

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**LINAMARYS APARECIDA DE OLIVEIRA PAULO**

**PROPRIEDADES TÉCNICO-FUNCIONAIS DE ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata*  
Vog.): UM PROMISSOR INGREDIENTE PARA A INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2020**

**LINAMARYS APARECIDA DE OLIVEIRA PAULO**

**PROPRIEDADES TÉCNICO-FUNCIONAIS DE ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata*  
Vog.): UM PROMISSOR INGREDIENTE PARA A INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*

Orientadora: Márcia Cristina T. R. Vidigal

Coorientadores: Valéria Paula Rodrigues Minim  
Luis Antonio Minim

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

P331p  
2020 Paulo, Linamarys Aparecida de Oliveira, 1994-  
Propriedades técnico-funcionais de óleo de baru (*Dipteryx  
alata* Vog.) : um promissor ingrediente para a indústria de  
alimentos / Linamarys Aparecida de Oliveira Paulo. – Viçosa,  
MG, 2020.

73 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Marcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Baru. 2. Emulsões. 3. Reologia. I. Universidade Federal  
de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.  
II. Título.

CDD 22. ed. 665.35

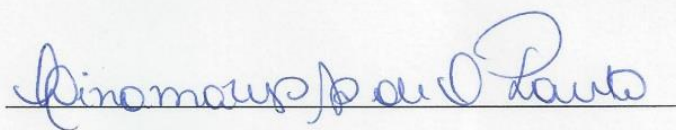
LINAMARYS APARECIDA DE OLIVEIRA PAULO

**PROPRIEDADES TÉCNICO-FUNCIONAIS DE ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata*  
Vog.): UM PROMISSOR INGREDIENTE PARA A INDÚSTRIA DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Magister Scientiae*

APROVADA: 28 de julho de 2020

Assentimento:



Linamarys Aparecida De Oliveira Paulo  
Autora



Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal  
Orientadora

*Aos meus pais, Arlinda e José, por serem meus exemplos de amor,  
perseverança e dedicação.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, pela vida. Por iluminar meus pensamentos, pelas conquistas e realizações.*

*Aos meus amados pais, Arlinda e José, obrigada por todo amor, dedicação, apoio e encorajamento.*

*Às minhas irmãs Raquel e Michelle, pela força, incentivo e amizade. Felipe, Larissa e Vitor, obrigada por todo carinho e cumplicidade.*

*Aos meus avós, obrigada por serem meu exemplo de vida, resiliência e bondade.*

*À minha orientadora, Profa. Dra. Márcia, pela oportunidade de realização deste trabalho e valiosos ensinamentos, meu agradecimento e admiração pelo exemplo de orientação, disposição e auxílio durante todas as etapas do projeto.*

*Aos coorientadores Profs Drs. Valéria Paula Rodrigues Minim e Luis Antonio Minim obrigada pelas contribuições ao meu trabalho, acesso ao laboratório e uso de equipamentos.*

*À Profa. Dra. Andrea Alves Simiqueli, agradeço pela ajuda e disponibilidade em contribuir para a melhoria deste trabalho. À Profa. Dra. Ana Clarissa dos Santos Pires pelas sugestões e uso dos equipamentos. Ao Prof. Dr. Eduardo Basílio Oliveira pelos ensinamentos e incentivo.*

*Às estagiárias Samantha e Isabelle pela companhia e auxílio nos experimentos.*

*Aos pós-graduandos Raquel, Natália, Larissa, Nataly, Tomás e Felipe pelo auxílio nas análises. À técnica Andressa e Sr. Francisco da Fruticultura, obrigada por toda ajuda e disponibilidade. À Profa Kelly Gandra pelo suporte à realização das análises na UNICAMP.*

*Aos amigos da pós, Raquel, Laís, Ana, Danielle, Valdeir e Thamiris pelos bate papos e momentos de descontração.*

*Aos amigos da graduação, especialmente Priscila e Nádja pela força e apoio de sempre.*

*À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização do mestrado.*

*Ao IFSudeste MG-Campus Rio Pomba, pela base de todo conhecimento.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo e pelo apoio financeiro ao projeto.*

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.*

*Obrigada!*

## **BIOGRAFIA**

LINAMARYS APARECIDA DE OLIVEIRA PAULO, filha de José da Silva Paulo e Arlinda Pereira de Oliveira Paulo, nasceu em Porto Firme, Minas Gerais, em 28 de julho de 1994.

Em março de 2013, iniciou o Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais - Campus Rio Pomba, graduando-se em fevereiro de 2017.

Em março de 2018, iniciou o Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa.

Em julho de 2020 submeteu-se a defesa da dissertação.

## RESUMO

PAULO, Linamarys Aparecida de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2020. **Propriedades técnico-funcionais de óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.): um promissor ingrediente para a indústria de alimentos.** Orientadora: Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal. Coorientadores: Valéria Paula Rodrigues Minim e Luis Antonio Minim

O baru (*Dipteryx alata* Vog.) é um fruto típico do Cerrado brasileiro, utilizado na culinária regional, e pouco explorado industrialmente. Sua semente contém um óleo constituído, majoritariamente, de ácidos graxos insaturados e substâncias bioativas com capacidade antioxidante. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o óleo de baru a fim de aplicá-lo em formulações coloidais do tipo óleo/água (O/A) em diferentes condições de força iônica (0, 100 e 200 mmol/L) e pH (6, 7 e 8) e avaliar sua estabilidade cinética ao longo de 28 dias. Os parâmetros físico-químicos do óleo de baru foram analisados de acordo com os métodos oficiais da *American Oil Chemists' Society* (AOCS). O perfil de triacilgliceróis e ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa. Os teores de compostos fenólicos e de carotenoides determinados por espectroscopia eletrônica. A estabilidade térmica e oxidativa foi avaliada por TGA e Rancimat, respectivamente. A tensão interfacial dinâmica do óleo de baru/água foi determinada por tensiometria de gota pendente. A estabilidade cinética das emulsões formuladas foi avaliada por meio do potencial zeta, diâmetro médio das gotículas, polidispersidade, propriedades reológicas, microestrutura e índice de cremeação. A tensão interfacial de equilíbrio e a reologia das interfaces O/A foram investigadas para elucidar suas contribuições na estabilidade cinética das emulsões com óleo de baru. As propriedades físico-químicas do óleo de baru incluem: ácido graxo livre de 0,08 % de ácido oleico; índice de peróxido igual a 6,69 meq O<sub>2</sub>/kg de óleo; teor de umidade de 0,03%; densidade igual a 0,92 g/cm<sup>3</sup>; viscosidade de 32,9 mPa.s a 40 °C e índice de refração de 1,47. Os conteúdos de fenólicos e carotenoides foram 282,06 ± 5,51 mg EAG.100 g<sup>-1</sup> e 10,8 ± 2,79 µg β-caroteno/g, respectivamente. O óleo de baru é formado predominantemente por triacilgliceróis de cadeia longa e contém um alto teor de ácidos graxos insaturados (84,04%). A estabilidade térmica do óleo de baru foi próxima a óleos vegetais insaturados comumente consumidos, e o tempo de indução obtido de 10,99 h indicou boa estabilidade oxidativa. A tensão interfacial dinâmica entre o óleo de baru e água decaiu para 10,63 mN.m<sup>-1</sup>. O pH e o tempo de armazenamento, respectivamente, diminuiu e aumentou (em módulo) significativamente o potencial zeta; e aumentaram o diâmetro médio das gotículas (p < 0,05). Todos os sistemas apresentaram potencial zeta superior a 39 mV (em módulo), diâmetro médio das gotículas inferior a 390 nm

e foram caracterizados como fluidos newtonianos. O baixo índice de polidispersidade ( $< 0,39$ ) não foram influenciados pelas variáveis estudadas. Na presença de NaCl (100 e 200 mM) houve flocculação de gotículas, porém nenhuma alteração visual foi observada nas emulsões armazenadas por 28 dias a 25 °C. A baixa tensão interfacial (1,21 a 3,40 mN.m<sup>-1</sup>) e o caráter predominantemente elástico da interface favoreceram a formação e não coalescência rápida das gotículas de óleo, respectivamente. Com base na caracterização físico-química, composição nutricional, estabilidade térmica e oxidativa do óleo de baru, bem como a sua atuação em sistemas emulsionados estáveis cineticamente por 28 dias, o óleo de baru é um promissor ingrediente alimentar para o desenvolvimento de novos produtos baseados em emulsão, com potencial aplicação em diversas áreas industriais. Este estudo poderá contribuir para o maior uso do baru e proporcionar impacto científico, tecnológico e socioeconômico para a região do Cerrado Brasileiro.

**Palavras-chave:** Óleo de baru. Emulsões. Reologia

## ABSTRACT

PAULO, Linamarys Aparecida de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2020. **Technical-functional properties of baru oil (*Dipteryx alata* vog.): A promising ingredient for the food industry.** Adviser: Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal. Co-advisers: Valéria Paula Rodrigues Minim and Luis Antonio Minim

The baru (*Dipteryx alata* Vog.) it is a typical fruit from the Brazilian Cerrado, used in regional cuisine, and little explored industrially. Its seed contains an oil made up mostly of unsaturated fatty acids and bioactive substances with antioxidant capacity. The objective of this work was to characterize baru oil in order to apply it in colloidal formulations of the oil/water (O/W) type under different conditions of ionic strength (0, 100 and 200 mmol/L) and pH (6, 7 and 8) and evaluate its kinetic stability over 28 days. The physical-chemical parameters of baru oil were analyzed according to the official methods of the *American Oil Chemists' Society* (AOCS). The profile of triacylglycerols and fatty acids was determined by gas chromatography. The contents of phenolic compounds and carotenoids determined by electronic spectroscopy. Thermal and oxidative stability was assessed by TGA and Rancimat, respectively. The dynamic interfacial tension of baru oil / water was determined by drop droplet tensiometry. The kinetic stability of the formulated emulsions was evaluated by means of the zeta potential, average droplet diameter, polydispersity, rheological properties, microstructure and creaming index. The equilibrium interfacial tension and the rheology of the O/W interfaces were investigated to elucidate their contributions to the kinetic stability of baru oil emulsions. The physicochemical properties of baru oil include: 0.08% oleic acid free fatty acid; peroxide number equal to 6.69 meq O<sub>2</sub>/kg of oil; moisture content of 0.03%; density equal to 0.92 g/cm<sup>3</sup>; viscosity of 32.9 mPa.s at 40 °C and refractive index of 1.47. The phenolic and carotenoid contents were 282.06 ± 5.51 mg EAG.100 g<sup>-1</sup> and 10.8 ± 2.79 µg β-carotene/g, respectively. Baru oil is formed predominantly by long chain triacylglycerols and contains a high content of unsaturated fatty acids (84.04%). The thermal stability of baru oil was close to that of commonly consumed unsaturated vegetable oils, and the induction time obtained of 10.99 h indicated good oxidative stability. The dynamic interfacial tension between baru oil and water dropped to 10.63 mN.m<sup>-1</sup>. The pH and the storage time, respectively, decreased and significantly increased (in module) the zeta potential; and increased the average droplet diameter (p < 0.05). All systems had a zeta potential greater than 39 mV (in module), an average droplet diameter of less than 390 nm and were characterized as Newtonian fluids. The low polydispersity index (< 0.39) was not influenced

by the studied variables. In the presence of NaCl (100 and 200 mM) droplets flocculated, but no visual changes were observed in the emulsions stored for 28 days at 25 °C. The low interfacial tension (1.21 to 3.40 mN.m<sup>-1</sup>) and the predominantly elastic character of the interface favored the formation and rapid coalescence of the oil droplets, respectively. Based on the physico-chemical characterization, nutritional composition, thermal and oxidative stability of baru oil, as well as its performance in emulsified systems kinetically stable for 28 days, baru oil is a promising food ingredient for the development of new products based on emulsion, with potential application in several industrial areas. This study may contribute to the greater use of baru and provide scientific, technological and socioeconomic impact for the Brazilian Cerrado region.

**Keywords:** Baru oil. Emulsions. Rheology

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Curva de escoamento para o óleo de baru.....	28
<b>Figura 1.2.</b> Curvas TG/DTG durante o aquecimento da amostra de óleo de baru a uma taxa de 10 °C/min.....	33
<b>Figura 1.3.</b> Curva de decaimento de tensão interfacial de óleo de baru-água a 25 °C. ....	35
<b>Figura 2.1.</b> Perfis de decaimento da tensão interfacial obtidos do sistema contendo óleo de baru e soluções aquosas em diferentes concentrações de NaCl e valores de pH. ....	51
<b>Figura 2.2.</b> Ângulo de fase (A), módulo viscoelástico (B), elasticidade dilatacional (C) e viscoelasticidade dilatacional (D) em função da frequência para as interfaces óleo-água obtidas para os sistemas com diferentes concentrações de NaCl e valores de pH.....	54
<b>Figura 2.3.</b> Reogramas com valores médios de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) à temperatura de 25 °C para as emulsões com diferentes concentrações de NaCl e valores de pH.....	55
<b>Figura 2.4.</b> Micrografias das emulsões preparadas com óleo de baru, adicionadas de NaCl e em diferentes condições de pH, avaliadas antes e após o armazenamento a 25 °C. ....	61
<b>Figura 2.5.</b> Fotografias das emulsões com óleo de baru nas diferentes condições de pH e concentração de NaCl após 28 dias de armazenamento a 25 °C.....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.</b> Parâmetros de qualidade do óleo de sementes de baru ( <i>Dipteryx alata</i> Vog.) extraído por prensagem a frio.....	26
<b>Tabela 1.2.</b> Composição de ácidos graxos do óleo de sementes de baru ( <i>Dipteryx alata</i> Vog.) .....	30
<b>Tabela 1.3.</b> Composição em triacilgliceróis (TAGs) no óleo de baru ( <i>Dipteryx alata</i> Vog.) .	31
<b>Tabela 2.1.</b> Valores da viscosidade absoluta das emulsões contendo óleo de baru e a tensão interfacial de equilíbrio ( $\gamma_{eq}$ ) obtidas das soluções que compõem o sistema emulsionado. ....	50
<b>Tabela 2.2.</b> Valores de potencial zeta (mV) das gotículas de óleo de baru para as emulsões em diferentes condições de pH e concentrações de NaCl após homogeneização e armazenamento de 28 dias a 25 °C. ....	56
<b>Tabela 2.3.</b> Modelos de regressão para diâmetro médio (d) e potencial zeta ( $\zeta$ ) em função da concentração de NaCl ( $x_1$ ), pH ( $x_2$ ) e tempo de armazenamento ( $x_3$ ). ....	57
<b>Tabela 2.4.</b> Diâmetro médio (d, nm) e índice de polidispersidade (PDI) das gotículas de óleo de baru para as emulsões em diferentes condições de pH e concentrações de NaCl, após homogeneização e armazenamento ao longo de 28 dias a 25 °C. ....	60

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>15</b>
<b>ARTIGO 1. ÓLEO EXTRAÍDO DE SEMENTES DE BARU (<i>Dipteryx alata</i> Vog.): COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA. ....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
2.1. Material .....	21
2.2. Caracterização Físico-química do óleo de baru .....	22
2.3. Viscosidade.....	22
2.4. Cor .....	22
2.5. Determinação de compostos fenólicos .....	22
2.6. Determinação de carotenoides totais .....	23
2.7. Composição dos ácidos graxos .....	23
2.8. Composição de triacilglicerol .....	23
2.9. Determinação da estabilidade térmica .....	24
2.10. Determinação da estabilidade oxidativa .....	24
2.11. Tensão interfacial .....	24
2.12. Análise estatística .....	25
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
3.1. Caracterização físico-química do óleo de baru.....	25
3.2. Viscosidade.....	27
3.3. Cor .....	28
3.3. Composição de ácidos graxos .....	29
3.4. Composição de triacilglicerol .....	30
3.5. Compostos fenólicos totais (CFT) .....	31
3.6. Carotenoides totais.....	32
3.7. Comportamento térmico.....	32
3.8. Estabilidade oxidativa.....	33
3.9. Tensão interfacial dinâmica .....	34
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>35</b>
<b>ARTIGO 2. ÓLEO DE BARU (<i>Dipteryx alata</i> Vog.) APLICADO NA FORMAÇÃO DE EMULSÕES O/A: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E INTERFACIAIS. ....</b>	<b>42</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
2.1. Material .....	46
2.2. Design experimental.....	46

2.3.	Preparação das emulsões .....	46
2.4.	Tensão interfacial e reologia dilatacional interfacial .....	47
2.5.	Caracterização das emulsões.....	47
2.5.1.	Ensaio reológico .....	47
2.5.2.	Potencial zeta ( $\zeta$ ).....	48
2.5.3.	Diâmetro médio das gotículas de óleo e índice de polidispersidade das emulsões.....	48
2.5.4.	Microestrutura .....	48
2.5.5.	Estabilidade macroscópica.....	49
2.6.	Análise estatística .....	49
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
3.1.	Tensão dinâmica interfacial .....	49
3.2.	Propriedades reológicas dilatacionais .....	52
3.3.	Propriedades reológicas de cisalhamento .....	55
3.4.	Potencial zeta .....	56
3.5.	Diâmetro médio das gotículas de óleo e índice de polidispersidade das emulsões.....	57
3.6.	Microestrutura .....	59
3.7.	Estabilidade macroscópica .....	62
4.	CONCLUSÃO.....	62
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
MATERIAL SUPLEMENTAR .....		69
CONCLUSÃO GERAL .....		72

## INTRODUÇÃO GERAL

O Cerrado brasileiro é um bioma rico em espécies frutíferas que se destacam por suas peculiaridades sensoriais e nutricionais, mas que são pouco exploradas industrialmente. Dentre essas espécies tem-se o baru (*Dipteryx alata* Vog.), um fruto com características nutricionais interessantes que podem produzir benefícios à saúde. Além de uma polpa carnosa muito utilizada na culinária, o baru possui também uma semente oleaginosa que pode ser utilizada pela indústria para obtenção de óleo vegetal. O óleo extraído dessas sementes possui alto teor de ácidos graxos insaturados (FERNANDES *et al.*, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2016; TAKEMOTO *et al.*, 2001; VERA *et al.*, 2009) e quantidades significativas de tocoferóis e fitoesteróis (MARQUES *et al.*, 2015). Porém, por se tratar de uma cultura pouco explorada, a extração e a produção do óleo se concentram basicamente em atender o comércio regional. Uma alternativa para aumentar a aplicação e o uso desta oleaginosa é empregar o óleo como ingrediente na formação de sistemas emulsionados. Incorporar o óleo de baru em diferentes matrizes alimentares e aumentar a bioacessibilidade e biodisponibilidade de seus constituintes lipofílicos são aspectos que favorecem o uso deste óleo em emulsões.

