) relatam que a solubilidade de óleos em solvente está relacionada com a temperatura, e com a composição da matéria-prima, sendo importante critério para a extração.

Em contrapartida, menores rendimentos ocorreram quando se utilizou o etanol como solvente, até mesmo nas maiores temperaturas estudadas, de 95 e 110 °C, com rendimentos de 29,12 % e 28,95 %, respectivamente, cujos valores são inferiores aos rendimentos encontrados para os demais solventes. Ainda assim, o aumento da temperatura elevou consideravelmente as extrações utilizando etanol, e as maiores temperaturas utilizadas no processo estão relacionadas aos maiores rendimentos de extração.

O isopropanol apresentou maiores percentuais de extração em todas as temperaturas estudadas, quando comparado tanto com o etanol e hexano. Esse fator é de grande relevância, já que mesmo em temperaturas mais baixas, os rendimentos de extração são satisfatórios, sendo justificado pela facilidade que o solvente tem em aumentar a solubilidade do óleo ocasionando uma diminuição na viscosidade. O isopropanol apresenta uma cadeia carbônica maior que o etanol, o que o torna mais propício para extração de grupos funcionais polares.

Treybal (1981) reporta que para matrizes de origem vegetal, o uso de temperaturas elevadas no processo de extração pode facilitar o arraste de outras substâncias indesejáveis, e também degradar a própria matriz sólida, fatores que podem influenciar no processo de extração e por isso no rendimento. Sawada (2012) mostra que óleos vegetais obtidos de extração com isopropanol apresentam maior estabilidade a oxidação ocasionada pela temperatura quando comparados a óleos extraídos com hexano, provavelmente devido ao maior teor de oxidantes extraídos pelo solvente, juntamente como óleo.

A influência da temperatura no rendimento de extração utilizando o etanol como co-solvente também pode ser facilmente vista comparando-se os tratamentos 9 e 10 utilizando o solvente etanol puro, os quais na mesma temperatura, tempo e razão sólido solvente, tem um rendimento consideravelmente maior quando se utiliza o etanol como co-solvente.

O efeito do parâmetro razão sólido:solvente foi significativo sobre o rendimento de extração nos experimentos empregando hexano, etanol, isopropanol ou a mistura isopropanol:etanol, o que já era esperado, visto que menores razões sólido:solvente contribuem para a não saturação do solvente, facilitando assim a transferência de óleo para o solvente.

Em resumo, os rendimentos máximos foram obtidos nas condições: temperatura de 85 °C, razão sólido:solvente 0,75/10 em 96 minutos de extração empregando hexano como solvente (rendimento de 36,59 %). Para a extração utilizando etanol, o rendimento máximo foi de 29,12 % na temperatura de 95 °C, com uma razão sólido:solvente de 0,75/10 em 210 minutos de extração. Nos ensaios utilizando isopropanol, o rendimento máximo observado foi de 39,66 % na temperatura de 75 °C, razão sólido:solvente 0,5/10 em 180 minutos de extração. Empregando a mistura isopropanol:etanol (1:1) o rendimento máximo obtido foi de 41,13 % nas mesmas condições observadas quando o solvente isopropanol foi empregado.

O efeito do tempo se mostrou significativo para o processo de extração do óleo da amêndoa de baru empregando como solvente o hexano e para a mistura isopropanol:etanol. Desta forma, os ensaios cinéticos de extração foram realizados somente para essas combinações do planejamento experimental em que a resposta objetivo, rendimento de extração, obteve o seu maior resultado.

As Figuras 14, 15, 16 e 17 ilustram as superfícies de resposta com as variáveis que mostraram efeito significativo no rendimento de extração do óleo de baru. Os gráficos que tiveram mais de dois efeitos significativos foram obtidos mantendo-se uma das variáveis

constante enquanto os outros fatores variaram para prever a resposta. Como pode ser observado e já mencionado no texto, alguns gráficos revelam a interação entre fatores e sua importância no rendimento de extração do óleo.

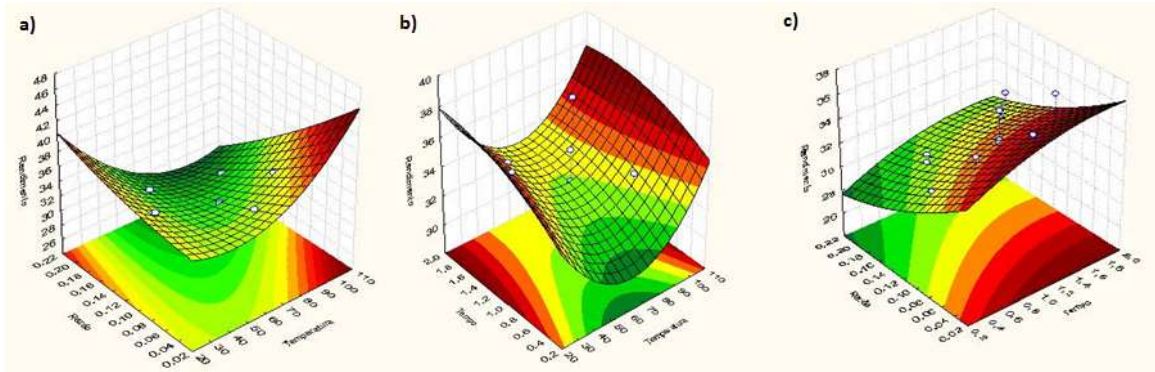


Figura 14 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o hexano como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 69 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 65 °C).

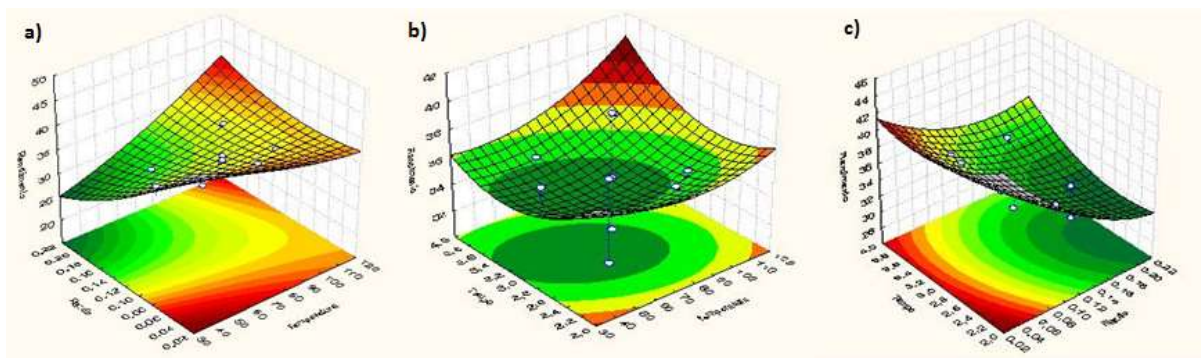


Figura 15 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o isopropanol como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).

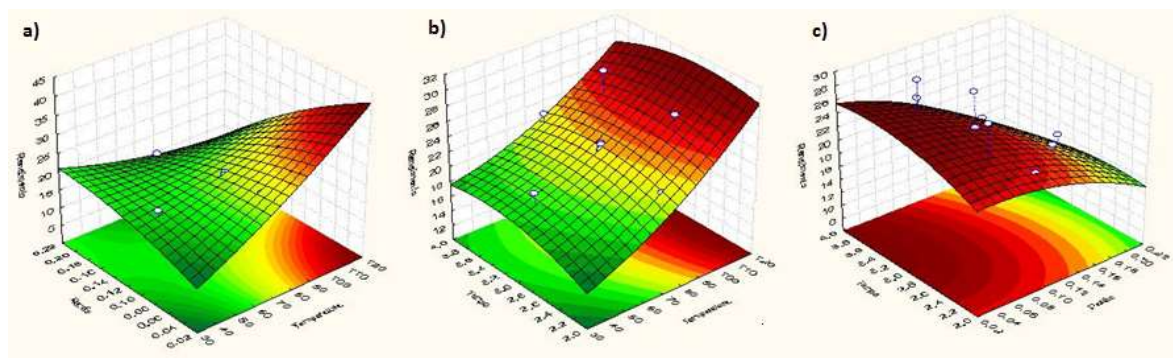


Figura 16 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando o etanol como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).