As emulsões são amplamente encontradas na indústria de alimentos, como exemplos básicos leite, molhos, maionese, sopas, manteiga, e etc. São dispersões de dois líquidos de baixa miscibilidade, nas quais um dos líquidos está disperso em forma de pequenas gotículas em outro líquido. As emulsões óleo-em-água desenvolvidas neste trabalho, possuem gotículas de óleo dispersas em uma fase aquosa (MCCLEMENTS, 2015; PAL, 2011). Por se tratar de um sistema termodinamicamente instável, uma das maiores dificuldades da indústria alimentícia é desenvolver produtos baseados em emulsão que sejam estáveis cineticamente por um certo período de tempo. Os processos responsáveis por promoverem a desestabilização de emulsões são descritos como amadurecimento de Ostwald, separação gravitacional, floculação e coalescência (CHUNG; MCCLEMENTS, 2014; MEDRONHO *et al.*, 2018; TCHOLAKOVA *et al.*, 2006), e que dependem de variáveis como pH, força iônica, temperatura e tempo de armazenamento (MCCLEMENTS, 2016), entre outros fatores como a concentração de substâncias presentes na fase aquosa (por exemplo, polissacarídeos).

A estabilidade cinética de emulsões está intimamente relacionada à magnitude do potencial zeta, distribuição de tamanho das gotas, reologia das emulsões e principalmente, as propriedades da interface. O estudo destas propriedades permite compreender e indicar possíveis mudanças na constituição da emulsão, e assim na avaliação de sua estabilidade cinética. Além das propriedades citadas, os resultados obtidos por microscopia, taxa de

cremeação, dentre outros permitem uma maior precisão da identificação dos mecanismos de instabilidade. Em tempo, a estabilidade cinética das emulsões está em parte relacionada a formação de um filme interfacial mecanicamente forte e elástico, e pode ser estudado a partir da reologia interfacial dilatacional. É de conhecimento geral que a combinação viscosidade, tensão inicial e um elevado módulo elástico são muito úteis para a estabilização das emulsões (QIAO *et al.*, 2015).

Ainda que seja relatado efeitos benéficos à saúde com possíveis atividades biológicas como antioxidantes, anti-inflamatória, antitumorais e hipocolesterolêmica, existem poucos dados sobre o óleo extraído das sementes de baru e não há relatos de um estudo abrangente sobre a caracterização reológica interfacial e da estabilidade cinética de emulsões incorporadas com esse óleo. Contudo, é de fundamental importância estudos científicos com o intuito de difundir e despertar interesse na comercialização do óleo de baru, e agregar valor a produtos derivados do óleo, sinalizando o aproveitamento de recursos naturais com desenvolvimento sustentável e contribuição social para o Cerrado brasileiro.

Este estudo foi dividido em 2 artigos, sendo o primeiro um estudo aprofundado sobre a composição físico-química e propriedades funcionais (teor de compostos fenólicos e carotenoides) do óleo extraído da semente de baru (*Dipteryx alata* Vog.); e o segundo em que emulsões do tipo óleo em água (O/A) contendo óleo de baru foram desenvolvidas e avaliadas quanto o efeito do pH, adição de NaCl e tempo de armazenamento na estabilidade cinética dos sistemas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHUNG, C.; MCCLEMENTS, D. J. Structure-function relationships in food emulsions: Improving food quality and sensory perception. **Food Structure**, v. 1, n. 2, p. 106–126, 2014.

FERNANDES, D. C. *et al.* Effects of Baru Almond and Brazil Nut Against Hyperlipidemia and Oxidative Stress In Vivo. **Journal of Food Research**, v. 4, n. 4, p. 38, 2015.

MARQUES, F. G. *et al.* Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oil seeds obtained through pressing. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 25, n. 5, p. 522–525, 2015.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: Principles, practices and techniques**. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press, 2015.

MEDRONHO, B. *et al.* Microrheology of novel cellulose stabilized oil-in-water emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 531, p. 225–232, 2018.

PAL, R. Rheology of simple and multiple emulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 16, n. 1, p. 41–60, 2011.

QIAO, X. *et al.* Stability and rheological behaviors of different oil/water emulsions stabilized by natural silk fibroin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 475, p. 84–93, 2015.

SIQUEIRA, A. P. S. *et al.* Chemical quality of Baru almond (*Dipteryx alata* oil). **Ciência Rural**, v. 46, n. 10, p. 1865–1867, 2016.

TAKEMOTO, E. Chemical composition of seeds and oil of baru (*Dipteryx alata* Vog.) native from Pirenópolis, State of Goiás, Brazil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60(2), p. 113–117, 2001.

TCHOLAKOVA, S. *et al.* Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123–126, n. SPEC. ISS., p. 259–293, 2006.

VERA, R. *et al.* Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 1, p. 112–118, 2009.

## ARTIGO 1. ÓLEO EXTRAÍDO DE SEMENTES DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.): COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.

### Resumo

O baru (*Dipteryx alata* Vog.) é um fruto pouco explorado, nativo do Cerrado brasileiro, utilizado como ingrediente alimentar e fins medicinais pela população regional. Este estudo visa contribuir para o desenvolvimento socioeconômico e valorização do bioma a partir do fornecimento de informações, pouco ou não disponíveis na literatura, sobre a composição triacilglicérica, estabilidade térmica e oxidativa, cor, teor de compostos fenólicos e de carotenoides, e tensão interfacial do óleo extraído das sementes de baru. Os valores de ácido graxo livre, peróxido, umidade, densidade, viscosidade a 40 °C e o índice de refração foram 0,08% ácido oleico, 6,69 meq O<sub>2</sub>/kg de óleo, 0,03%, 0,92 g/cm<sup>3</sup>, 32,9 mPa.s e 1,47, respectivamente. As coordenadas colorimétricas obtidas descrevem o óleo com forte tendência à tonalidade amarela. A composição de ácidos graxos e triacilgliceróis foram determinadas por cromatografia gasosa (GC), revelando o perfil de ácidos graxos predominantemente insaturados (84%). Os principais ácidos graxos do óleo de baru são o ácido linoleico (L), oleico (O), palmítico (P) e linolênico (Ln); e os triacilgliceróis predominantes foram POO, POL, OOO, OOL, OLL e LLL. A estabilidade térmica e oxidativa foi monitorada por curvas termogravimétricas (TG/DTG) e *Rancimat*, respectivamente. O óleo permaneceu termicamente estável sob aumentos progressivos de temperatura até cerca de 235 °C, e o período de indução de 10,99 h. Os teores de compostos fenólicos (282,06 mg EAG.100 g<sup>-1</sup>) e carotenoides (10,8 ± 2,79 µg β-caroteno/g) contribuiram para a estabilidade oxidativa do óleo, devido às suas propriedades antioxidantes. A tensão interfacial dinâmica do óleo de baru foi de 10,63 ± 0.37 mN.m<sup>-1</sup>. O óleo de baru apresentou boa qualidade físico-química de acordo com limites estabelecidos pelo Codex Alimentarius em relação a caracterização de óleos. Atrelado às suas propriedades térmicas, oxidativas e nutricionais, os resultados indicam que o óleo de baru pode ser usado como ingrediente em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos.

**Palavras-chave:** baru, rancimat, termogravimetria, carotenoides, compostos fenólicos.

## ARTICLE 1. BARU SEED EXTRACTED OIL (*Dipteryx alata* Vog.): CHEMICAL COMPOSITION AND THERMAL AND OXIDATIVE STABILITY.

### Abstract

The baru (*Dipteryx alata* Vog.) is a little-explored fruit, native to the Brazilian Cerrado, used as a food ingredient and medicinal purposes by the regional population. This study aims to contribute to the socioeconomic development and valorization of the biome by providing information, little or not available in the literature, on the triacylglycerolic composition, thermal and oxidative stability, color, content of phenolic compounds and carotenoids, and interfacial tension of the oil extracted from baru seeds. The values of free fatty acid, peroxide, humidity, density, viscosity at 40 °C and the refractive index were 0.08% oleic acid, 6.69 meq O<sub>2</sub>/kg of oil, 0.03%, 0.92 g/cm<sup>3</sup>, 32.9 mPa.s and 1.47, respectively. The colorimetric coordinates obtained describe the oil with a strong tendency to yellow tint. The composition of fatty acids and triacylglycerols were determined by gas chromatography (GC), revealing the profile of predominantly unsaturated fatty acids (84%). The main fatty acids in baru oil are linoleic acid (L), oleic acid (O), palmitic acid (P) and linolenic acid (Ln); and the predominant triacylglycerols were POO, POL, OOO, OOL, OLL and LLL. Thermal and oxidative stability was monitored by thermogravimetric curves (TG/DTG) and Rancimat, respectively. The oil remained thermally stable under progressive temperature increases up to about 235 °C, and the induction period was 10.99 h. The contents of phenolic compounds (282.06 mg EAG.100 g<sup>-1</sup>) and carotenoids (10.8 ± 2.79 µg β-carotene/g) contributed to the oxidative stability of the oil, due to its antioxidant properties. The dynamic interfacial tension of baru oil was 10.63 ± 0.37 mN.m<sup>-1</sup>. Baru oil showed good physical-chemical quality according to limits established by Codex Alimentarius regarding the characterization of oils. Coupled with its thermal, oxidative and nutritional properties, the results indicate that baru oil can be used as an ingredient in food, pharmaceutical and cosmetic products.

**Keywords:** baru, rancimat, thermogravimetry, carotenoids, phenolic compounds.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma flora rica em frutos comestíveis que apresentam atributos sensoriais atraentes (sabor, cor e textura) e componentes bioativos capazes de manter a saúde e prevenir doenças, cujo potencial agroindustrial não foi totalmente estabelecido. Um fruto economicamente importante e nativo do Cerrado brasileiro é o baru (*Dipteryx alata* Vog.) da família *Fabaceae* (SOUSA *et al.*, 2011). As sementes baru apresentam ótimo perfil energético 500-603 Kcal.100 g<sup>-1</sup>, alto teor proteico (23-30g.100 g<sup>-1</sup>) e lipídico (38-45g.100 g<sup>-1</sup>), além de fibras e minerais, como potássio, fósforo, manganês, cobre, cálcio, ferro, zinco e magnésio (FERNANDES *et al.*, 2010, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2020; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2011; TAKEMOTO *et al.*, 2001). Possui conteúdo de compostos fenólicos de 568,9 mg EAG/100g, valor superior às nozes de pinheiros, macadâmias, castanhas, avelãs e amendoins (LE MOS *et al.*, 2012); boa composição de aminoácidos essenciais (FERNANDES *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2011); e teor significativo de fitato, taninos, carotenoides e tocoferóis (FERNANDES *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2020; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009). Devido a esse perfil nutricional, bioativo e antioxidante, estudos têm demonstrado que o consumo de sementes de baru podem maximizar possíveis efeitos à saúde (ARAÚJO *et al.*, 2017; BENTO *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2015; FIORINI *et al.*, 2017; LEMOS *et al.*, 2012; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SIQUEIRA *et al.*, 2012; SOUZA. *et al.*, 2018).

Um dos grandes desafios para as indústrias, especialmente a alimentícia, é a introdução de um óleo com características composicionais melhoradas e com alguma estabilidade. O óleo extraído das sementes baru constitui-se uma fonte de lipídeos de boa qualidade, rico em ácidos graxos insaturados (FERNANDES *et al.*, 2010, 2015; MARQUES *et al.*, 2015; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2011; TAKEMOTO *et al.*, 2001), além de  $\alpha$ -tocoferol com potencial efeito antioxidante (MARQUES *et al.*, 2015; TAKEMOTO *et al.*, 2001). Marques *et al.* (2015) identificaram onze constituintes químicos com propriedades bioativas nesse óleo, entre mono e sesquiterpenos e fitoesteróis como: limoneno,  $\beta$ -elemeno,  $\gamma$ -elemeno,  $\alpha$ -cariofileno,  $\beta$ -cariofileno, campesterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol e cicloartenol. Essas características favorecem o uso do óleo de baru na alimentação humana e como matéria-prima pelas indústrias.

No entanto, a extração, comercialização e produção do óleo de baru são empíricas e em escala muito pequena (BORGES *et al.*, 2014; PINELI *et al.*, 2015). Portanto, é necessário a obtenção de mais informações a partir de metodologias oficiais e confiáveis sobre o óleo de

baru, a fim de direcionar sua aplicação em indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas. Dados completos sobre a caracterização do óleo de baru (propriedades químicas, físicas, térmicas, bioativas e interfaciais) são escassos. Trabalhos encontrados na literatura reportam basicamente a sua composição de ácidos graxos e/ou propriedades físico-químicas frente a diferentes métodos de extração (MARQUES *et al.*, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2016; TAKEMOTO *et al.*, 2001; VERA *et al.*, 2009). Pineli *et al.* (2015) investigaram as características químicas do óleo de baru mecanicamente extraído, degomado e branqueado durante o armazenamento com ou sem manta de oxigênio. Fetzer *et al.* (2018) relataram a influência do método de extração nas propriedades químicas e térmicas de óleo de baru usando propano comprimido, CO<sub>2</sub> supercrítico com etanol e extração convencional (Soxhlet) usando etanol e hexano; Dos Santos *et al.* (2016) extraíram o óleo com CO<sub>2</sub> supercrítico assistida por ultrassom e avaliaram o rendimento global e a composição de ácidos graxos. Martins *et al.* (2013) utilizaram o método de extração Soxhlet e Bingham e Dyer e obtiveram diferentes proporções de ácidos graxos saturados e insaturados por essas metodologias.

De modo geral, pouco ou nenhum estudo avaliou a composição triacilglicérica, estabilidade térmica e oxidativa, conteúdo de compostos fenólicos e carotenoides, e propriedades interfaciais de óleo de baru. O fornecimento de informações sobre a caracterização do óleo de baru pode impulsionar o desenvolvimento de novos produtos com apelo funcional, intensificar sua aplicação na indústria e contribuir para a valorização e sustentabilidade do bioma Cerrado. Neste contexto, os objetivos deste estudo foram investigar a estabilidade térmica e oxidativa por técnicas de TGA e rancimat do óleo extraído de sementes de baru; avaliar as suas propriedades físico-químicas; cor e viscosidade; determinar o perfil de triacilglicéris e ácidos graxos, obtenção do conteúdo de fenólicos e carotenoides, e analisar a tensão interfacial do óleo/água.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Material**

O óleo de baru (código do lote: 056061010/18, data de envase 10/2018) foi adquirido do Mundo dos Óleos (Brasília - DF, Brasil). O processo de extração realizado foi prensagem a frio, seguido de filtração. O óleo não foi submetido à etapa de refino. Todos os solventes e produtos químicos utilizados eram de qualidade analítica.

## 2.2. Caracterização Físico-química do óleo de baru

O teor de ácidos graxos livres, umidade, peróxido, índice de refração e densidade foram determinados em triplicata, de acordo com métodos padrão da *American Oil Chemist's Society* (AOCS, 2004).

## 2.3. Viscosidade

A viscosidade do óleo de baru foi obtida de acordo com as recomendações da ASTM 446 e da norma ISO 3105 a 40 °C utilizando reômetro rotativo (Brookfield, R/S plus SST 2000). Os ensaios foram realizados utilizando geometria de cilindros concêntricos em aço inoxidável (sensor CC45). Para determinação do comportamento ao escoamento, medidas de tensão de cisalhamento e de viscosidade absoluta foram obtidas aplicando-se uma rampa contínua na taxa de deformação de 0,01 a 200 s<sup>-1</sup>. O modelo reológico de Newton (Equação 1.1) foi ajustado aos dados experimentais.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

Em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa);  $\eta$  é a viscosidade absoluta (Pa.s); e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>).

## 2.4. Cor

A cor do óleo foi avaliada usando um colorímetro Color Quest XE (HunterLab, Reston, USA). Os resultados foram fornecidos no sistema CIELAB (*Commission Internationale de l'Eclairage*) para o iluminante D<sub>65</sub> e um ângulo de visão de 10°. Os dados de cores foram expressos pelas coordenadas L\*, a\* e b\*, onde L\* corresponde à luminosidade do óleo; a\* corresponde à transição de verde (-a\*) para o vermelho (+a\*); e b\* à transição do azul (-b\*) para o amarelo (+b\*). Os parâmetros de ângulo de matriz (h\*) e croma (c\*) foram calculados a partir de dados de a\* e b\* (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013; SANTOS *et al.*, 2013).

## 2.5. Determinação de compostos fenólicos

Os compostos fenólicos totais (CFT) foram extraídos do óleo de baru seguindo procedimento descrito por Parry *et al.* (2005). Para a quantificação dos CFT foi utilizado o método Folin-Ciocalteu descrito por Singleton & Rossi (1965). A cor azul produzida pela redução do reagente Folin-Ciocalteu pelos fenólicos foi medida em espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer (Lambda 35) a 765 nm após 120 minutos de reação. O cálculo do teor de fenólicos foi realizado a partir da equação da reta obtida da curva padrão do ácido gálico e os resultados expressos em miligramas de equivalente de ácido gálico (EAG).100g<sup>-1</sup> óleo.

## 2.6. Determinação de carotenoides totais

O conteúdo de carotenoides totais foi determinado por espectrofotometria UV-Vis Perkim-Elmer (Lambda 35), seguindo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi efetuada pela absorção no comprimento de onda de absorção máxima (450 nm) e calculada considerando uma absorvidade de 2592, em éter de petróleo. Os valores foram expressos como  $\mu\text{g}$  de  $\beta$ -caroteno por grama de óleo ( $\mu\text{g}$   $\beta$ -caroteno/g).

## 2.7. Composição dos ácidos graxos

A composição de ácidos graxos foi determinada pelo método AOCS Ce 2-66 (AOCS, 2009). A preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada de acordo com Hartman & Lago (1973). As análises foram realizadas por cromatógrafo a gás (CGC Agilent 6850 Series GC System, Santa Clara, CA, EUA) com uma coluna capilar DB-23 (50% cyanopropil-methylpolysiloxane, com dimensões de 60 m de comprimento e 0,25 mm diâmetro interno, contendo 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme em seu interior). As seguintes condições operacionais utilizadas foram: temperatura do forno: 110 °C – 5 min., 110 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C – 24 min; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; gás portador: hélio, proporção de injeção dividida de 1:50; volume de injeção: 1,00 mL/min e velocidade linear 24 cm/seg. Os ácidos graxos foram identificados comparando seus tempos de retenção com os respectivos padrões comerciais de ácidos graxos. A composição quantitativa foi determinada pela normalização da área e expressa em porcentagem de massa de acordo com o AOCS (2009).

## 2.8. Composição de triacilglicerol

Os triacilgliceróis (TAG) foram determinados pelo método AOCS Ce 5-86 (AOCS, 2009) por cromatografia em fase capilar (CGC Agilent 6850 Series GC System, Santa Clara, CA, EUA) com uma coluna capilar DB-17HT (Agilent Catalog nº 122-1811 50% phenyl-methylpolysiloxane, com dimensões de 10 m, Ø int: 0,25 mm e 0,15  $\mu\text{m}$  de filme). A análise foi realizada nas seguintes condições de operação: temperatura da coluna: 250 – 350 °C a uma taxa de 5 °C/min; gás de arraste: hélio a uma taxa de fluxo de 1,0 mL/min; temperatura do injetor: 360 °C; temperatura do detector: 375 °C; volume injetado: 1,0  $\mu\text{L}$ ; concentração da amostra: 10 mg/mL em tetra-hidrofurano. A avaliação qualitativa foi determinada comparando os tempos de pico de retenção com os respectivos picos padrão de ácidos graxos, e a composição quantitativa foi acessada por normalização da área.