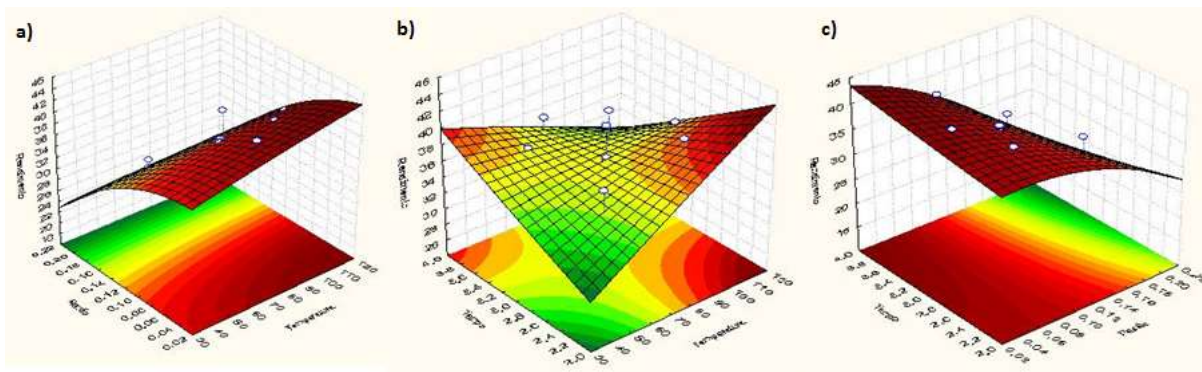


Figura 17 - Gráficos de superfície de resposta do rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru utilizando a mistura isopropanol:etanol (1:1) como solvente em função: a) da variação da razão s:s e temperatura (tempo: 180 min), b) da variação do tempo e temperatura (razão: 1/10) e c) da variação da razão e tempo (temperatura: 75 °C).

No Apêndice A deste trabalho está reportada a análise de variância (ANOVA) para o rendimento de extração do óleo da amêndoa de baru para todos os solventes do estudo. Por meio da ANOVA pode-se determinar a qualidade do ajuste do modelo. Em termos práticos, um bom modelo precisa ter uma regressão significativa e uma falta de ajustamento não significativa, com F_{cal} maior que F_{tab} , além de elevado coeficiente de determinação (R^2). Os coeficientes (analisados pelo teste t de Student ($p < 0,05$)) que compõem o modelo de rendimento de extração do óleo de baru para cada solvente estão na Tabela 14. Os coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,88 a 0,94, sendo considerados bons valores para este tipo de experimento.

A ANOVA para as extrações com os solventes etanol, isopropanol e isopropanol:etanol (1:1) apresentaram falta de ajuste significativo, concluindo que o modelo não especifica da melhor forma a relação entre a resposta e os preditores. Os efeitos não significativos foram retirados do modelo, a fim de melhorar o ajuste, porém não apresentou relevância nos resultados.

Tabela 14

5.6.1. Curvas cinéticas

Conforme mencionado anteriormente, os experimentos do planejamento experimental para extração do óleo da amêndoa de baru que tiveram o parâmetro tempo como significativo: solventes hexano e isopropanol:etanol (1:1), em suas melhores condições experimentais (Tabela 15), foram utilizados em ensaios cinéticos para a determinação dos parâmetros de transferência de massa, a fim de avaliar o comportamento da extração do óleo da amêndoa de baru. As curvas cinéticas obtidas são apresentadas na Figura 18.

Tabela 15

assim em maiores tempos obteve rendimentos mais elevados que empregando hexano. Isso também pode ser justificado, pelo fato de que a mistura isopropanol:etanol esteja arrastando outros compostos que não sejam apenas lipídios. Análises mais detalhadas do óleo obtido devem ser conduzidas para confirmar esta hipótese.

Nota-se que para a maioria dos ensaios, grande parte da extração já ocorria nos primeiros tempos, sugerindo que a etapa de lavagem do óleo superficial é muito rápida quando comparada a etapa de difusão do óleo pela matriz.

A pouca variabilidade no aumento do rendimento observado a partir de 1 hora de extração, pode ser justificado provavelmente pelas baixas razões sólido:solvente empregadas como condições experimentais, uma vez que grande parte do óleo já foi extraído gerando uma menor solubilização do óleo no solvente e uma baixa taxa de extração.

No sistema de extração utilizando hexano pode-se dizer, pela curva obtida, que a partir de 1 hora de extração, o sistema entra em equilíbrio. Porém, para o isopropanol:etanol, o processo de extração se estende até os últimos minutos.

Ressalta-se que a mistura isopropanol:etanol apresentou comportamento semelhante ao hexano no processo de extração, apresentando rendimentos ainda mais satisfatórios (41,6 %), demonstrando que a mistura tem grande potencial para ser empregado como alternativa ao uso do hexano na extração do óleo de baru e possivelmente na extração de matrizes oleaginosas.

5.6.2. Ajuste do modelo cinético de primeira e segunda ordem aos dados experimentais de extração do óleo da amêndoa de baru

Modelos cinéticos de primeira e segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais apresentados na Figura 18 a fim de se obter os parâmetros cinéticos.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos ajustados para as duas curvas cinéticas e os seus coeficientes de correlação (R^2) para o modelo de primeira ordem e os dados experimentais.

Tabela 16

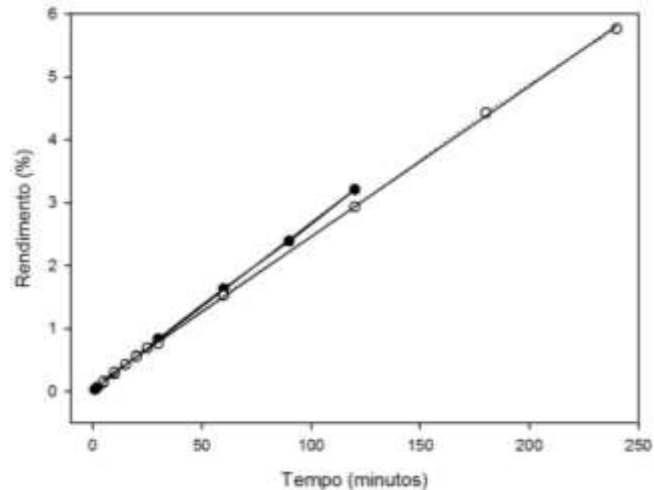


Figura 19 - Ajuste da curva cinética ao modelo de segunda ordem para extração de óleo da amêndoa de baru empregando: (●) hexano e (○) isopropanol:etanol (1:1).

Os dados experimentais relacionados ao processo de extração do óleo da amêndoa de baru empregando hexano e a mistura isopropanol:etanol (1:1), tiveram seus ajustes para os modelos de primeira ordem não satisfatórios devido aos seus coeficientes de correlação ficarem bem distantes de 1, o que não reflete em um bom ajuste.

Em contrapartida, o modelo de segunda ordem consegue explicar o comportamento dos dados experimentais e mostra relevância aos ajustes dos parâmetros ao modelo, levando em consideração coeficientes de correlação de 0,99 para ambos os solventes empregados.