## 2.9. Determinação da estabilidade térmica

As propriedades térmicas de óleo são importantes aliadas no estudo abrangente sobre a degradação térmica de óleos, pois permitem a quantificação das reações induzidas pelo calor no óleo durante seu processamento e armazenamento em aplicações industriais (VOLLI; PURKAIT, 2014). A curva termogravimétrica (TG) foi obtida utilizando uma balança termogravimétrica modelo DTG-60 H (Shimadzu, Kyoto, Japão) com os parâmetros seguintes: fluxo de ar de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , intervalo de temperatura de 25 a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , cadinho de alumina e massa de  $3,50 \text{ mg} \pm 0,5$ . O termograma foi registrado e o comportamento térmico do óleo de baru foi revelado. A primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) foi plotada para melhor visualização das transições térmicas medidas.

## 2.10. Determinação da estabilidade oxidativa

O índice de estabilidade oxidativa foi determinado por um Rancimat Oxidative Stability Instrument (Biodiesel Rancimat 873). Os tubos Rancimat padrão contendo  $2,50 \pm 0,1 \text{ g}$  de amostra de óleo de baru foram aquecidos a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e um fluxo de ar de  $10 \text{ L/h}$  foi passado através das amostras de óleo. Os gases liberados dentro da oxidação foram transferidos para uma célula condutimétrica contendo  $50 \text{ mL}$  de água destilada, enquanto alterações na condutividade da solução foram plotadas em um gráfico durante o tempo. A estabilidade oxidativa foi determinada como o tempo (em horas) que revelou o ponto de inflexão da curva denominado tempo de indução.

## 2.11. Tensão interfacial

A tensão interfacial do óleo de baru/água foi determinada pelo método da gota pendente a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  usando um tensiômetro PAT-1 (Sinterface Technologies eK, Berlim, Alemanha). Uma gota de óleo ( $25 \text{ mm}^2$ ) foi formada automaticamente na ponta do capilar curvado inserido em uma cubeta de quartzo contendo água deionizada. A imagem da gota foi capturada e digitalizada por uma câmera CCD. A tensão interfacial foi calculada analisando o perfil da gota e ajustada à equação de Laplace, utilizando o software específico do dispositivo (Tensiometer Sinterface PAT 1 vers. 8.01). O perfil de decaimento da tensão interfacial foi monitorado até 7200s.

## 2.12. Análise estatística

Todas as medidas foram realizadas em triplicata os dados relatados como média  $\pm$  desvio padrão (DP). Os dados de tensão interfacial foram ajustados à equação de tensão interfacial de equilíbrio através da função “*Solver*” do software Microsoft Office Excel 2013.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização físico-química do óleo de baru

As propriedades físico-químicas dos óleos estão relacionadas à preservação e qualidade dos óleos (SANTOS *et al.*, 2013), mais especificamente, refletem a qualidade da matéria-prima utilizada, as condições de processamento e armazenamento e a composição de ácidos graxos do óleo (BAUER *et al.*, 2020). Os resultados das propriedades físico-químicas do óleo de baru utilizando os métodos oficiais estão apresentados na Tabela 1.1.

O índice de acidez obtido foi 0,08% em ácido oleico, e é equivalente a 0,16 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Não foi encontrado nenhum regulamento de identidade e qualidade de âmbito internacional para óleo de baru. No entanto, o regulamento da Comissão do Codex Alimentarius (2015) para a qualidade de óleos vegetais especificados e comestível como de soja e milho, estabelece o valor máximo para óleos prensados a frio não refinados 4,0 mg KOH.g<sup>-1</sup> de óleo. Este parâmetro reflete o grau de preservação do óleo, assim, o baixo índice de ácidos graxos livres (AGL) no óleo sugere boa qualidade da matéria-prima, do grau de pureza e das condições de processamento e preservação (ROJAS *et al.*, 2019). O baixo teor de acidez obtido pode ser justificado pelo processo de extração a frio que não envolve uso de solventes e altas temperatura e pressão (SANTOS *et al.*, 2019). O teor de AGL (% em ácido oleico) foi inferior a diferentes óleos como o de castanha do Brasil (0,238-0,813) (SANTOS *et al.*, 2012), óleo de buriti (1,14-6,22) (SILVA *et al.*, 2009), milho (0,80) (REBOLLEDA *et al.*, 2012) e óleo de linhaça (0,25-0,98) (CHOO; BIRCH; DUFOUR, 2007). Fetzer *et al.* (2018) relataram acidez de 0,622 a 1,305% de ácido oleico em óleo de baru extraído utilizando diferentes solventes. Essa diferença é justificada pela dependência de alguns fatores como a composição do óleo, o procedimento de extração e o frescor da matéria-prima (REBOLLEDA *et al.*, 2012).

Outro parâmetro bastante usual para definir a qualidade do óleo é o índice de peróxido, que quantifica as concentrações de peróxidos formados durante o processo de oxidação (BAKSHABADI *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2012). O valor obtido no óleo de baru foi de 6,69 mEq O<sub>2</sub>/kg óleo e pode ser atribuído ao alto teor de ácidos graxos insaturados (84,04%,

ver Tabela 1.2) e ao método de extração aplicado. Fernandes *et al.* (2019) observaram que a extração por prensagem a frio torna o óleo mais vulnerável à oxidação lipídica pelo tempo de exposição às condições ambientais oxidantes. No entanto, o valor do índice de peróxido está abaixo do limite máximo de 15 mEq.Kg<sup>-1</sup> óleo estabelecido para óleos específicos prensados a frio não refinados (CODEX ALIMENTARIUS, 2015).

Tabela 1.1. Parâmetros de qualidade do óleo de sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.) extraído por prensagem a frio.

Parâmetro	Média (desvio padrão)	Valor de referência*
Ácido graxo livre (% , ácido oleico)	0,08 ± 0,01	4,0 mg KOH/g óleo
Índice de peróxido (meq O <sub>2</sub> /kg óleo)	6,69 ± 0,29	15
Índice de refração (40 °C)	1,47 ± 0,00	-
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,92 ± 0,00	-
Umidade (%)	0,03 ± 0,00	0,2
Viscosidade (mPa.s)	32,9 ± 0,00	-
cor L*	62,15 ± 0,01	-
a*	-5,01 ± 0,00	-
b*	32,45 ± 0,02	-
C*	32,84 ± 0,02	-
h* ( ° )	81,22 ± 0,00	-
Tempo de indução (h)	10,99 h ± 0,15	-

Os dados representam a média ± desvio padrão das determinações em triplicata.

\* Limites máximos de acordo com o Regulamento da Comissão do Codex Alimentarius (2015) para a categoria de qualidade de óleo vegetal especificado e comestível.

O índice de refração é empregado para distinguir e identificar a pureza do óleo (BAKHSABADI *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2019). O índice de refração para o óleo de baru foi de 1,47, e pode ser devido ao alto teor de ácidos graxos insaturados. Este resultado é semelhante aos encontrados por Fetzer *et al.* (2018) 1,46 - 1,47 em óleos de baru obtidos por diferentes métodos de extração. Outros óleos como açaí, buriti e castanha do brasil que também são predominantemente insaturados, os valores dos índice de refração variam de 1,45 a 1,47 (CUNHA *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2012).

O valor da densidade do óleo de baru foi 0,92 g/cm<sup>3</sup>, e é próximo a outros óleos líquidos como de babaçu, buriti, castanha do Brasil, macadâmia e uva (CERIANI *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2012). A estabilidade dos óleos está condicionada a um baixo teor

de água, que resulta em menor liberação de ácidos graxos decorrente da hidrólise do óleo (TIMILSENA *et al.*, 2017). O óleo de baru apresentou umidade igual a 0,03%, valor bem abaixo do limite máximo estabelecido pelo Codex Alimentarius (2015) e que, portanto, indicam alta qualidade do óleo estudado. O teor obtido para óleo de baru foi semelhante ao óleo extraído de outro fruto típico da região do Cerrado brasileiro, o pequi 0,16-0,44 (PESSOA *et al.*, 2015), próximo ao de chia 0,08% (TIMILSENA *et al.*, 2017) e de castanha do Brasil 0,04% (SANTOS *et al.*, 2013).

### 3.2. Viscosidade

A curva de escoamento do óleo de baru está apresentada na Figura 1.1. O óleo de baru se comportou como um fluido newtoniano, como esperado para óleos comestíveis. Nesse comportamento, a viscosidade à temperatura de 40 °C é constante e independente da taxa de deformação. A viscosidade do óleo de baru a 40 °C foi 32,9 mPa.s, enquanto que a obtida por Pineli *et al.* (2015) foi de 76,8 mPa.s à temperatura de 20 °C. Nos líquidos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, pela maior distância intermolecular que ocorrem em função da expansão térmica. Além do efeito da temperatura, as variações no perfil de ácidos graxos entre os óleos possivelmente influenciaram nos valores de viscosidade. O óleo de baru estudado por Pineli *et al.* (2015) continha maior quantidade de ácidos graxos saturados (SFA) (18,15%) do que o do presente estudo. Uma vez que a viscosidade tende a aumentar com o comprimento da cadeia carboxílica e com o grau de saturação, óleos mais saturados tendem a ser mais viscosos devido a atração entre as cadeias (FERNANDES *et al.*, 2019). Outras variações na composição de ácidos graxos podem ser examinadas na Seção 3.4. O valor da viscosidade do óleo de baru foi próximo aos reportados por Volli and Purkait (2014) para óleos amplamente consumidos e utilizados na indústria de alimentos como de soja (33,01 mPa.s) e girassol (31,61 mPa.s) e inferior ao óleo de palma (41,1 mPa.s), à temperatura de 40 °C.

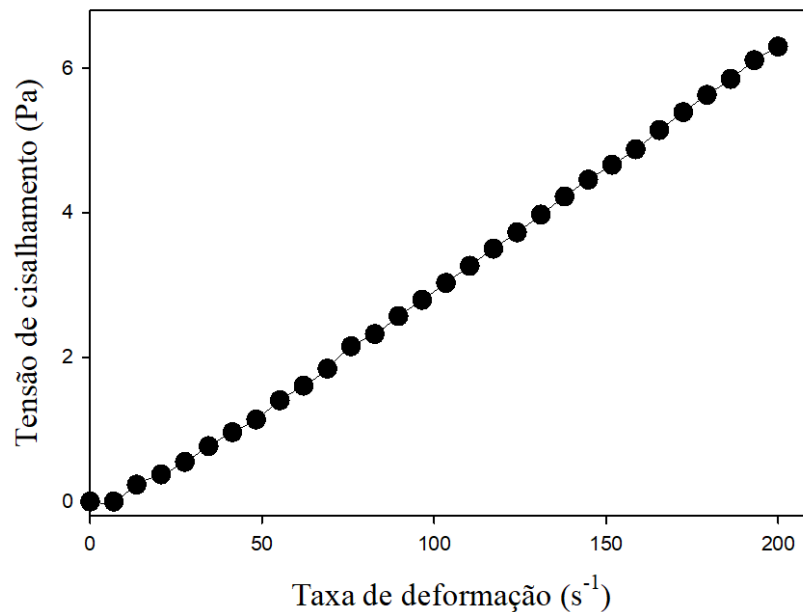


Figura 1.1. Curva de escoamento para o óleo de baru à temperatura de 40 °C.  
Fonte: A autora.

### 3.3. Cor

A cor de óleos vegetais está associada ao conteúdo total de pigmentos, como presença de carotenoides e clorofila (IXTAINA *et al.*, 2011); as coordenadas de cor estão apresentadas na tabela 1.1. Como não há padrões de cores para o óleo de baru, as medições  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  podem ser utilizadas para classificação de cores. As propriedades de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do óleo de baru foram 62,15, -5,01 e 32,45, respectivamente. O óleo de baru mostrou tendência à cor verde com base no parâmetro  $a^*$  negativo, comumente relatado em outros estudos com óleos de chia, sementes de abóbora e castanha do Brasil (FERNANDES *et al.*, 2019; REZIG *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013; TIMILSENA *et al.*, 2017) e que está associado a presença de clorofilas ou outros pigmentos extraídos durante a prensagem do óleo (TIMILSENA *et al.*, 2017). Os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para óleos vegetais como coco, palma, girassol, milho, amendoim e azeite de oliva variaram de 63,4–69,5, 3,8–4,4 e 9,2–10,4, respectivamente (HSU; YU, 2002), demonstrando que o óleo de baru apresenta cor mais escura e mais amarela que os óleos citados. O óleo de baru também foi mais amarelo que os óleos de chia (FERNANDES *et al.*, 2019; TIMILSENA *et al.*, 2017) e sementes de abóbora (REZIG *et al.*, 2012), e está atrelado ao teor de carotenoides presentes em sua composição que foi extraído juntamente com o óleo (FERNANDES *et al.*, 2019; TEH; BIRCH, 2013).

Para melhor interpretação dos resultados, as coordenadas do ângulo de matriz ( $h^*$ ) e croma ( $C^*$ ) foram calculadas. O  $h^*$  descreve de forma analítica a cor por meio da qual é percebida (azul, vermelho, amarelo, verde) e o parâmetro  $C^*$  corresponde a intensidade da cor. O  $h^*$  do óleo de baru ( $81,22^\circ$ ) foi próximo de  $90^\circ$ , reforçando a tendência para a tonalidade amarela; e o valor  $C^*$  32,84 remete a cor mais intensa ou saturada do óleo.

### 3.3. Composição de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos de óleos vegetais é um dos principais parâmetros bioquímicos que controlam sua qualidade e propriedades físico-químicas (FERNANDES *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2017). No óleo de baru foram quantificados 17 ácidos graxos com cadeias entre 12 a 24 carbonos e distribuídos em ácidos graxos saturados (15,96%), monoinsaturados (MUFAs) e poliinsaturados (PUFAs) (84,04%) (Tabela 1.2). Os principais ácidos graxos saturados observados foram o ácido palmítico (11,30%) e o esteárico (3,34%). Os ácidos graxos insaturados, componente majoritário presente no óleo de baru são compostos principalmente pelo ácido linoleico (49,00%) e ácido oleico (30,43%). Esse perfil difere do encontrado em trabalhos anteriores (FERNANDES *et al.*, 2015; FETZER *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2016; TAKEMOTO *et al.*, 2001; VERA *et al.*, 2009) que apresentam o teor de ácido oleico superior ao ácido linoleico. Pineli *et al.* (2015) encontraram teores de ácido oleico e linoleico de 37,48 e 39,40%, respectivamente e não detectaram ácido linoleico como o observado neste estudo. Reis *et al.* (2018) também analisaram o perfil de ácidos graxos do óleo de baru, extraído mecanicamente, e observaram 46,71% de ácido oleico, 29,34% linoleico, 0,15% linolênico e 6,14% palmítico. Condições de extração podem ser consideradas uma fonte de variação entre os diferentes perfis de ácidos graxos do óleo de baru. Clima, solo, práticas agrícolas e aspectos genéticos também são fatores que afetam a composição química das sementes (SOUSA *et al.*, 2011).

Os principais ácidos graxos presentes no óleo de semente de baru possuem teores similares a outros óleos amplamente consumidos como o de soja que contém aproximadamente 53% de ácido linoleico, 23% de ácido oleico e 11% de ácido palmítico; óleo de girassol 51% de ácido linoleico, 37% de ácido oleico, 0,2% ácido linolênico e 5% de ácido palmítico; e o óleo de milho com cerca de 54% ácido linoleico, 30% de ácido oleico e 0,3% ácido linolênico e 11% ácido palmítico (AHN *et al.*, 2008). Este resultado enfatiza o óleo de baru com potencial uso em indústrias alimentícias e farmacêuticas.

Tabela 1.2. Composição de ácidos graxos do óleo de sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.)

<b>Ácidos graxos</b>	<b>% m/m</b>
Láurico (C12:0)	0,10 ± 0,02
Mirístico (C14:0)	0,12 ± 0,02
Pentadecanóico (C15:0)	0,02 ± 0,00
Palmítico (C16:0)	11,30 ± 0,01
Palmitoléico (C16:1)	0,17 ± 0,01
Margárico (C17:0)	0,10 ± 0,01
Cis-10- heptadecenóico (C17:1)	0,05 ± 0,01
Esteárico (C18:0)	3,34 ± 0,02
Oleico (C18:1)	30,43 ± 0,04
Trans t-linoleico (C18:2)	0,25 ± 0,00
Linoleico C18:2)	49,00 ± 0,13
Trans t-linolênico (C18:3)	0,59 ± 0,01
Linolênico (C18:3)	3,30 ± 0,01
Araquídico (C20:0)	0,47 ± 0,00
Eicosenóico (C20:1)	0,25 ± 0,01
Behênico (C22:0)	0,36 ± 0,00
Lignocérico (C24:0)	0,21 ± 0,01
Ácidos graxos saturados totais (AGS)	15,96
Ácidos graxos monoinsaturados totais (MUFA)	30,90
Ácidos graxos poliinsaturados totais (PUFA)	53,14

Os dados representam a média ± desvio padrão das determinações em triplicata.

Ainda sobre o potencial de aplicação agroindustrial do óleo de baru, foi relatado que a ingestão de ácidos graxos insaturados como os MUFAs e PUFAs podem ajudar na prevenção de doenças crônicas e cardiovasculares, como controle lipídico sanguíneo e pressão arterial estável, melhora da sensibilidade à insulina e regulação dos níveis de glicose (GILLINGHAM; HARRIS-JANZ; JONES, 2011; ZANQUI *et al.*, 2019). Reis *et al.* (2018) demonstraram que o perfil lipídico desse óleo atenuou a peroxidação lipídica e reduziu drasticamente danos no fígado em ratos.

### 3.4. Composição de triacilglicerol

A composição de TAGs está apresentada na Tabela 1.3. A análise por cromatografia gasosa mostra que o óleo de baru contém 14 tipos principais de TAGs, compostos por cadeias de 16 e 18 carbonos. Os TAGs encontrados continham predominantemente ácidos linoleico (L), oleico (O) e palmítico (P), compatíveis com o perfil de ácidos graxos do óleo. OLL (17,60%), POL (15,16%), OOL (14,34%), POL (13,84%), LLL (13,56%), OOO (7,87%) e POO (7,12%) foram os principais triacilgliceróis do óleo de baru. Ainda que a composição de ácidos graxos

do óleo de baru é semelhante ao óleo de girassol e milho, o perfil de TAGs mostrou-se bem diferente. O perfil de TAGs de óleo de girassol é caracterizado por LLP, OLL e OOL (35,8, 22,4 e 14,4%) e óleo de milho OLL, LLP e LLL (25,8, 22,7 e 17,8%) (TUBEROSO *et al.*, 2007).

Tabela 1.3. Composição em triacilgliceróis (TAGs) no óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.)