O modelo de segunda ordem permite afirmar que nas condições experimentadas, a lavagem do óleo superficial e a difusão do óleo retido no interior da matriz sólida, são ambos envolvidos no processo de extração.

A transferência de massa é um parâmetro que depende de vários fatores aplicados no processo de extração, como granulometria da partícula, razão sólido:solvente, temperatura, entre outros, o que justifica o valor de k (0,0338 l/min para o hexano e 0,0080 l/min para isopropanol:etanol) serem diferentes.

Em relação ao efeito do solvente na matriz, o isopropanol:etanol apresentou um menor coeficiente de transferência de massa em relação ao hexano, e isso pode ser justificado pela razão sólido:solvente ser menor do que a utilizada na extração utilizando hexano, fazendo com que o caminho percorrido pelo óleo e o solvente através das partículas até a superfície seja menor.

Em relação a velocidade inicial de extração (h), a literatura reporta valores em torno de 0,011 e $2,9 \times 10^{-3}$ (g/ml.min). Este parâmetro está relacionado a concentração na micela de extração. Proporções maiores de sólido:solvente resultam em concentrações menores de óleo na micela, refletindo em uma menor velocidade inicial de extração, o que justifica o valor encontrado para o isopropanol:etanol ser maior do que para o hexano, 125 g/ml.min e 30 g/ml.min respectivamente.

Ao observar os valores dos parâmetros ajustados, tanto para o hexano quanto para a mistura isopropanol:etanol, percebe-se que a mistura isopropanol:etanol foi capaz de extrair mais óleo da amêndoa no final do processo que o hexano (38% e 42% respectivamente). No entanto, ambos obtiveram rendimentos satisfatórios, levando a conclusão que o isopropanol:etanol é um solvente alternativo de uso plausível.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e os objetivos propostos, conclui-se que é possível utilizar solventes alternativos no processo de extração do óleo da amêndoa de baru.

Verificou-se que a extração de lipídeos utilizando como extrator Soxhlet obteve rendimentos satisfatórios, mostrando que os solventes alternativos ao uso do solvente hexano, que obteve rendimento de 43%, são eficientes para utilização na extração do óleo da amêndoa de baru, sendo eles, etanol com rendimento de 37%, isopropanol com 41% e a mistura de solventes isopropanol:etanol (1:1) que resultou em um rendimento de 42 %.

Na caracterização da amêndoa e do óleo de baru, foram obtidos resultados similares aos já reportados em literatura. Suas características, indicam o óleo de baru como uma matéria prima de alta valor agregado. O potencial antioxidante do óleo da amêndoa de baru apresentou valores abaixo do esperado, porém não comprometendo o seu potencial para aplicação em processos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, entre outros.

Os perfis de ácidos graxos dos óleos extraídos pelos solventes empregados, a saber, isopropanol, etanol e hexano, apresentaram um elevado teor de ácidos graxos insaturados, predominantemente constituído pelos ácidos graxos, oleico (18:1) e linoleico (18:2), apresentando valores ainda maiores do que os reportados pela literatura.

Para a otimização da extração do óleo da amêndoa de baru em reatores batelada com um delineamento composto central rotacional, utilizando como parâmetros temperatura,

tempo e razão sólido:solvente, observou-se que em menores razões sólido:solvente e em elevadas temperaturas, obtém-se maiores rendimentos. A extração realizada com etanol obteve o menor rendimento (17,4%) enquanto o isopropanol e a mistura isopropanol:etanol, 31,4% e 31,9%, respectivamente, obtiveram os maiores rendimentos nas condições estabelecidas. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que o controle dos parâmetros de processo é fundamental para a obtenção de bons rendimentos na extração de óleos por solvente a partir de matrizes oleaginosas.

De um modo geral, a extração do óleo da amêndoa de baru, empregando o isopropanol, etanol e hexano, apresentou resultados satisfatórios. O isopropanol demonstrou ser um solvente com grande potencial para substituir o hexano, devido ao comportamento de extração muito semelhante. O processo de extração foi eficiente mesmo quando temperaturas baixas foram empregadas, demonstrando ser um processo viável em escala industrial. No entanto, o etanol também apresentou bons resultados de rendimento. O emprego eficiente do etanol para a extração de óleos demonstra exigir maiores cuidados com a escolha das condições de processo, o que pode ser estudado mais a fundo em um trabalho futuro. A mistura isopropanol:etanol (1:1) é consideravelmente a melhor forma de substituição ao hexano, visto que a junção do etanol ao isopropanol, além de tornar o processo de extração mais eficiente, o torna mais viável economicamente, devido a sua disponibilidade e baixo custo.

O ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais da extração cinética do óleo da amêndoa de baru indicou que o seu comportamento é mais bem descrito pelo modelo de segunda ordem, demonstrando que este ocorre por um mecanismo de lavagem e difusão do óleo pela matriz. Os coeficientes de transferência de massa demonstraram que a extração com hexano é mais rápida do que com a mistura, provavelmente pelo hexano ser apolar e viabilizar uma maior lavagem do óleo superficial, entretanto ambos foram eficientes. Os parâmetros de processo demonstraram influenciar no processo de extração, assim como o tipo de solventes empregados.

De modo geral, os solventes alternativos investigados para a extração do óleo da amêndoa de baru, mostram-se potencialmente promissores para a substituição do hexano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, S. S.; KASOJU, N.; LUTHRA, A.; SINGH, A.; SHARANABASAVA, H.; SAHU, A.; BORA, U. **Indian medicinal herbs as sources of antioxidants**. Food Research International, v. 41, p. 1-15, 2009.

ALMEIDA, S. P. **Frutas nativas do Cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes**. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. (Eds.). Cerrado: ambiente e flora. Planaltina: Embrapa-CPAC, p. 247-285, 1998.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 5. Ed. Champaign: AOCS, 2004.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 4. Ed. Champaign: AOCS, 1996.

AMINI, S. K. et al. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from *Jatropha Curcas* in Aqueous Acidic Hexane Solutions. **Journal of American Science**, 6(11), 2010.

BAKER, E. C. & Sullivan, D. A. **Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl-alcohol**. Journal of the American Oil Chemists Society, 60(7), p. 1271-1277, 1983.

BARROS, M.A.G.; **Flora Medicinal do Distrito Federal**. Brasil Florestal. Brasília. V. 12, n. 50, p. 35-45, 1982.

BATISTA, A. C. F.; RODRIGUES, H. C.; PEREIRA, N. R.; HERNADEZ-TORRONES, M. G.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F. Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 48, n. 1, 2012.

BORGES, T. H. P. **Estudo da caracterização e propriedades das amêndoas do baru e óleo de baru bruto submetido ao aquecimento**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás. Goiás, Goiânia, 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. Brasília, DF: ANVISA, 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Brasília, DF: ANVISA, 2005. Disponível em: <<http://legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>>>.

CAPELLINI, M.C. **Extração de óleo de farelo de arroz utilizando solvente alcoólico: avaliação de alteração na fração proteica e na composição do óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP. SP, Pirassununga, 2013.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agroanalysis**, São Paulo, v. 21, n. 9, p. 28-31, 2001.

CENTRO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO DA FLORA- CNCFLORA. Brasília, 16 jan. 2014. Disponível em: < <http://cncflora.jbrj.gov.br/cerrado>>. Acesso em: 10 dez. 2019.

CRUZ, K. S. **Isolamento, fracionamento e caracterização parcial das proteínas de amêndoas de Baru (*Dipteryx alata vog.*)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Nutricionais) – Universidade Estadual Paulista. SP, Araraquara, 2010.

DA CRUZ, K.S.; DA SILVA, M.A.; DE FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.91, p.2006-2012, 2011.

DANISCO, P. P. **Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction from an economic and environmental standpoint**. Versailles: ISASF, 2001.