TAG	CN: IN	% m/m
PPS	50:0	0,23
POP	50:1	1,77
PLP	50:2	3,31
POS	52:1	0,75
POO	52:1	7,12
POL	52:3	13,84
PLL	52:4	15,16
PLLn	52:5	1,42
SOO	54:2	1,14
OOO	54:3	7,87
OOL	54:4	14,34
OLL	54:5	17,60
LLL	54:6	13,56
LLLn	54:7	1,89

TAG: Triacilglicerol, CN: número de carbonos, IN: grau de insaturação, P: ácido palmítico, S: ácido esteárico, O: ácido oleico, L: ácido linoleico, Ln: ácido linolênico.

### 3.5. Compostos fenólicos totais (CFT)

O método Folin-Ciocalteu é uma medida da capacidade de redução química dos compostos presentes no extrato do óleo em relação ao ácido gálico (PAZ *et al.*, 2015). Há evidências sobre o papel importante do consumo de polifenóis na prevenção de câncer, atividades inflamatórias e doenças cardiovasculares (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006). O valor de compostos fenólicos totais (CFT) obtido do óleo do baru foi de  $282,06 \pm 5,51$  mg EAG.100 g<sup>-1</sup>. O tempo de extração, a polaridade do solvente, a temperatura e pressão usados em métodos de extração de óleo provavelmente resultam em diferentes graus de extração dos compostos bioativos (YULIANA; TRAN-THI; JU, 2012). Isso pode ser evidenciado no estudo de Fetzer *et al.* (2018) que relataram teores médios superiores de CFT 685 a 1386 mg EAG.100 g<sup>-1</sup> de óleo de baru extraído usando tecnologia de solventes comprimidos e o mesmo método de determinação de CFT que este estudo. A solubilidade dos fenólicos nos solventes utilizados nos métodos de extração podem ter contribuído para os

elevados valores de CFT; e o maior tempo para extração do óleo deste estudo por prensagem mecânica, podem ter favorecido a degradação dos CFT.

O óleo de baru apresentou níveis médios quantificados de CFT superiores aos óleos de noz, amêndoa, avelã, amendoim, pistache (7 a 32 mg de EAG.100 g<sup>-1</sup>) (ARRANZ *et al.*, 2008) e em óleo de favela (23,88 mg de EAG.100 g<sup>-1</sup>), fruto típico da Caatinga brasileira (SANTOS *et al.*, 2017). Comparando com o óleo de pequi, o valor médio dos CFT do óleo de baru foi inferior aos determinados por Pessoa *et al.* (2015) que encontraram de 1149 a 2256 mg de EAG.100 g<sup>-1</sup>.

### 3.6. Carotenoides totais

O teor de carotenoides totais encontrado no óleo de baru foi  $10,8 \pm 2,79$  µg β-caroteno/g. Este resultado foi próximo ao encontrado por Luzia & Jorge (2013) em óleo de araticum 9,62 µg β-caroteno/g, fruto típico do Cerrado brasileiro. A quantidade de carotenoides presente nos óleos vegetais é afetada pelo estágio de maturação dos frutos e condições de armazenamento e extração (LUZIA; JORGE, 2013), sendo eliminados drasticamente na etapa de refino de óleos (FLAKELAR *et al.*, 2015). Os carotenoides podem desempenhar ação antioxidante em matrizes alimentares e possuem papel importante na coloração de óleos. Contudo, assim como os ácidos graxos insaturados, os carotenoides também são altamente susceptíveis à oxidação, resultando em perda de cor e sua função biológica nos óleos (COMUNIAN *et al.*, 2020).

### 3.7. Comportamento térmico

Os termogramas TG/DTG do óleo de baru foram obtidos para caracterizar os estágios de decomposição e estabilidade térmica como mostra a Figura 1.2. A perda de massa versus a curva de temperatura mostra uma sucessão de fenômenos de degradação do óleo de baru. A curva termogravimétrica (TG) mostra estabilidade térmica do óleo de baru até cerca de 235 °C e perdas de peso insignificantes (< 2%). A partir da primeira curva derivada de TG (DTG) é possível visualizar três eventos de decomposição térmica com picos a 349,62, 427,27, 521,15 °C. O primeiro pico corresponde a degradação inicial de triglicerídeos, principalmente ácidos graxos poliinsaturados (DINIZ *et al.*, 2008) e houve perda de peso 61%. Em seguida, outra etapa ocorreu devido a degradação de ácidos graxos monoinsaturados e perda de 21% de massa. O terceiro estágio representa a decomposição de ácidos graxos saturados e volatilização dos produtos da polimerização (DINIZ *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2012). A decomposição completa ocorreu em torno de 560 °C. Dweck and Sampaio (2004) também relataram

decomposição térmica de óleos comerciais de soja, oliva, girassol e canola a cerca de 200 °C e combustão próximo a 600 °C.

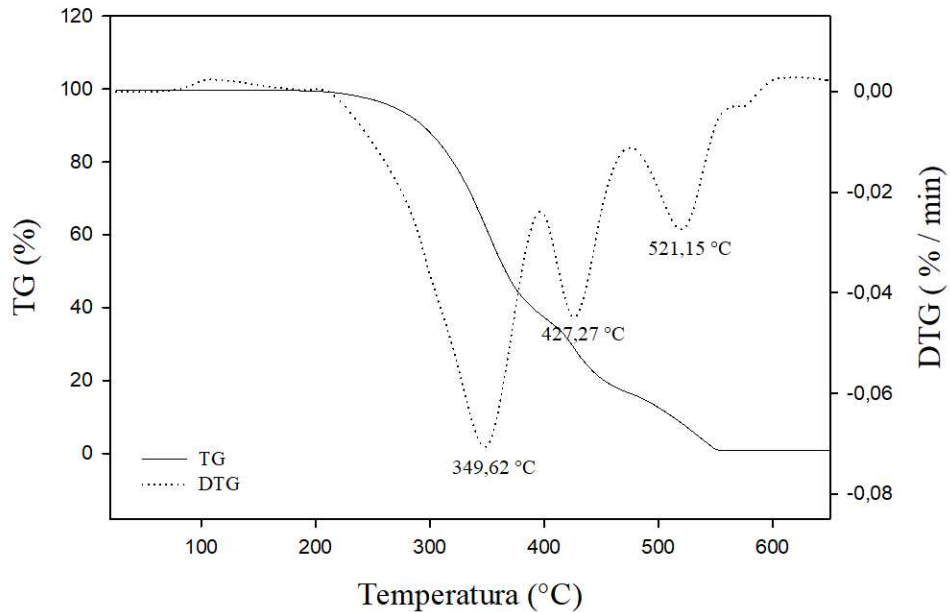


Figura 1.2. Curvas TG/DTG durante o aquecimento da amostra de óleo de baru a uma taxa de 10 °C/min

Fonte: A autora.

Comparando com o comportamento termogravimétrico do óleo de baru obtido por outros métodos de extração, Fetzer *et al.* (2018) também observaram três etapas de degradação, a primeira a 250 °C com perda de 2%, outra perda de 18% a 300 °C e uma última e mais intensa até 400 °C, com perda de 80%. Essa diferença entre os dois estudos provavelmente é devido a diferentes proporções de ácidos graxos poliinsaturados, monoinsaturados e saturados.

### 3.8. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é definida como o tempo para que um ou mais parâmetros oxidativos aumentam repentinamente, causando sabor e odor desagradáveis, reduzindo a qualidade dos produtos. O rancimat é um método automatizado que permite o monitoramento contínuo do processo oxidativo de óleos e gorduras. Nesse ensaio, compostos voláteis produtos da oxidação são coletados em água destilada, que por sua vez tem sua condutividade alterada e medida (GUTIÉRREZ *et al.*, 2017). O período de indução (IP) obtido para o óleo de baru foi 10,99 h  $\pm$  0,15 e não foi encontrado outros estudos utilizando o método para avaliação da estabilidade oxidativa deste óleo. Esse valor é amplamente utilizado pelas indústrias

alimentícias como índice de qualidade e indica que alterações oxidativas passaram a ocorrer rapidamente no óleo, degradando-o (BAKHSABADI *et al.*, 2017).

Comparar o IP com outros óleos é uma tarefa trabalhosa devido as diferentes condições de análise como fluxo de ar, temperatura, quantidade de amostra e equipamento utilizado (SANTOS *et al.*, 2012). O óleo de baru apresentou estabilidade oxidativa comparável aos óleos de girassol (11,95–12,90 h) (VELASCO; ANDERSEN; SKIBSTED, 2004), amendoim (14,6 h) (ARRANZ *et al.*, 2008) e castanha do Brasil (14,85 h) (SANTOS *et al.*, 2013). O IP do óleo de baru é substancialmente superior aos óleos de chia (2,41 h a 90 °C) (TIMILSENA *et al.*, 2017) e noz (ARRANZ *et al.*, 2008); e inferior aos óleos de colza (VELASCO; ANDERSEN; SKIBSTED, 2004), semente de abóbora (18,61 h), amêndoa (21,8 h), pistache (44,4 h) e (avelã 52,7 h) (ARRANZ *et al.*, 2008). As divergências também são relacionadas ao teor de ácidos graxos insaturados na composição de óleos e o conteúdo antioxidante (DURMAZ; GÖKMEN, 2019), como compostos fenólicos, carotenoides e  $\alpha$ -tocoferol.

### 3.9. Tensão interfacial dinâmica

A tensiometria de gota pendente é uma técnica simples e confiável capaz de fornecer informações adicionais sobre a qualidade, processamento e digestão de óleos e gorduras (DOPIERALA *et al.*, 2011). O perfil de decaimento da tensão interfacial entre o óleo de baru e água é mostrado na Figura 1.3 e confirma a complexidade de sua composição, a qual demonstrou possuir atividade superficial. A tensão interfacial dinâmica obtida para o sistema óleo de baru-água foi  $10,63 \pm 0,37 \text{ mN.m}^{-1}$  e implica na presença de moléculas surfactantes naturalmente presentes no óleo, originais da matéria-prima ou provenientes de reações químicas que ocorreram durante seu processamento (DOPIERALA *et al.*, 2011), como compostos fenólicos, fosfolipídios, tocoferóis, ácidos graxos livres, e dentre outros. Esses compostos têm capacidade de migrar para a interface mais facilmente que as estruturas triacilglicéricas (CONG *et al.*, 2020). A variação da tensão interfacial observada ao longo do tempo é resultante da difusão e reorganização dessas moléculas tensoativas na interface, até que esta esteja saturada, atingindo equilíbrio dinâmico.

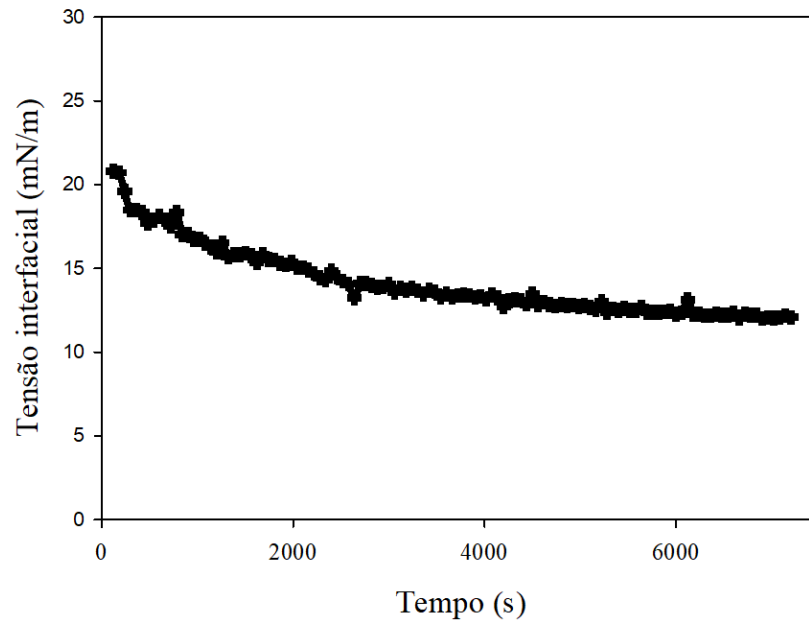


Figura 1.3. Curva de decaimento de tensão interfacial de óleo de baru-água a 25 °C.  
Fonte: A autora.

#### 4. CONCLUSÃO

As características físico-químicas do óleo de baru estavam de acordo com padrões de regulamentos e literatura acima mencionados. O óleo apresentou em sua composição ácidos graxos insaturados considerados essenciais, como ômega 3 (linolênico), 6 (linoleico) e 9 (oleico). Embora o óleo de baru seja altamente insaturado, ele apresentou estabilidade térmica e oxidativa comparáveis a óleos amplamente consumidos e utilizados nas indústrias, possivelmente atrelada aos teores de antioxidantes naturais (compostos fenólicos e carotenoides) presentes em sua composição. Os dados sobre estabilidade termo-oxidativa, propriedades interfaciais e composição do óleo de baru podem ser úteis no desenvolvimento de novos produtos, como emulsões, que possuem ampla utilização nas indústrias de alimentos, cosmética e farmacêutica.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, J. H. *et al.* Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 327–334, 2008. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.05.029>

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

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions**. 6. ed. Champaign: AOCS; 2009.

ARAÚJO, A. C. F. *et al.* Consumo de amêndoa de baru (*Dipteryx alata*) no tratamento de camundongos com obesidade. **Ciencia Rural**, v. 47, n. 2, p. 2, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20151337>

ARRANZ, S. *et al.* Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 985–990, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.021>

BAKHSABADI, H. *et al.* The effect of microwave pretreatment on some physico-chemical properties and bioactivity of Black cumin seeds' oil. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 1–9, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.005>

BAUER, L. C. *et al.* Physicochemical and thermal characterization of babassu oils (*Orbignya phalerata* Mart.) obtained by different extraction methods. **Food Research International**, v. 137, p. 109474, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109474>

BENTO, A. P. N. *et al.* Baru almond improves lipid profile in mildly hypercholesterolemic subjects: A randomized, controlled, crossover study. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, v. 24, n. 12, p. 1330–1336, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2014.07.002>

BORGES, T. H. *et al.* Microwave heating induces changes in the physicochemical properties of baru (*Dipteryx alata* Vog.) and soybean crude oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 117, n. 4, p. 503–513, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400351>

CERIANI, R. *et al.* Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1846–1853, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je800177e>

CHOO, W. S.; BIRCH, J.; DUFOUR, J. P. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed flaxseed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 3–4, p. 202–211, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2006.12.002>

CODEx ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standard for named vegetable oils, CODEX-STAN 210-1999 (Amended. 2015)**, Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2015.

COMUNIAN, T. A. *et al.* Reducing carotenoid loss during storage by co-encapsulation of pequi and buriti oils in oil-in-water emulsions followed by freeze-drying: Use of heated and unheated whey protein isolates as emulsifiers. **Food Research International**, v. 130, 108901, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108901>

CONG, Y. *et al.* Composition and Oil-Water Interfacial Tension Studies in Different Vegetable Oils. **Food Biophysics**, v. 15, n. 2, p. 229–239, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11483-019-09617-8>

CUNHA, M. A. E. *et al.* Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in  $\gamma$ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 181–191, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.10.021>

DINIZ, Z. N. *et al.* Sterculia striata seed kernel oil: Characterization and thermal stability. **Grasas y Aceites**, v. 59, n. 2, p. 160–165, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.3989/gya.2008.v59.i2.505>

DOPIERALA, K. *et al.* Dynamic interfacial tensions of dietary oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 382, n. 1–3, p. 261–265, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.027>

DOS SANTOS, P. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: Global yield, kinetics and fatty acid composition. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 75–83, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.018>

DURMAZ, G.; GÖKMEN, V. Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil. **Food Research International**, v. 116, p. 586–591, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.077>

DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 385–391, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027124.96546.0f>

FERNANDES, D. C. *et al.* Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 10, p. 1650–1655, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.3997>

FERNANDES, D. C. *et al.* Effects of Baru Almond and Brazil Nut Against Hyperlipidemia and Oxidative Stress In Vivo. **Journal of Food Research**, v. 4, n. 4, p. 38, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5539/jfr.v4n4p38>

FERNANDES, S. S. *et al.* Yield and quality of chia oil extracted via different methods. **Journal of Food Engineering**, v. 262, p. 200–208, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.019>

FETZER, D. L. *et al.* Extraction of baru (*Dipteryx alata* vogel) seed oil using compressed solvents technology. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 23–33, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.004>

FIORINI, A. M. *et al.* *Dipteryx alata* Vogel May Improve Lipid Profile and Atherogenic Indices in Wistar Rats *Dipteryx alata* and Atherogenic Indices. **Journal of Medicinal Food**, v. 20, n. 11, p. 1121–1126, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0052>

FLAKELAR, C. L. *et al.* Canola (*Brassica napus*) oil from Australian cultivars shows promising levels of tocopherols and carotenoids, along with good oxidative stability. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 42, p. 179–186, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.03.010>

GILLINGHAM, L. G.; HARRIS-JANZ, S.; JONES, P. J. H. Dietary Monounsaturated Fatty Acids Are Protective Against Metabolic Syndrome and Cardiovascular Disease Risk Factors. **Lipids**, v. 46, n. 3, p. 209–228, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11745-010-3524-y>

GONÇALVES, T. DE O. *et al.* In vitro bioaccessibility of the Cu, Fe, Mn and Zn in the baru almond and bocaiúva pulp and, macronutrients characterization. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 86, p. 103356, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103356>

GUTIÉRREZ, L. F. *et al.* Physicochemical properties of oils extracted from  $\gamma$ -irradiated Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds. **Food Chemistry**, v. 237, p. 581–587, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.148>

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–6., 1973.

HSU, S. Y.; YU, S. H. Comparisons on 11 plant oil fat substitutes for low-fat Kung-wans. **Journal of Food Engineering**, v. 51, n. 3, p. 215–220, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00059-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00059-0)

IXTAINA, V. Y. *et al.* Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 2, p. 166–174, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.08.006>

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 381–387, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.033>

LEMOS, M. R. B. *et al.* The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 592–597, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.05.027>

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 231–235, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.027>

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. sup7, p. 180–190, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09637480902789342>

MARQUES, F. G. *et al.* Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oil seeds obtained through pressing. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 25, n. 5, p. 522–

525, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2015.07.019>

MARTINS, F. S. *et al.* Impact of different extraction methods on the quality of *Dipteryx alata* extracts. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 23, n. 3, p. 521–526, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2013005000033>

OLIVEIRA-ALVES, S. C. *et al.* Identification of functional compounds in baru (*Dipteryx alata* Vog.) nuts: Nutritional value, volatile and phenolic composition, antioxidant activity and antiproliferative effect. **Food Research International**, v. 131, p. 109026, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109026>

PARRY, J. *et al.* Fatty Acid Composition and Antioxidant Properties of Cold-Pressed Marionberry, Boysenberry, Red Raspberry, and Blueberry Seed Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566–573, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf048615t>

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A.-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 36–60, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0867-9>

PAZ, M. *et al.* Brazilian fruit pulps as functional foods and additives: Evaluation of bioactive compounds. **Food Chemistry**, v. 172, p. 462–468, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.102>

PESSOA, A. S. *et al.* Extraction of pequi (*Caryocar coriaceum*) pulp oil using subcritical propane: Determination of process yield and fatty acid profile. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 101, p. 95–103, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.03.006>

PINELI, L. *et al.* Tracing chemical and sensory characteristics of baru oil during storage under nitrogen. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 976–982, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.02.015>

REBOLLEDA, S. *et al.* Supercritical fluid extraction of corn germ oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 270–277, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.001>

REIS, M. Á. *et al.* Hepatoprotective and Antioxidant Activities of Oil from Baru Almonds (*Dipteryx alata* Vog.) in a Preclinical Model of Lipotoxicity and Dyslipidemia. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2018, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/8376081>

REZIG, L. *et al.* Chemical composition and profile characterisation of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 82–87, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.004>

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in food**. Washington: International Life Sciences Institute, 2001. 64 p.

ROJAS, V. M. *et al.* Formulation of mayonnaises containing PUFAs by the addition of microencapsulated chia seeds, pumpkin seeds and baru oils. **Food Chemistry**, v. 274, p. 220–

227, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.015>

SANTOS, O. V. DOS *et al.* Chemical, chromatographic-functional, thermogravimetric-differential and spectroscopic parameters of the sapucaia oil obtained by different extraction methods. **Industrial Crops and Products**, v. 132, p. 487–496, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.043>

SANTOS, K. A. *et al.* Chemical composition, antioxidant activity and thermal analysis of oil extracted from favela (*Cnidocolus quercifolius*) seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 368–373, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.045>

SANTOS, O. V. *et al.* Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 253–258, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.06.038>

SANTOS, O. V. *et al.* Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertolletia excelsa* H.B.K) obtained by supercritical extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 499–504, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.013>

SILVA, S. M. *et al.* Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 7, p. 611–616, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1400-9>

SILVA, V. D. *et al.* Oxidative Stability of Baru (*Dipteryx alata* Vogel) Oil Monitored by Fluorescence and Absorption Spectroscopy. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1–6, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/803705>

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SIQUEIRA, A. P. S. *et al.* Chemical quality of Baru almond (*Dipteryx alata* oil). **Ciência Rural**, v. 46, n. 10, p. 1865–1867, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20150468>

SIQUEIRA, E. M. DE A. *et al.* Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 427–433, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.11.005>

SOUSA, A. G. D. O. *et al.* Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2319–2325, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.013>

SOUZA., R. G. M. DE *et al.* A baru almond À enriched diet reduces abdominal adiposity and improves high-density lipoprotein concentrations: a randomized, placebo controlled trial. **Nutrition**, v. 55-56, p. 154–160, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2018.06.001>

TAKEMOTO, E. *et al.* Chemical composition of seeds and oil of baru (*Dipteryx alata* Vog .)

native from Pirenópolis , State of Goiás , Brazil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 60 (2), p. 113–117, 2001.

TEH, S. S.; BIRCH, J. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 1, p. 26–31, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.01.004>

TIMILSENA, Y. P. *et al.* Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil. **Food Chemistry**, v. 228, p. 394–402, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.021>

TUBEROSO, C. I. G. *et al.* Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1494–1501, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.014>

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 623–632, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.020>

VERA, R. *et al.* Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 1, p. 112–118, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452009000100017>

VOLLI, V.; PURKAIT, M. K. Physico-chemical properties and thermal degradation studies of commercial oils in nitrogen atmosphere. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1010–1019, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.021>

YU, H. *et al.* Seed morphology, oil content and fatty acid composition variability assessment in yellow horn (*Xanthoceras sorbifolium* Bunge) germplasm for optimum biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 425–430, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.054>

YULIANA, M.; TRAN-THI, N. Y.; JU, Y. H. Effect of extraction methods on characteristic and composition of Indonesian cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 230–236, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.007>

ZANQUI, A. B. *et al.* Extraction and assessment of oil and bioactive compounds from cashew nut (*Anacardium occidentale*) using pressurized n-propane and ethanol as cosolvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, p. 104686, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104686>

## **ARTIGO 2. ÓLEO DE BARU (*Dipteryx alata* Vog.) APLICADO NA FORMAÇÃO DE EMULSÕES O/A: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E INTERFACIAIS.**

### **Resumo**

Emulsões óleo em água (O/A) foram preparadas usando óleo de baru como fase dispersa. Os efeitos da força iônica (0, 100 e 200 mM), do pH (6, 7 e 8) e do tempo de armazenamento (28 dias) na estabilidade cinética das dispersões coloidais usando surfactante não-iônico de grau alimentício (Tween 80) foram estudadas. Inicialmente, a tensão interfacial e a reologia dilatacional das interfaces O/A foram determinadas por Tensiometria de Análise de Perfil de gota (PAT). Informações sobre a estabilidade cinética dos sistemas emulsionados foram obtidas determinando o comportamento reológico, o potencial zeta ( $\zeta$ ), o diâmetro médio das gotículas, o índice de polidispersidade (PDI), a microestrutura e o índice de cremação. A tensão interfacial de equilíbrio decaiu acentuadamente em todos os sistemas, atingindo valores médios de 1,21 a 3,40 mN.m<sup>-1</sup>. A camada interfacial apresentou baixa viscoelasticidade dilatacional e predominância do caráter elástico. As emulsões foram caracterizadas como fluidos newtonianos e apresentaram baixa viscosidade (entre 1,99 e 2,39 mPa.s). O aumento da concentração de NaCl não teve efeito significativo ( $p > 0,05$ ) no potencial  $\zeta$ , diâmetro médio e PDI. O potencial  $\zeta$  foi dependente do pH e tempo de armazenamento ( $p < 0,05$ ), variando de 39,4 a 50,3 mV (em módulo), indicando forte repulsão eletrostática das gotículas de óleo de baru dispersas na fase aquosa. Todos os sistemas apresentaram baixos PDI ( $< 0,39$ ) e o diâmetro médio variou de 237 a 315 nm após 28 dias de armazenamento a 25 °C. Todas as emulsões apresentaram índice de cremação tendendo a 0% após o período de armazenamento, contudo, sistemas que continham adição de NaCl apresentaram flocculação de gotículas quando observadas microscopicamente. Por fim, o estudo realizado forneceu uma visão aprofundada sobre a estabilidade cinética das emulsões incorporadas com óleo de baru sob diferentes condições de força iônica e pH. As emulsões contendo óleo de baru como fase dispersa apresentam potencial de aplicação no desenvolvimento de novos produtos.

**Palavras-chave:** óleo de baru, emulsão, estabilidade cinética, tensão interfacial, reologia dilatacional

## **ARTICLE 2. BARU OIL (*Dipteryx alata* Vog.) APPLIED IN THE FORMATION OF O/W EMULSIONS: STUDY OF PHYSICAL-CHEMICAL, REOLOGICAL AND INTERFACIAL PROPERTIES.**

### **Abstract**

Oil-in-water (O/W) emulsions were prepared using baru oil as the dispersed phase. The effects of ionic strength (0, 100 and 200 mM), pH (6, 7 and 8) and storage time (28 days) on the kinetic stability of colloidal dispersions using food-grade nonionic surfactant (Tween 80) have been studied. Initially, the interfacial tension and the dilatation rheology of the O/A interfaces were determined by Gout Profile Analysis Tensiometry (PAT). Information on the kinetic stability of the emulsified systems was obtained by determining the rheological behavior, the zeta potential ( $\zeta$ ), the average droplet diameter, the polydispersity index (PDI), the microstructure and the creaming index. The equilibrium interfacial tension declined sharply in all systems, reaching average values of 1.21 to 3.40 mN.m<sup>-1</sup>. The interfacial layer showed low dilatational viscoelasticity and a predominance of elastic character. The emulsions were characterized as Newtonian fluids and presented low viscosity (between 1.99 and 2.39 mPa.s). The increase in NaCl concentration had no significant effect ( $p > 0.05$ ) on potential potential, mean diameter and PDI. Potential  $\zeta$  was dependent on pH and storage time ( $p < 0.05$ ), ranging from 39.4 to 50.3 mV (in module), indicating a strong electrostatic repulsion of baru oil droplets dispersed in the aqueous phase. All systems showed low PDI ( $< 0.39$ ) and the average diameter varied from 237 to 315 nm after 28 days of storage at 25 °C. All emulsions showed a creaming index tending to 0% after the storage period, however, systems containing NaCl addition showed droplet flocculation when observed microscopically. Finally, the study provided an in-depth view on the kinetic stability of emulsions incorporated with baru oil under different conditions of ionic strength and pH. Emulsions containing baru oil as a dispersed phase have potential for application in the development of new products.

**Keywords:** baru oil, emulsion, kinetic stability, interfacial tension, dilatation rheology

## 1. INTRODUÇÃO

O Baru, fruto do barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) pertencente à família *Fabaceae*, é uma espécie nativa do Cerrado brasileiro (SOUSA *et al.*, 2011). É um fruto drupoíde, levemente achatado, coloração marrom-avermelhado, e possui em seu interior uma única semente oleaginosa e comestível (FERREIRA *et al.*, 1998; VERA *et al.*, 2009). Alguns estudos relatam propriedades benéficas à saúde provenientes do consumo dessa semente e estão relacionados à sua composição nutricional (ARAÚJO *et al.*, 2017; BENTO *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2015; FIORINI *et al.*, 2017; LEMOS *et al.*, 2012; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SIQUEIRA *et al.*, 2012; SOUZA. *et al.*, 2018). A semente de baru apresenta conteúdo considerável de lipídeos, proteínas, fibras, minerais, nutrientes essenciais, compostos bioativos e tocoferóis totais (FERNANDES *et al.*, 2010, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2020; LEMOS *et al.*, 2012; MARIN; SIQUEIRA; ARRUDA, 2009; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2011; TAKEMOTO *et al.*, 2001). A elevada fração lipídica (36-45% m/m) das sementes, aliado ao bom perfil de ácidos graxos favorecem o consumo do óleo vegetal (FERNANDES *et al.*, 2010, 2015; MARQUES *et al.*, 2015; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2011; TAKEMOTO *et al.*, 2001). O óleo de baru contém ácidos graxos considerados essenciais (ômega 3, 6 e 9) e é uma excelente fonte alimentar de micronutrientes como mono e sesquiterpenos, tocoferóis e fitoesteróis que possuem capacidade de combater processos oxidativos (MARQUES *et al.*, 2015).

Atualmente, o uso do óleo de baru se concentra basicamente para consumo direto, sendo escassos os produtos industrializados à base do óleo disponíveis no mercado. Deste modo, torna-se interessante o estudo deste óleo em emulsões, como forma de potencializar sua utilização como ingrediente em indústrias e para a valorização da sustentabilidade do Cerrado. O aumento da área interfacial proporcionada pelo tamanho nanométrico de gotículas de óleo dispersos na dispersão coloidal podem melhorar a funcionalidade do óleo, como a solubilidade e, a biodisponibilidade e bioacessibilidade de compostos lipofílicos (por exemplo, ácidos graxos poliinsaturados, vitaminas, compostos fenólicos e carotenoides) (LU *et al.*, 2020; QIAN *et al.*, 2012; WULFF-PÉREZ *et al.*, 2009; YUAN *et al.*, 2008), e assim, fazer melhor uso de suas propriedades benéficas à saúde.

Entretanto, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, compostos por duas fases parcialmente imiscíveis que tendem a se separar em um período curto de tempo. Os mecanismos responsáveis por esta instabilidade são descritos como amadurecimento de *Ostwald*, separação gravitacional, floculação e coalescência (CHUNG; MCCLEMENTS, 2014;

MEDRONHO *et al.*, 2018; TCHOLAKOVA *et al.*, 2006). Tecnicamente, esses são os maiores entraves no desenvolvimento, armazenamento e consumo/uso de produtos emulsionados. Por isso é importante entender os principais fatores que influenciam no desenvolvimento de emulsões e seus efeitos nas propriedades físicas para obter sistemas de entrega com estabilidade cinética a longo prazo.

O primeiro passo para a formação e estabilidade cinética de emulsões é a escolha do surfactante a ser utilizado. O tween 80 é um surfactante não-iônico amplamente utilizado em aplicações domésticas e industriais. Trata-se de uma molécula semissintética, derivada de sorbitano e ácido oleico polietoxilado, e que reduz rapidamente e efetivamente a tensão interfacial, facilitando o processo de emulsificação (GOMES; COSTA; CUNHA, 2018).

Recentemente, alguns trabalhos estudaram a composição de diferentes óleos na estabilidade cinética de emulsões (ARANCIBIA *et al.*, 2017, 2016; GOMES *et al.*, 2018; GOYAL *et al.*, 2015; JULIO *et al.*, 2015; RAVIADARAN *et al.*, 2019; VIANA *et al.*, 2018). A estrutura da fase orgânica, como comprimento de cadeia de ácidos graxos, número de insaturações, hidrofobicidade e polaridade são fatores que influenciam a adsorção e comportamento do surfactante na interface óleo-água, e portanto, predizem a estabilidade cinética de emulsões (CUI *et al.*, 2016; PIORKOWSKI; MCCLEMENTS, 2014). Assim, uma purificação adicional do óleo não é interessante quando deseja-se estudar a real natureza da fase oleosa em emulsões. A remoção de contaminantes, como ácidos graxos livres, alteram a natureza da interface, modificando o comportamento macroscópico do sistema de duas fases (SETA *et al.*, 2012). Além disso, grande parte das emulsões são expostas à diferentes tipos de condições ambientais como pH, força iônica e forças mecânicas durante sua fabricação, transporte, armazenamento, utilização e ingestão (LI *et al.*, 2019). Por isso, entender como essas condições afetam os sistemas coloidais é de extrema relevância por fornecer informações para o projeto e desenvolvimento de sistemas de entrega coloidal incorporado com óleo de baru para aplicação industrial.

Devido à escassez de estudos abordando o comportamento do óleo de baru em sistemas emulsionados sob diferentes condições ambientais, este estudo propôs investigar o efeito do óleo de baru na formação e estabilidade cinética de dispersões coloidais preparadas usando um surfactante não-iônico (Tween 80) em diferentes condições de força iônica e pH ao longo de 28 dias de armazenamento. Inicialmente, as propriedades da interface óleo/água foram investigadas por tensiometria de gota pendente. Em seguida, a estabilidade cinética das emulsões óleo em água (O/A) foi investigada determinando o diâmetro médio das gotículas de óleo, índice de polidispersidade, potencial zeta, índice de cremeação (IC), morfologia e o

comportamento reológico.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Material**

A fração oleosa foi composta por óleo de baru adquirido da Mundo dos Óleos (Brasília-DF, Brasil). O óleo de baru foi usado sem purificação adicional, a fim de estudar a estabilidade cinética das emulsões sob condições reais. Tween 80 (monooleato de sorbitano) foi adquirido da Synth (São Paulo, Brasil). Todos os produtos químicos utilizados eram de grau analítico. As soluções tampão foram preparadas em água deionizada (Bedford, EUA).

### **2.2. Design experimental**

Um delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema de parcelas subdivididas, tendo nas parcelas um fatorial  $3^2$  (concentração de sal e variação de pH) e na subparcela o tempo de armazenamento, foi adotado para compreender o efeito dessas variáveis na estabilização cinética de emulsões O/A formuladas com óleo de baru. As concentrações de NaCl foram 0, 100 e 200 mM; os valores de pH foram 6, 7 e 8; e o tempo de armazenamento avaliado foram 1, 7, 14, 21 e 28 dias. Os tratamentos foram repetidos pelo menos 2 vezes.

### **2.3. Preparação das emulsões**

Inicialmente, soluções aquosas de tampão fosfato de sódio (5 mM) foram preparadas em diferentes concentrações de NaCl (0, 100 e 200 mM) e valores de pH (6, 7 e 8). Azida de sódio (0,02% m/m) foi adicionada às soluções aquosas como agente antimicrobiano. A fase aquosa foi preparada dispersando surfactante tween 80 (3% m/m) em solução tampão, sob agitação magnética durante 30 min à temperatura ambiente. Óleo de baru (20% m/m) foi adicionado às soluções aquosas (80% m/m) sob agitação por 20 min. As pré-emulsões foram obtidas por homogeneizador de alta velocidade (Omni Macro ES Digital Programmable Homogenizer, Kennesaw, EUA) por 3 min a 7.500 rpm à temperatura ambiente. Após isso, as pré-emulsões foram homogeneizadas em alta pressão (Emulsiflex-C5, Avestin, Ottawa, Canadá) operando a 10.000 psi, utilizando 2 ciclos de homogeneização. O pH final das emulsões preparadas foi ajustado usando HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> quando necessário.

## 2.4. Tensão interfacial e reologia dilatacional interfacial

A tensão e a viscoelasticidade interfacial entre as soluções oleosa e aquosa que compõem o sistema emulsionado foram determinadas usando o tensiômetro de gota pendente PAT-1 (Sinterface Technologies eK, Berlim, Alemanha) a  $25 \pm 0,1$  °C como descrito por Asghari *et al.* (2016) com modificações. Uma gota de óleo ( $25 \text{ mm}^2$ ) foi formada automaticamente na ponta do capilar curvado inserido na solução aquosa. A imagem da gota foi capturada e digitalizada por uma câmera CCD. A tensão interfacial foi calculada analisando o perfil da gota e ajustada à equação de Laplace, utilizando o software específico do dispositivo (Tensiometer Sinterface PAT 1 vers. 8.01). A tensão interfacial de equilíbrio foi considerada atingida após 2500 s.

Após atingir o tempo de equilíbrio, oscilações senoidais na interface óleo-água foram realizadas para avaliar o caráter viscoelástico interfacial. A amplitude das oscilações foi ajustada para 3% para permanecer dentro da região de viscoelasticidade linear (RVL). A frequência de compressão e expansão da área interfacial variou de 0,01 a 0,1 Hz (SCHMITT; BOVAY; ROUVET, 2014). Os módulos elásticos (módulo de armazenamento,  $E'$ ), viscoso (módulo de perda,  $E''$ ) e o ângulo de fase ( $\phi$ ) ( $\tan \phi = E''/E'$ ) foram calculados por meio de um algoritmo de transformação de Fourier implementado no pacote de software. O  $\phi$  resulta de mudanças na tensão interfacial, devido à mudança de área. Valores baixos de  $\phi$  ( $< 45^\circ$ ) indicam predominância de caráter elástico e altos valores de  $\phi$  ( $> 45^\circ$ ) uma interface predominantemente viscosa (BÖTTCHER; KEPPLER; DRUSCH, 2017; SIMIQUELI *et al.*, 2019b). Todas as análises experimentais com gotas pendentes foram realizadas a uma temperatura constante de 25 °C.

## 2.5. Caracterização das emulsões

### 2.5.1. Ensaios reológicos

As propriedades reológicas foram determinadas usando um reômetro dinâmico oscilatório HAAKE MARS (Modular Advanced Reometer System, Thermo Electron Corp., Alemanha), equipado com um banho termostático (Phoenix 2C30P, Thermo Electron Corp., Alemanha). As medidas foram conduzidas a 25 °C utilizando o sensor do cilindro coaxial (DG41). A caracterização reológica não foi avaliada em função do tempo de armazenamento.