DRUMMOND, A. R. F. et al. Metanol e etanol como solventes na extração de óleo de mamona. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE BIODIESEL**, 1., 2007, Brasília, DF. Anais. Brasília, DF, 2007.

FERNANDES, D. C. **Composição química e valor protéico da amêndoa de baru de plantas nativas do cerrado da região sudeste do estado de Goiás**. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) – Faculdade de Nutrição, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

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

FETZER, D. L.; CRUZ, P. N.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L. Extraction of baru (*Dipteryx alata* vogel) seed oil using compressed solvents technology. **The Journal of Supercritical Fluids**. Curitiba, v.137, p. 23-33, 2018.

FIORINI, A. M. R. **Atividade funcional e antioxidante das amêndoas do baru**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2018.

FORNASARI, C. H. **Otimização da extração de óleo por solventes e secagem em espécies vegetais com potencial energético**. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel. 2015.

FRANCO, L. F. M.; PESSÔA FILHO. P.D.A. On the solubility of proteins as a function of pH: Mathematical development and Application. *Fluid Phase Equilibria* 306, p.242– 250, 2011.

FREITAS, J. B. **Qualidade nutricional e valor protéico da amêndoa de baru em relação ao amendoim, castanha-de-caju e castanha-do-pará**. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás. Goiás, Goiânia, 2009.

FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, v. 23, p. 269-279, 2010.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.27, supl. 1, p.14-17, 2007.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; KRISHNA, J.; PARIBAR, D. C.; SRIVASTAV, P. R.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N.; *Int. J. Food Sci. Technol.* 38, p. 369, 2003.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 1024p. 3 ed., PrenticeHall, 2003.

GOMES, A.C.G; FLEURY, C.S; ZUNICA, A.D.G; PINEDO, A.A; CARDOSO, R.M. **Cinética de extração do óleo de babaçu visando a produção de biodiesel**. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v. 9, n.17; p. 3334, 2013.

GUIMARAES, M. C.; KOBORI, C. N. Caracterização físico-química da amêndoa e do óleo extraído do baru provenientes de Minas Gerais. **XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.

HARRIS, W. D., & HAYWARD, J. W. Isopropanol as solvent for extraction of cottonseed oil. III. The use of recycling to effect solvent economy. **Journal of the American Oil**

ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **Journal of Engineering and Applied Sciences**. Vol.3. n° 3. p. 49-54. 2008.

LIMA, J. C. R. **Efeitos dos parâmetros da extração e avaliação da qualidade física e química dos óleos de baru e amendoim**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás. Goiás, Goiânia, 2012.

LIMA, J. C. R.; FREITAS, J. B.; CZEDER, L. P.; FERNANDES, D. C.; NAVES, M. M. V. **Qualidade microbiológica, aceitabilidade e valor nutricional de barras de cereais formuladas com polpa e amêndoa de baru**. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos. Curitiba, v. 28, n. 2, p.331-343, 2010.

LIRA, F. F.; MACHADO, W.; SANTOS, J. V. D.; TAKAHASHI, S. A.; GUIMARÃES, M. F.; LEAL, A. C. Avaliação da composição centesimal de frutos de macaúba. In: **Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**. 3. Anais. Londrina, 2014.

LUZIA, D. M. M. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. Tese - (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

MACIEL JUNIOR, S. **Caracterização físico-química, qualidade e estabilidade oxidativas do óleo de *Dipteryx alata* Vog. (baru)**. 105f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2010.

MARIN, A. M. F.; SIQUEIRA, E. M. A.; ARRUDA, S. F. Minerals, phytic acid and tannin contents of 18 fruits from the Brazilian savanna. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60, n. S7, p. 117-187, Sep. 2009.

MARQUES, F., NETO, J., CUNHA, L., PAULA, J., & BARA, M. Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oilseeds obtained through pressing. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 25 (5), p. 522-525, 2015.