O comportamento ao escoamento, medidas de tensão de cisalhamento e viscosidade foram determinadas aplicando-se uma variação contínua na taxa de deformação de 0,1 a  $200 \text{ s}^{-1}$  (rampa ascendente, descendente e ascendente). A viscosidade foi calculada como a

razão de tensão de cisalhamento e taxa de deformação. O modelo de Newton (Equação 2.1) foi ajustado aos dados reológicos.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa);  $\eta$  é a viscosidade absoluta (Pa.s); e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ).

### 2.5.2. Potencial zeta ( $\zeta$ )

A medida do potencial zeta ( $\zeta$ ) das gotículas foi determinado em equipamento Zetasizer Nano Zs (Malvern Instruments, Reino Unido) a 25 °C. As amostras foram diluídas em solução tampão fosfato de pH correspondente ( $1:10^4$ ) para evitar efeitos de espalhamento múltiplo. A mobilidade eletroforética foi estimada a partir da velocidade e direção do movimento das partículas em um campo elétrico bem definido (Equação 2.2).

$$\mu = \frac{UE}{\omega} \quad (2.2)$$

Em que  $U$  é a velocidade da partícula ( $m.s^{-1}$ ),  $\omega$  a frequência ( $s^{-1}$ ) e  $E$  o módulo do vetor campo elétrico efetivo ( $v.m^{-1}$ ). O potencial zeta  $\zeta$  (mV) foi então calculado de acordo com a equação de Smoluchoski (Equação 2.3).

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (2.3)$$

Em que  $\varepsilon$  é a permissibilidade elétrica do solvente ( $F.m^{-1}$ ) e  $\eta$  a viscosidade do solvente (Pa.s).

### 2.5.3. Diâmetro médio das gotículas de óleo e índice de polidispersidade das emulsões

O diâmetro médio (dm) e o índice de polidispersidade (PDI) foram avaliados por espalhamento dinâmico de luz (DLS) (Zetasizer Nano Zs, Malvern Instruments, Reino Unido) a um ângulo de dispersão de 173° a 25 °C. Antes da análise, todas as emulsões foram diluídas ( $1:10^4$ ) com solução tampão de pH correspondente para minimizar efeitos de espalhamento múltiplo.

### 2.5.4. Microestrutura

A microestrutura das emulsões foi determinada usando microscópio óptico (OLYMPUS BX-60) equipado com uma câmera digital. As amostras foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas e visualizadas com aumento de 100x, sendo obtidas aproximadamente 10 imagens de cada lâmina.

### 2.5.5. Estabilidade macroscópica

A estabilidade à cremeação das emulsões foi avaliada visualmente após o armazenamento por 28 dias a 25 °C. A extensão da cremeação foi caracterizada em termos do índice de cremeação (IC) (Equação 2.4).

$$IC (\%) = \frac{H}{H_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Em que  $H_0$  representa a altura inicial da emulsão e  $H$  representa a altura final da emulsão após 28 dias de armazenamento.

A aparência das amostras após o armazenamento foi registrada por fotografia.

### 2.6. Análise estatística

O efeito da força iônica, pH e tempo de armazenamento sobre os parâmetros físico-químicos estudados (diâmetro médio, índice de polidispersidade, potencial zeta e viscosidade) foram analisadas por ANOVA ao nível de 5% de significância, considerando cada variável independente e a interação entre eles, seguido de análise de regressão múltipla. A seleção do modelo de melhor ajuste foi baseada na análise de falta de ajuste, na significância do coeficiente de regressão e coeficiente de determinação,  $R^2$  (SQREGRESSÃO/SQTRATAMENTOS). As análises estatísticas foram realizadas no software R (R Core Team, 2019). O ajuste à equação de tensão interfacial de equilíbrio foi realizado através da função “*Solver*” do software Microsoft Office Excel 2013.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Tensão dinâmica interfacial

O decaimento da tensão interfacial em função do tempo medido em tensiômetro de gota pendente para as soluções aquosa e oleosa é apresentado na Figura 2.1 e o valor médio da tensão interfacial no equilíbrio é apresentada na Tabela 2.1. Para observar como os contaminantes do óleo de baru afetam a tensão interfacial, foi determinado o perfil de decaimento da tensão interfacial na interface O/A na ausência do emulsificante, do NaCl e da alteração de pH. A tensão interfacial determinada na interface era inicialmente 21,55 mN.m<sup>-1</sup> e foi reduzida para um valor constante de 10,63 mN.m<sup>-1</sup> após 7200 s (curva não mostrada). Este resultado implica na presença de impurezas ativas de superfície presentes na fração oleosa que atuaram como

surfactantes naturais. Esses compostos podem ser originários da matéria-prima ou resultar de reações químicas como hidrólise e oxidação ocorridas durante a produção e armazenamento do óleo (DOPIERALA *et al.*, 2011). Tais impurezas possuem comportamento semelhante aos surfactantes de baixo peso molecular, como o tween; suas moléculas adsorvem rapidamente à interface e atingem o equilíbrio em tempo curto por volta de 2000 s (CAMINO *et al.*, 2009). A mesma tendência foi observada em trabalhos que avaliaram as propriedades interfaciais de sistemas usando óleos não purificados (SETA *et al.*, 2012, 2014).

Tabela 2.1. Valores da viscosidade absoluta das emulsões contendo óleo de baru e a tensão interfacial de equilíbrio ( $\gamma_{eq}$ ) obtidas das soluções que compõem o sistema emulsionado.

NaCl (mM)	pH	$\eta$ (mPa)	$\gamma_{eq}$ (mN.m <sup>-1</sup> )
<b>0</b>	<b>6</b>	2,23 ± 0,00	3,40 ± 0,29
<b>0</b>	<b>7</b>	2,26 ± 0,00	2,40 ± 0,20
<b>0</b>	<b>8</b>	2,39 ± 0,00	2,00 ± 0,25
<b>100</b>	<b>6</b>	2,11 ± 0,00	2,20 ± 0,06
<b>100</b>	<b>7</b>	1,99 ± 0,00	1,21 ± 0,00
<b>100</b>	<b>8</b>	2,08 ± 0,00	-
<b>200</b>	<b>6</b>	2,06 ± 0,00	2,26 ± 0,03
<b>200</b>	<b>7</b>	2,32 ± 0,00	-
<b>200</b>	<b>8</b>	2,27 ± 0,00	-
<b>Óleo de baru</b>	-	32,9 ± 0,00	10,63 ± 0,37

A partir do perfil de decaimento da tensão interfacial, nota-se redução acentuada em todos os sistemas. A adição do surfactante tween 80 reduziu a tensão interfacial inicial do sistema óleo de baru-água para aproximadamente 7–8 mN/m quando não adicionado de NaCl. Isso pode ser atribuído ao fato do surfactante tween 80 ser capaz de adsorver rapidamente à interface óleo-água. O óleo de baru é composto por > 99% de triacilgliceróis contendo ácidos graxos insaturados (ver Artigo 1, seção 3.5). O maior volume hidrodinâmico e baixa flexibilização estrutural das cadeias carbônicas causadas pela curvatura destas moléculas podem tornar a ancoragem de um surfactante mais difícil (GOMES; COSTA; CUNHA, 2018). No entanto, como a molécula de tween é composta por apenas uma cadeia de carbono de ácido oleico (C18:1), isso pode ter permitido sua adsorção mais rápida na superfície das gotículas de óleo (GOMES; COSTA; CUNHA, 2018), e assim o equilíbrio atingido em um tempo curto. Além disso, o surfactante contém uma variedade de compostos ativos de superfície com diferentes atividades (YANG *et al.*, 2013), que também podem ter contribuído para essa rápida redução da tensão interfacial. Baixos valores de tensão interfacial tendem a favorecer a formação de emulsões estáveis cineticamente (ADEWUNMI; KAMAL, 2019)

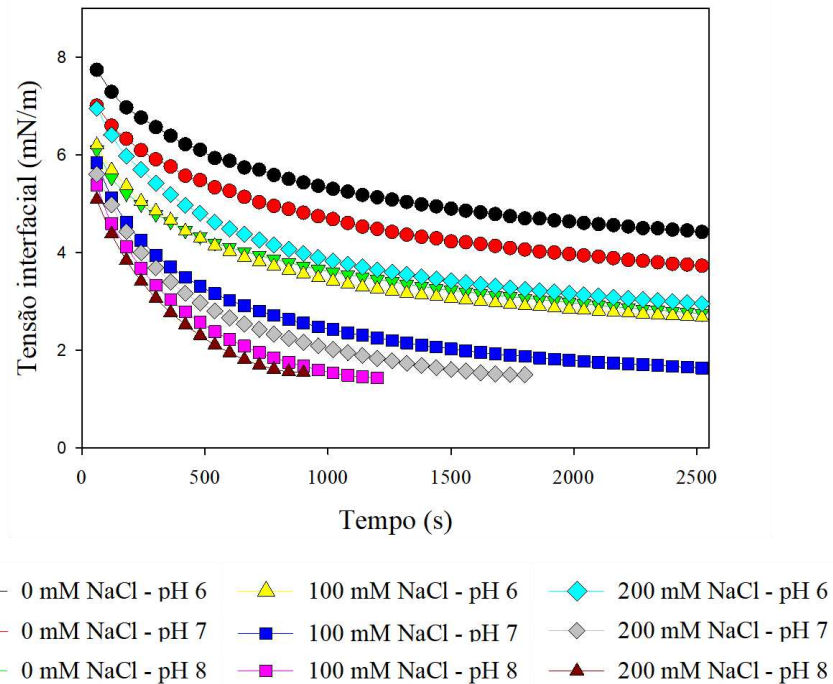


Figura 2.1. Perfis de decaimento da tensão interfacial obtidos do sistema contendo óleo de baru e soluções aquosas em diferentes concentrações de NaCl e valores de pH.

Fonte: A autora.

A adição de NaCl e a variação do pH reduziram a tensão interfacial de equilíbrio. A tensão interfacial de equilíbrio variou de 1,21 e 3,40  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  para as interfaces formadas pelo óleo de baru e as soluções aquosas contendo tween 80. Nota-se que houve aumento da atividade interfacial com a adição de NaCl e o pH. A adição do sal pode ter provocado a perda parcial da hidratação do grupo hidrofílico (cabeça polar) do surfactante (FOGANG *et al.*, 2020; SEDAGHAT DOOST *et al.*, 2017), e por isso aumentado a quantidade dessas moléculas na interface que, presumivelmente reduziram rapidamente a tensão interfacial do sistema (FOGANG *et al.*, 2020). Aliado a isso, ácidos carboxílicos polares presentes no óleo de baru podem ter migrado para a interface óleo-água (WARAHO *et al.*, 2009). Ácidos graxos de cadeia longa possuem o  $pka$  aproximadamente 4,8–5,0 (LU *et al.*, 2020), portanto  $pka > pH$  as moléculas protonadas tendem a se localizar na fase oleosa, consequentemente quando  $pka < pH$  na fase aquosa (BAHTZ *et al.*, 2009). Assim, o aumento do pH da solução aquosa pode ter promovido maior número de moléculas ionizáveis do óleo, facilitado sua adsorção à interface e reduzido a tensão interfacial, principalmente quando existia força iônica.

Dopierala *et al.* (2011) estudaram o efeito do pH (2, 5, 7 e 9) na medida da tensão interfacial de um óleo sintético, TAG de cadeia média (MCT), que continha poucos compostos

ativos de superfície. A tensão interfacial medida para o óleo em pH 7 e 9 foram superiores aos obtidos para valores de pH baixos. Os autores sugeriram que essa sensibilidade se deve à presença de graxos livres que se comportaram de maneiras diferentes em valores baixos e altos de pH.

Para os sistemas correspondentes 100 mmol/L NaCl a pH 8 e 200 mmol/L NaCl a pH 7 e 8, a tensão interfacial atingiu valores muito baixos e as gotas se desprenderam assim que uma tensão respectiva foi atingida. Uma vez que outras condições experimentais (volume/área da gota, temperatura, fração oleosa, velocidade de formação da gota) foram as mesmas, acredita-se que possivelmente nos valores de pH correspondentes, as moléculas do tween 80 e do óleo interagiram mais fortemente com os íons de NaCl. Essa interação pode ter facilitado a difusão das moléculas surfactantes da fase bulk para a interface e reduzido eficientemente a tensão interfacial desses sistemas. Com isso, os valores de tensão interfacial tendendo a zero, provavelmente acarretaram no desequilíbrio de forças necessárias para a manutenção da gota de óleo na ponta da seringa e a fizeram se desprender. No método de gota pendente, a gota de óleo suspensa na seringa é governada pela força peso equilibrada pela tensão interfacial multiplicada pela circunferência da gota. Quando a gota se desprende da seringa, nota-se que a atuação da força peso é máxima e, conseqüentemente, a deformação da queda é mais pronunciado (HOORFAR; W. NEUMANN, 2006).

### 3.2. Propriedades reológicas dilatacionais

A fim de obter informações adicionais sobre a influência do pH e da concentração de NaCl nas propriedades dinâmicas das camadas interfaciais óleo de baru/água na presença de tween 80, realizou-se ensaios de compressão e expansão da área interfacial quando um estado de equilíbrio foi alcançado. As respostas interfaciais em função da frequência estão apresentadas na Figura 2.2.

O ângulo de fase denota a razão entre a viscosidade e a elasticidade, e um menor ângulo indica maior contribuição da componente elástica e menor contribuição viscosa, e vice versa (LIU *et al.*, 2018). Observa-se que nos sistemas sem adição de sal a pH 6 e 7, os valores de ângulo de fase foram constantes ( $\phi = 10^\circ$ ) com o aumento da frequência. No entanto, nos demais sistemas analisados os valores do ângulo de fase diminuíram com o aumento da frequência, refletindo um caráter ainda mais elástico. O baixo valor de ângulo de fase ( $< 12^\circ$ ) obtido para todas as interfaces óleo-água indica um filme interfacial altamente elástico (BÖTTCHER; KEPPLER; DRUSCH, 2017; SIMIQUELI *et al.*, 2019b).

Os módulos viscoelásticos dilatacionais apresentaram um aumento gradual com a

frequência e foram semelhantes aos valores da elasticidade dilatacional. De modo geral, as camadas interfaciais de todos os sistemas apresentaram baixa resposta elástica, ou seja, baixa resistência à deformação. Geralmente, sistemas estabilizados com surfactantes não-iônicos, como o tween 80 não conseguem formar uma rede fortemente associada (NASH; ERK, 2017). Além disso, a presença de agregados de tween 80 (Concentração micelar crítica (CMC) = 0,012mM) na fase aquosa, pode ter permitido a rápida adsorção/dessorção das moléculas à interface durante os processos dilatacionais (NASH; ERK, 2017).

Enquanto a viscosidade da interface está relacionada às trocas entre a interface e a fase bulk, a elasticidade representa a interação com a camada interfacial (CAO *et al.*, 2013). A viscosidade dilatacional permaneceu constante em toda a faixa de frequência testada. Por sua vez, a elasticidade dilatacional aumentou gradualmente com a frequência, evidenciando uma interface cada vez mais elástica. A predominância da elasticidade para as interfaces podem ser explicados pelas barreiras eletrostáticas (ver Seção 3.4), que podem ter retardado o processo de troca das moléculas surfactantes entre a fase bulk e a interface óleo-água (GEORGIEVA *et al.*, 2009). Além disso, em altas frequências, as rápidas deformações tendem a impedir as moléculas de surfactantes se difundirem rapidamente da fase bulk para a interface em tempo suficiente, resultando em uma resistência ainda maior do filme interfacial.

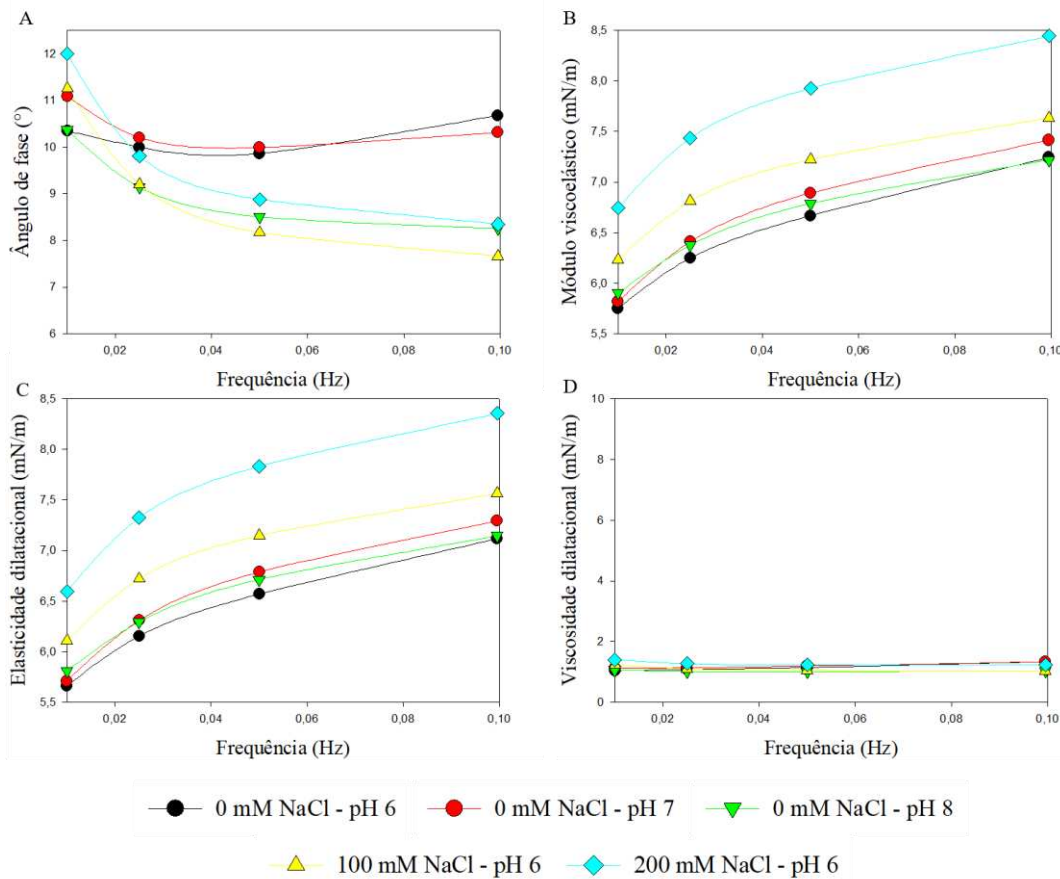


Figura 2.2. Ângulo de fase (A), módulo viscoelástico (B), elasticidade dilatacional (C) e viscoelasticidade dilatacional (D) em função da frequência para as interfaces óleo-água obtidas para os sistemas com diferentes concentrações de NaCl e valores de pH.

Fonte: A autora.

Especialmente em relação às condições ambientais, a resposta viscoelástica mostrou-se pouco afetada pelo pH e revelam que a adição de NaCl teve impacto positivo na elasticidade do filme interfacial. Além do aumento de moléculas surfactantes na interface em detrimento da perda da hidratação de seus grupos polares, a adição de sal também contribui para um empacotamento mais próximo dessas moléculas na interface (FOGANG *et al.*, 2020). Esse efeito supostamente promoveu o desenvolvimento de um filme interfacial mais compacto, o qual refletiu no ligeiro aumento da elasticidade dilatacional. Ainda, alguns estudos supõem que impurezas presentes em óleos também podem interferir no comportamento de camadas interfaciais. Seta *et al.* (2012) observaram que as impurezas contidas em óleo são capazes de construir uma camada interfacial semelhante a emulsificantes de baixo peso molecular, como o tween 80. Gomes *et al.* (2018) ao comparar as propriedades interfaciais de sistemas com diferentes óleos, encontraram módulos elástico ligeiramente maiores em óleo de girassol que continha maior teor de impurezas. Sendo assim, a adsorção das impurezas presentes no óleo de

baru na interface O/A não só contribuíram para a redução da tensão interfacial do sistema, como possivelmente contribuíram para o aumento da rigidez do filme interfacial dos sistemas. Não foi possível obter a resposta viscoelástica para os sistemas com concentração de 100 e 200 mM a pH 7 e 8, devido ao desprendimento da gota de óleo.

### 3.3. Propriedades reológicas de cisalhamento

Um estudo reológico de uma emulsão é um fator importante a ser considerado, pois pode fornecer informações úteis sobre a estabilidade cinética e a microestrutura interna de uma emulsão (ABDOLMALEKI *et al.*, 2016). As curvas de escoamento na Figura 2.3 mostram que as emulsões apresentaram comportamento newtoniano, e em outras palavras, a viscosidade absoluta ( $\eta$ ) não sofreu alteração com o aumento da taxa de deformação. Esse comportamento é devido ao maior volume da fase contínua comparado ao volume da fase dispersa, e ausência de espessantes na fase contínua. O modelo de Newton foi aplicado para explicar o comportamento de escoamento das emulsões ( $R^2 > 0,99$ ).

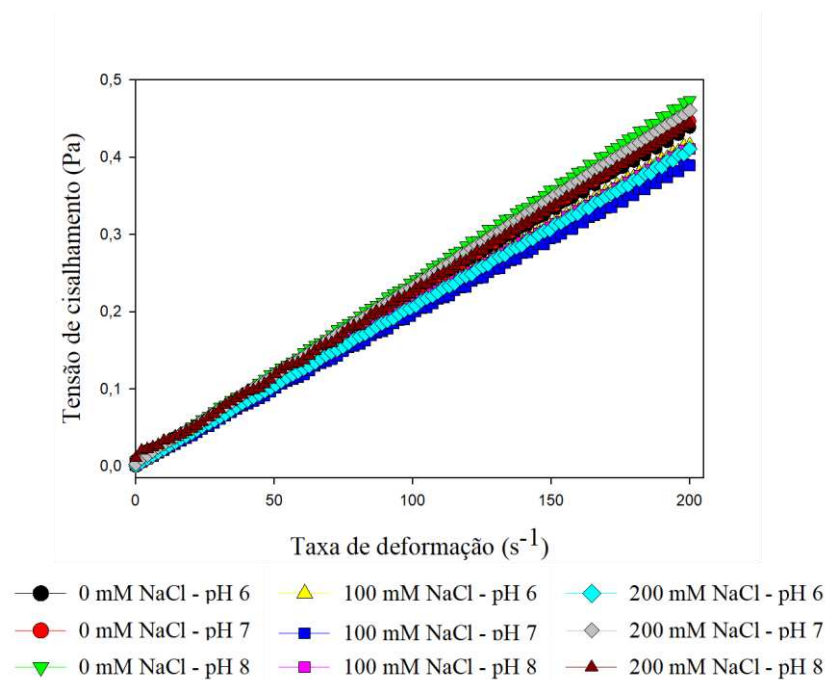


Figura 2.3. Reogramas com valores médios de tensão de cisalhamento (Pa) e taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) à temperatura de 25 °C para as emulsões com diferentes concentrações de NaCl e valores de pH.

Fonte: A autora.

Os valores de  $\eta$  para as emulsões são mostradas na Tabela 2.1. A viscosidade das emulsões variou entre 1,99 e 2,39  $mPa \cdot s^{-1}$ , e não foram influenciadas pela concentração de sal e pH ( $p > 0,05$ ). Uma alta viscosidade da fase contínua tem forte tendência a reduzir a probabilidade de colisão de gotículas, devido a redução do movimento browniano das gotículas

de óleo, e retardar a coalescência das gotículas de óleo em sistemas emulsionados e assim melhorar a estabilidade cinética das emulsões (LI *et al.*, 2019).

### 3.4. Potencial zeta

O potencial zeta das gotículas de óleo na emulsão O/A em diferentes condições de força iônica e pH ao longo do tempo de armazenamento é mostrado na Tabela 2.2. Todas as emulsões apresentaram potencial negativo em todas as combinações, variando de -50,5 a -39,4 mV. Valores de potencial zeta acima de 30 mV (em módulo) indicam que as cargas eletrostáticas de gotículas são fortes o suficiente para evitar a coalescência devido a força eletrostática repulsiva predominante (HEURTAULT *et al.*, 2003). Portanto, os valores obtidos indicam forte repulsão eletrostática das gotículas de óleo dispersas na fase aquosa e, portanto, contribui na estabilidade cinética do sistema. Ainda que valores negativos não fossem esperados devido ao caráter não-iônico do surfactante (tween 80), a origem das cargas negativas nas gotículas de óleo foi relatada anteriormente (CELUS *et al.*, 2018; GOMES *et al.*, 2018; HSU AND NACU, 2003; SIMIQUELI *et al.*, 2019; WARAHO *et al.*, 2009). Acredita-se que as cargas elétricas podem ter sido causadas pela presença de impurezas presentes no óleo, no surfactante ou ainda de íons OH<sup>-</sup> da fase aquosa (MCCLEMENTS, 2016).

Tabela 2.2. Valores de potencial zeta (mV) das gotículas de óleo de baru para as emulsões em diferentes condições de pH e concentrações de NaCl após homogeneização e armazenamento de 28 dias a 25 °C.

NaCl (mM)	pH	Tempo de armazenamento				
		1 dia	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
0	6	-50,0±0,6	-48,6±0,3	-49,3±4,3	-46,9±2,1	-49,3±0,7
0	7	-44,2±2,5	-45,5±0,6	-46,7±1,6	-49,5±5,7	-48,5±5,8
0	8	-41,1±2,8	-46,6±0,8	-43,6±2,6	-49,0±3,2	-45,1±4,2
100	6	-46,2±4,7	-49,8±0,5	-49,7±4,7	-48,8±3,3	-48,1±0,9
100	7	-45,2±3,3	-45,6±2,1	-46,3±5,7	-44,2±3,1	-48,0±3,1
100	8	-41,8±1,2	-46,4±1,3	-41,9±1,9	-48,0±4,8	-48,2±2,1
200	6	-50,5±2,0	-49,3±2,2	-48,9±1,5	-48,7±5,5	-48,5±2,0
200	7	-45,2±0,8	-48,8±4,0	-45,0±2,1	-46,9±1,9	-46,9±1,9
200	8	-39,4±0,4	-42,1±1,5	-42,0±4,3	-44,5±6,8	-45,3±2,2

O potencial zeta das emulsões não foi influenciado pela força iônica ( $p > 0,05$ ). No entanto, revelou-se que o potencial zeta era dependente do pH e do tempo de armazenamento ( $p < 0,05$ ), como pode ser observado na Tabela 2.3. O surfactante tween 80 é pouco influenciado

pelo pH, e por isso as propriedades da fase oleosa devem ser investigadas. O óleo de baru é composto por ácidos graxos de cadeia longa. Como todas as emulsões foram preparadas em pH acima do  $pka$ , os valores absolutos superiores a 39 mV (em módulo) de potencial zeta podem ser devido à desprotonação de seus ácidos graxos livres, que produziram ácido carboxílico aniônico polar que migraram para a interface das gotículas e aumentaram negativamente o potencial zeta. Waraho *et al.* (2009) investigaram o efeito de NaCl (0–0,5M) e pH (2–12) em emulsão de óleo de soja estabilizada com surfactante não-iônico. Os autores notaram que o potencial zeta era positivo em pH baixo, logo sofria inversão de carga e se tornava negativo com o aumento do pH.

Tabela 2.3. Modelos de regressão para diâmetro médio (d) e potencial zeta ( $\zeta$ ) em função da concentração de NaCl ( $x_1$ ), pH ( $x_2$ ) e tempo de armazenamento ( $x_3$ ).

Variáveis	Equação	R <sup>2</sup> (%)	p-valor
d (nm)	$y_1 = 254,56 + 10,95x_2 + 7,88x_3$	72,37	< 0.001
$\zeta$ (mV)	$y_2 = - 46.54 + 2.25x_2 - 0,58x_3$	91,86	< 0.001

Difícilmente um único parâmetro como o potencial zeta ditará sobre a estabilidade cinética das emulsões; ainda que as gotículas de óleo apresentem repulsão eletrostática, outros fatores como tamanho médio, distribuição de gotículas, redução da tensão interfacial e outras condições ambientais também podem afetar a estabilidade cinética do sistema (OZTURK; MCCLEMENTS, 2016).

### 3.5. Diâmetro médio das gotículas de óleo e índice de polidispersidade das emulsões

Os resultados do diâmetro médio das gotículas e do índice de polidispersidade (PDI) das emulsões contendo óleo de baru como fase oleosa são mostrados na Tabela 2.4. O índice de polidispersidade (PDI) é uma escala adimensional que varia de zero a um, e indica o quanto a emulsão está polidispersa (GOYAL *et al.*, 2015). As emulsões apresentaram PDI baixo (< 0,39), sugerindo homogeneidade da dispersão, e não foram influenciadas pelas variáveis estudadas. O efeito do sal, pH e o tempo de armazenamento foi modelado estatisticamente e está mostrado na Tabela 2.3. Os resultados indicam que apenas a força iônica não alterou significativamente o diâmetro médio das gotículas ( $p > 0,05$ ). Cui *et al.* (2016) de forma semelhante produziram emulsões O/A com óleo de milho adicionadas de sais e surfactante não-iônico e também não observaram alteração no tamanho das gotículas. Raviadaran *et al.* (2019) e Yang *et al.* (2013) relataram que a adição de NaCl proporcionaram maior estabilidade cinética

às emulsões, devido ao menor diâmetro proporcionado pela repulsão eletrostática entre gotículas, resultante da dissociação do sal em água.

O tempo de armazenamento e a variação de pH aumentaram significativamente o diâmetro médio das gotículas de óleo de baru ( $p < 0,05$ ) (Tabela 2.3). O diâmetro médio inicial das gotículas variou de 219 a 237 nm, e 237 a 315 nm após 28 dias de armazenamento. Normalmente, o tempo de armazenamento tende a aumentar o tamanho das gotículas, uma vez que mecanismos de desestabilização (principalmente, amadurecimento de *Ostwald* e coalescência) ocorrem com o objetivo de reduzir a área interfacial e retornar ao estado de estabilidade termodinâmica. Contudo, geralmente emulsões contendo triacilgliceróis de cadeia longa (como óleo de baru) são menos suscetíveis ao amadurecimento de *Ostwald*, devido a sua baixa solubilidade em água (MCCLEMENTS; RAO, 2011; WOOSTER; GOLDING; SANGUANSRI, 2008). Logo, o crescimento das gotículas de óleo deve estar associado principalmente a coalescência das gotículas. Uma vez que as emulsões são sistemas dinâmicos, atribuímos esse ligeiro aumento: i) ao movimento browniano das gotículas que tende a aumentar com a baixa viscosidade e a ausência de espessantes na fase contínua da emulsão; ii) a redução da repulsão eletrostática das gotículas com a variação do pH (seção 3.4); iii) a polidispersidade das emulsões, indicando a ocorrência de diferentes taxas de coalescência. Ao mesmo tempo, supõe-se que apesar da baixa resistência do filme interfacial, o caráter elástico do filme, juntamente com a existência de repulsão eletrostática e o impedimento estérico promovido pelo tween 80 parecem ter sido suficientes para retardar a coalescência extensa das gotículas de óleo, e por isso o aumento do diâmetro médio não foi elevado.

Estudos demonstraram que a viscosidade da fase dispersa também desempenha papel crucial na estabilização cinética de emulsões. Óleos compostos por TAG de cadeia longa como o óleo de baru, geralmente possuem maior viscosidade que óleos de cadeia média ou curta, e tendem a tornar o processo de ruptura de gotículas durante a emulsificação menos eficiente (GOMES; COSTA; CUNHA, 2018). Lu *et al.* (2020) observaram que emulsões formuladas com óleo de cadeia carbônica longa e insaturações promoveram emulsões com diâmetro médio de gotículas maiores e uma distribuição de tamanho mais larga. Gomes; Costa; Cunha (2018) e Zhang *et al.* (2020) produziram menores diâmetros médio de gotículas em emulsões contendo óleo de cadeia média comparados com aquelas produzidas com óleos de cadeia longa. Moraes *et al.* (2018) desenvolveram uma emulsão cosmética contendo óleo de baru e mostraram estabilidade cinética por 60 dias, sem variação de tamanho significativa.

### 3.6. Microestrutura

As micrografias revelaram comportamentos diferentes entre as emulsões contendo óleo de baru em diferentes condições de pH e força iônica (Figura 2.4). Não foi observada evidência de agregação de gotículas em emulsões preparadas sem NaCl analisadas por microscopia óptica. Como observado na Seção 3.4 e 3.5, todas as emulsões apresentaram estabilidade cinética à adição de NaCl e ao tempo de armazenamento com pouca alteração no tamanho médio das gotículas e potencial zeta. No entanto, as micrografias revelaram que as emulsões que continham NaCl apresentaram floculação de gotículas. A desidratação parcial da cabeça hidrofílica das moléculas de tween 80 promovida pelos íons de NaCl pode tornar menos eficiente a estabilização estérica (SEDAGHAT DOOST *et al.*, 2017). Assim, na ausência de sal, a repulsão eletrostática de longo alcance entre as gotículas foi forte o suficiente para impedir a floculação; mas na presença de sal, a repulsão eletrostática parece não ter sido forte o suficiente para superar as interações atraentes de *van de Waals*, levando à floculação das gotículas (MCCLEMENTS, 2016). Contudo, pelo fato dos dados médios do diâmetro médio indicarem que as gotículas permaneceram pequenas nas condições estudadas, sugere-se que a repulsão eletrostática evitou a coalescência extensa das gotículas, juntamente com o impedimento estérico promovido pelas grandes cadeias de polioxietileno do surfactante (RIEHM *et al.*, 2015). Jafari *et al.* (2007) justifica que apesar do emulsificante não-iônico não oferecer resistência na membrana da gotícula à ruptura, elas são capazes de manter as gotículas suficientemente afastadas.

Tabela 2.4. Diâmetro médio (d, nm) e índice de polidispersidade (PDI) das gotículas de óleo de baru para as emulsões em diferentes condições de pH e concentrações de NaCl, após homogeneização e armazenamento ao longo de 28 dias a 25 °C.

NaCl (mM)	pH	Tempo de armazenamento									
		1 dia		7 dias		14 dias		21 dias		28 dias	
		d (nm)	PDI	d (nm)	PDI	d (nm)	PDI	d (nm)	PDI	d (nm)	PDI
0	6	230±13	0,29±0,1	255±40	0,31±0,1	267±33	0,34±0,1	253±40	0,38±0,1	253±22	0,34±0,0
0	7	228±05	0,30±0,0	236±07	0,35±0,0	241±08	0,35±0,0	247±24	0,35±0,0	254±27	0,34±0,0
0	8	236±04	0,29±0,0	271±48	0,35±0,0	260±29	0,31±0,1	251±21	0,32±0,0	271±19	0,39±0,1
100	6	219±19	0,27±0,1	217±17	0,31±0,0	216±01	0,28±0,0	224±04	0,24±0,0	237±10	0,26±0,0
100	7	237±07	0,30±0,0	269±32	0,36±0,0	269±32	0,36±0,1	252±21	0,30±0,1	304±18	0,39±0,0
100	8	232±08	0,31±0,0	270±35	0,39±0,0	278±81	0,36±0,0	247±14	0,34±0,1	280±41	0,39±0,0
200	6	222±05	0,29±0,0	257±34	0,39±0,0	255±53	0,37±0,0	287±53	0,31±0,0	260±31	0,39±0,0
200	7	227±08	0,30±0,0	265±53	0,35±0,1	267±39	0,35±0,0	262±19	0,32±0,0	265±41	0,28±0,1
200	8	225±08	0,28±0,0	312±80	0,33±0,1	262±40	0,35±0,1	269±36	0,37±0,1	315±39	0,37±0,0

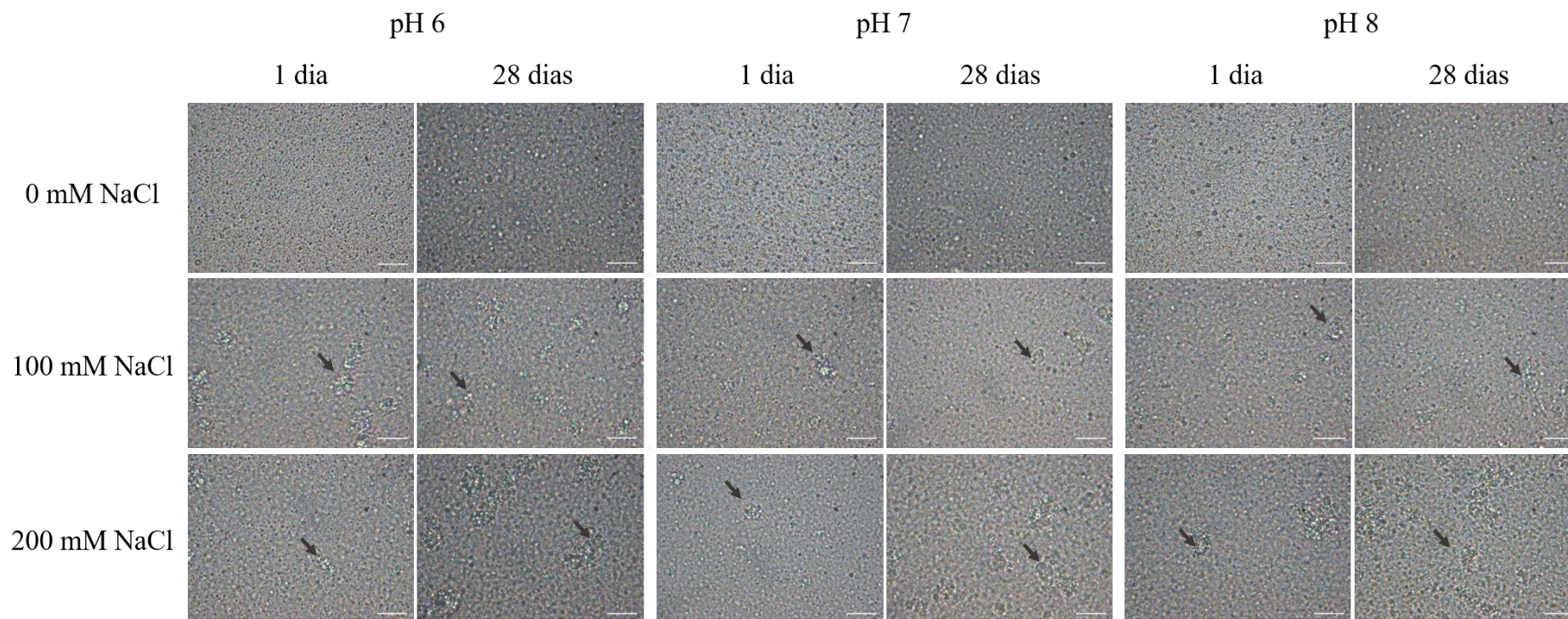


Figura 2.4. Micrografias das emulsões preparadas com óleo de baru, adicionadas de NaCl e em diferentes condições de pH, avaliadas antes e após o armazenamento a 25 °C.