MARTINS, B. A. **Desenvolvimento tecnológico para o aprimoramento do processamento de polpa e amêndoa do baru (*Dipteryx alata* Vog.)**. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipídios. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. cap. 4, p. 131-178.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: etanol absoluto**. São Paulo, 2006a. p. 6.

MERRIL, A. L. WATT, B. K. **Energy value of foods: basis and derivation**. Washington: United States Department of Agriculture, 1973. 105 p.

MEZIANE, S; KADI, H; LAMROUS, O. **Kinetic study of oil extration from olive foot cake**. *Grasas y aceites*. v. 57(2). p. 157-179. 2006.

Ministério do Meio Ambiente – MMA. **O Bioma Cerrado**. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado>>. Acesso em: 19 fev. 2019.

Ministério do Meio Ambiente – MMA. **O Bioma Cerrado**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado>>. Acesso em: 19 fev. 2019.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 150p, 1998.

MUHAMMAD HAZWAN, H; AZLINA, C.M; HASFALINA,C.M; ZURINA, Z.A; HISSHAMUDDIN, J. Optimization and kinetics study of Gaharu oil extraction. **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**. Volume 7, nº 6. p. 454-457. 2013.

OLIVEIRA SOUSA, A. G.;; FERNANDES, D. C.;; ALVES A. M.; , FREITAS, J. B., NAVES, M. M. V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**. Barking, v. 44, n.7 p. 2319–2325, 2011.

OLIVEIRA, A. C. D'. **Desenvolvimento de bebida aromatizada da amêndoa de baru**
(

ROCHA, L. S.; SANTIAGO, R. A. C. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix Alata* vog.) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 29, n.4, p. 820-825, 2009.

RODRIGUES, C.E.C. **Utilização de um solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. Tese (Livre docência). Área de concentração: Equilíbrio de fases e Processos de separação na indústria de alimentos. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. USP. SP, Pirassununga, 2011.

SANCHEZ, R. M. **Estudo fitoquímico e propriedades biológicas da**

SONG, Y.; DU, B.; ZHOU, T.; HAN, B.; YU, F.; YANG, R.; HU, X.; NI, Y.; LI, Q. Optimization of extraction process by response surface methodology and preliminary structural analysis of polysaccharides from defatted peanut (*Arachis hypogaea*) cakes. **Carbohydrate Research**. v. 346, p. 305–310, 2011.

SULAIMAN, S.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. **Journal of Food Engineering**. v. 114, p. 228–234, 2013.

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

TODA, A.T; SAWADA, M. M; RODRIGUES, C.E.C. Kinetics of soybean oil extration using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**. v. 98. p. 1-10. 2016.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Avaliação nutricional da proteína e do óleo de sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 66-69, 1993.

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

TREYBAL, R.E. **Mass Transfer Operations**. 3 Edição. Mc Graw –Hill Book Company. Singapore, 1981.

VALLILO, M. I.; TAVARES, M.; AUED, S. Composição química da polpa e da semente do fruto do cumbaru (*Dipteryx alata* Vog) – caracterização do óleo da semente. **Rev. Inst. Flor.**, São Paulo, v. 2, n. 2, p. 115- 125, 1990.

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

VIEIRA, R. F.; COSTA, T. A.; SILVA, D.B.; FERREIRA, F. R.; SANO, S. M.; **Frutas Nativas da Região Centro-Oeste do Brasil**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa. Recursos genéticos e biotecnologia, 2006.

VIEIRA, R. F.; COSTA, T. A. **Frutas Nativas do Cerrado: Qualidade Nutricional e Sabor Peculiar**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa. Recursos genéticos e biotecnologia, 2007.

APÊNDICE A

Tabela 18

Tabela 19 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente isopropanol.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
----------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	----------

Tabela 20 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente etanol.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
----------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	----------

Tabela 21 - Análise de Variância (ANOVA) para a extração do óleo de baru com solvente isopropanol:etanol (1:1).

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
----------------	----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	----------