A barra branca representa 10  $\mu\text{m}$ .

Fonte: A autora.

### 3.7. Estabilidade macroscópica

Um dos mecanismos de instabilidade mais comuns em emulsões O/A é a cremação. A partir da análise visual das emulsões com diferentes concentrações de sal e valores de pH constatou-se estabilidade cinética ao longo de 28 dias, com um índice de separação de fases tendendo a 0%, mostrando que o sistema permanecia homogêneo (Figura 2.5). De fato, poucas mudanças foram observadas no diâmetro médio e no índice de polidispersidade durante o tempo de armazenamento, indicando assim que as concentrações de sal e pH não desempenharam um forte papel desestabilizante nas emulsões O/A desenvolvidas com óleo de baru. As floculações observadas por microscopia óptica não causaram a separação de fases das emulsões O/A. Esse resultado indica uma alta estabilidade cinética da emulsão, ou seja, boa estabilidade contra mecanismos de instabilidade da emulsão (ABDOLMALEKI *et al.*, 2016), principalmente coalescência extensa das gotículas. A influência das propriedades do surfactante e da fase oleosa nos dados de potencial zeta, por exemplo, sugere que a combinação da repulsão eletrostática e estérica atuaram na estabilização cinética dos sistemas emulsionados.

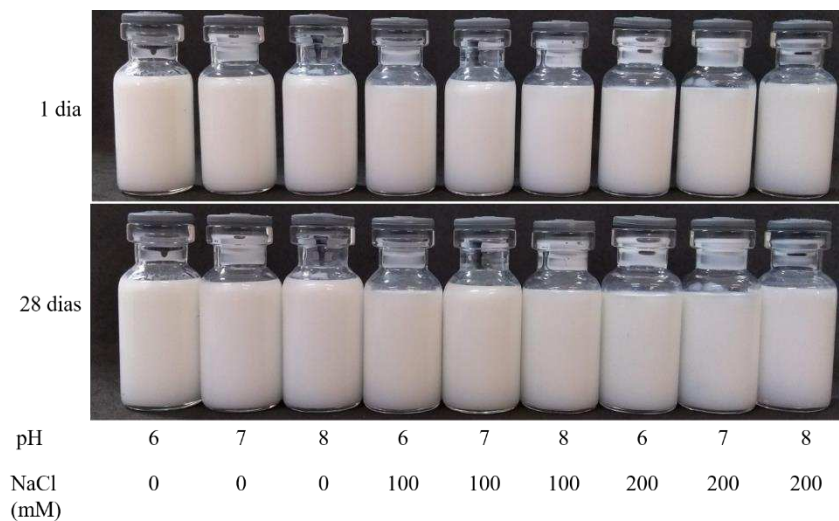


Figura 2.5. Fotografias das emulsões com óleo de baru nas diferentes condições de pH e concentração de NaCl após 28 dias de armazenamento a 25 °C.

Fonte: A autora.

## 4. CONCLUSÃO

Emulsões O/A contendo óleo de baru como fase oleosa foram avaliadas quanto a estabilidade cinética em uma faixa de concentração de NaCl (0,100 e 200mM) e pH (6,7 e 8) durante 28 dias de armazenamento a temperatura ambiente. Pelo uso de um surfactante não-

iônico, este estudo mostra claramente que a presença de moléculas com atividade interfacial no óleo de baru muito provavelmente contribuiu para a estabilidade cinética das emulsões desenvolvidas. A tensão interfacial do sistema óleo/água decaiu consideravelmente na ausência do surfactante sintético, resultante das moléculas tensoativas naturais do óleo (como ácidos graxos e outras moléculas), que também refletiu os valores negativos de potencial zeta das emulsões. Emulsões adicionadas de sal apresentaram agregação de gotículas em todos os valores de pH, e nenhuma evidência visível de creme nos sistemas após 28 dias de armazenamento. Todas as emulsões apresentavam comportamento newtoniano e baixa viscosidade. O estudo da reologia dilatacional evidenciou um comportamento predominantemente elástico da interface O/A que pode ter retardado a coalescência das gotículas de óleo em taxas aceleradas durante o período de armazenamento avaliado. De acordo com as propriedades do surfactante e dados obtidos do potencial zeta, sugere-se que a combinação de repulsão eletrostática e estérica também atuaram na estabilização cinética do sistema emulsionado. Por fim, este estudo pode contribuir para aplicação do óleo de baru na indústria, sendo útil na projeção de produtos industriais à base de emulsão com melhores propriedades físicas e reológicas e estabilidade cinética em diferentes condições de pH e força iônica.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLMALEKI, K. *et al.* The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 342–348, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.081>

ADEWUNMI, A. A.; KAMAL, M. S. Effect of Water/Decane Ratios and Salt on the Stability, Rheology, and Interfacial Tension of Water/Decane Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 9, p. 8456–8462, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02011>

ARANCIBIA, C. *et al.* Application of CMC as Thickener on Nanoemulsions Based on Olive Oil: Physical Properties and Stability. **International Journal of Polymer Science**, v 2016, p. 1-10. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2016/6280581>

ARANCIBIA, C. *et al.* Comparing the effectiveness of natural and synthetic emulsifiers on oxidative and physical stability of avocado oil-based nanoemulsions. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 44, p. 159–166, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.06.009>

ARAÚJO, A. C. F. *et al.* Consumo de amêndoa de baru (*Dipteryx alata*) no tratamento de camundongos com obesidade. **Ciencia Rural**, v. 47, n. 2, p. 2, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20151337>

ASGHARI, A. K. *et al.* Interfacial and foaming characterisation of mixed protein-starch particle systems for food-foam applications. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 311–319, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.007>

BAHTZ, J. *et al.* Adsorption of octanoic acid at the water/oil interface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, n. 2, p. 492–497, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.041>

BENTO, A. P. N. *et al.* Baru almond improves lipid profile in mildly hypercholesterolemic subjects: A randomized, controlled, crossover study. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, v. 24, n. 12, p. 1330–1336, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2014.07.002>

BÖTTCHER, S.; KEPPLER, J. K.; DRUSCH, S. Mixtures of Quillaja saponin and beta-lactoglobulin at the oil/water-interface: Adsorption, interfacial rheology and emulsion properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 46–56, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.041>

CAMINO, N. A. *et al.* Hydroxypropylmethylcellulose surface activity at equilibrium and adsorption dynamics at the air-water and oil-water interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2359–2368, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.06.013>

CAO, C. *et al.* Interfacial rheological behavior of ionic liquid-type imidazolium surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 557–562, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.013>

CELUS, M. *et al.* Structurally modified pectin for targeted lipid antioxidant capacity in linseed/sunflower oil-in-water emulsions. **Food Chemistry**, v. 241, p. 86–96, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.056>

CUI, L. *et al.* Effects of salts on oxidative stability of lipids in Tween-20 stabilized oil-in-water emulsions. **Food Chemistry**, v. 197, p. 1130–1135, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.099>

DOPIERALA, K. *et al.* Dynamic interfacial tensions of dietary oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 382, n. 1–3, p. 261–265, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.027>

FERNANDES, D. C. *et al.* Effects of Baru Almond and Brazil Nut Against Hyperlipidemia and Oxidative Stress In Vivo. **Journal of Food Research**, v. 4, n. 4, p. 38, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5539/jfr.v4n4p38>

FERREIRA, R. A. *et al.* Caracterização morfológica de fruto, semente, plântula e muda de *Dipteryx alata* vogel- Baru (Leguminosae Papilionoideae). **Cerne**, v. 4, n. 1, p. 73–86, 1998.

FIORINI, A. M. *et al.* Dipteryx alata Vogel May Improve Lipid Profile and Atherogenic Indices in Wistar Rats Dipteryx alata and Atherogenic Indices. **Journal of Medicinal Food**, v. 20, n. 11, p. 1121–1126, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1089/jmf.2017.0052>

FOGANG, L. T. *et al.* Oil/Water Interfacial Tension in the Presence of Novel Polyoxyethylene Cationic Gemini Surfactants: Impact of Spacer Length, Unsaturation, and Aromaticity. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 5, p. 5545–5552, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00044>

GEORGIEVA, D. *et al.* On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability. **Langmuir**, v. 25, n. 10, p. 5565–5573, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la804240e>

GOMES, A.; COSTA, A. L. R.; CUNHA, R. L. Impact of oil type and WPI/Tween 80 ratio at the oil-water interface: Adsorption, interfacial rheology and emulsion features. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 164, p. 272–280, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2018.01.032>

GONÇALVES, T. DE O. *et al.* In vitro bioaccessibility of the Cu, Fe, Mn and Zn in the baru almond and bociúva pulp and, macronutrients characterization. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 86, p. 103356, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103356>

GOYAL, A. *et al.* Development of stable flaxseed oil emulsions as a potential delivery system of  $\omega$ -3 fatty acids. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 4256–4265, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1370-2>

HEURTAULT, B. *et al.* Physico-chemical stability of colloidal lipid particles. **Biomaterials**, v. 24 (23), p. 4286-300, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00331-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00331-4)

HOORFAR, M.; W. NEUMANN, A. Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 121, n. 1-3, p. 25-49, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.001>

HSU, J. P.; NACU, A. Behavior of soybean oil-in-water emulsion stabilized by nonionic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 2, p. 374–381, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00207-2)

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Effectiveness of encapsulating biopolymers to produce sub-micron emulsions by high energy emulsification techniques. **Food Research International**, v. 40, n. 7, p. 862–873, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.02.002>

JULIO, L. M. *et al.* Chia seed oil-in-water emulsions as potential delivery systems of  $\omega$ -3 fatty acids. **Journal of Food Engineering**, v. 162, p. 48–55, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.04.005>

KLINKESORN, U. *et al.* Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin. **Food Research International**, v. 37, n. 9, p. 851–859, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.05.001>

LEMOS, M. R. B. *et al.* The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 592–

597, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.05.027>

LI, X. *et al.* Physicochemical properties of stable multilayer nanoemulsion prepared via the spontaneously-ordered adsorption of short and long chains. **Food Chemistry**, v. 274, p. 620–628, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.002>

LIU, K. XIN *et al.* Effect of EO group on the interfacial dilational rheology of fatty acid methyl ester solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 11–19, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.041>

LU, M. *et al.* Physical properties and cellular antioxidant activity of vegetable oil emulsions with different chain lengths and saturation of triglycerides. **LWT - Food Science and Technology**, v. 121, p. 108948, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108948>

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. sup7, p. 180–190, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09637480902789342>

MARQUES, F. G. *et al.* Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oil seeds obtained through pressing. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 25, n. 5, p. 522–525, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2015.07.019>

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: Principles, practices and techniques**. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press, 2016.

MCCLEMENTS, D. J.; RAO, J. Food-Grade Nanoemulsions: Formulation, Fabrication, Properties, Performance, Biological Fate, and Potential Toxicity. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 4, p. 285–330, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.559558>

MORAES, C. *et al.* Development of lamellar gel phase emulsion containing baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) as a prospective delivery system for cutaneous application. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, n. 2, p. 183–190, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.AJPS.2017.09.003>

NASH, J. J.; ERK, K. A. Stability and interfacial viscoelasticity of oil-water nanoemulsions stabilized by soy lecithin and Tween 20 for the encapsulation of bioactive carvacrol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 517, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.056>

OLIVEIRA-ALVES, S. C. *et al.* Identification of functional compounds in baru (*Dipteryx alata* Vog.) nuts: Nutritional value, volatile and phenolic composition, antioxidant activity and antiproliferative effect. **Food Research International**, v. 131, p. 109026, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109026>

OZTURK, B.; MCCLEMENTS, D. J. Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 1–6, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COFS.2015.07.008>

PIORKOWSKI, D. T.; MCCLEMENTS, D. J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 5–41, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2013.07.009>

RAVIADARAN, R. *et al.* Ultrasound-assisted water-in-palm oil nano-emulsion: Influence of polyglycerol polyricinoleate and NaCl on its stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, p. 353–363, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.012>

RIEHM, D. A. *et al.* Efficient dispersion of crude oil by blends of food-grade surfactants: Toward greener oil-spill treatments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 92–97, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.012>

SCHMITT, C.; BOVAY, C.; ROUVET, M. Bulk self-aggregation drives foam stabilization properties of whey protein microgels. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 139–148, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.03.010>

SEDAGHAT DOOST, A. *et al.* **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 525, p. 38–48, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.066>

SETA, L. *et al.* The effect of surfactant type on the rheology of ovalbumin layers at the air/water and oil/water interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 247–257, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.012>

SETA, L. *et al.* Rheology and adsorption behaviour of  $\beta$ -casein and  $\beta$ -lactoglobulin mixed layers at the sunflower oil/water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 669–677, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.041>

SIMIQUELI, A. A. *et al.* W/O/W emulsions applied for conveying FeSO<sub>4</sub>: Physical characteristics and intensity of metallic taste perception. **LWT - Food Science and Technology**, v. 100, p. 278–286, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.063>

SIMIQUELI, A. A. *et al.* Ovalbumin and guar gum foam and its surface properties as influenced by sucrose and sorbitol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 226–232, 15 ago. 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.140>

SIQUEIRA, E. M. DE A. *et al.* Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 427–433, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.11.005>

SOUSA, A. G. D. O. *et al.* Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2319–2325, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.013>

SOUZA., R. G. M. *et al.* A baru almond  $\omega$  enriched diet reduces abdominal adiposity and improves high-density lipoprotein concentrations : A randomized, placebo – controlled trial. **Nutrition**, v. 56, p. 154–160, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2018.06.001>

TAKEMOTO, E. (INSTITUTO A. L. *et al.* Chemical composition of seeds and oil of baru (*Dipteryx alata* Vog.) native from Pirenópolis, State of Goiás, Brazil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60(2), n. Xi, p. 113–117, 2001.

VERA, R. *et al.* Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 1, p. 112–118, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452009000100017>

VIANA, V. R. *et al.* Assessing the stabilizing effect of xanthan gum on vitamin D-enriched pecan oil in oil-in-water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 646–652, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.052>

WARAHO, T. *et al.* Prooxidant Mechanisms of Free Fatty Acids in Stripped Soybean Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 15, p. 7112–7117, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf901270m>

WOOSTER, T. J.; GOLDING, M.; SANGUANSRI, P. Impact of oil type on nanoemulsion formation and ostwald ripening stability. **Langmuir**, v. 24, n. 22, p. 12758–12765, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la801685v>

WULFF-PÉREZ, M. *et al.* Stability of emulsions for parenteral feeding: Preparation and characterization of o/w nanoemulsions with natural oils and Pluronic f68 as surfactant. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 4, p. 1096–1102, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.017>

YANG, Y. *et al.* Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale®). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 589–596, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.008>

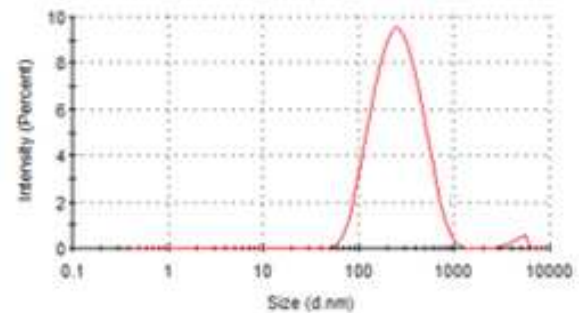
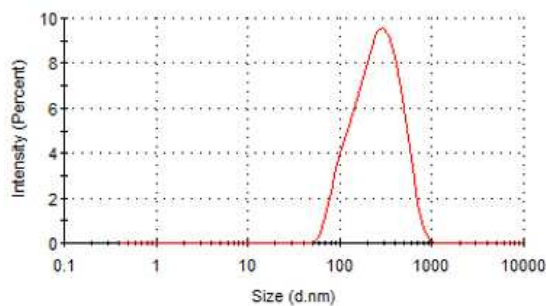
YUAN, Y. *et al.* Characterization and stability evaluation of  $\beta$ -carotene nanoemulsions prepared by high pressure homogenization under various emulsifying conditions. **Food Research International**, v. 41, n. 1, p. 61–68, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.09.006>

ZHANG, N. *et al.* Influence of Long-Chain/Medium-Chain Triglycerides and Whey Protein/Tween 80 Ratio on the Stability of Phosphatidylserine Emulsions (O/W). **ACS Omega**, v. 5, n. 14, p. 7792–7801, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03702>

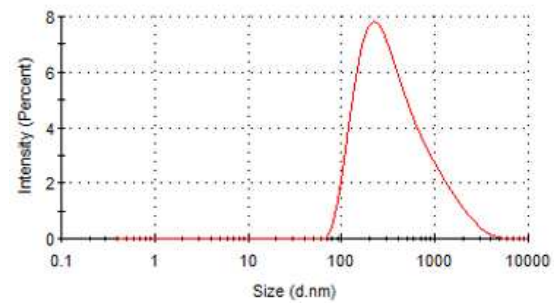
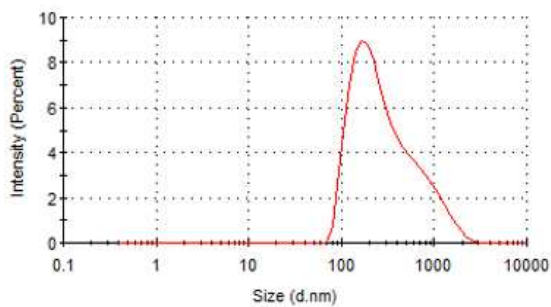
## MATERIAL SUPLEMENTAR

A) Distribuições de tamanho de gotículas de emulsões estabilizadas por tween 80 em diferentes condições de força iônica e variação de ph: (A) pH 6 e 0 mM de NaCl, (B) pH 7 e 0 mM de NaCl, (C) pH 8 e 0 mM de NaCl, (D) pH 6 e 100 mM de NaCl, (E) pH 7 e 100 mM de NaCl, (F) pH 8 e 100 mM de NaCl, (G) pH 6 e 200 mM de NaCl, (H) pH 7 e 200 mM de NaCl, e (I) pH 8 e 200 mM de NaCl, ao 1° e 28° dia de armazenamento a 25 °C.

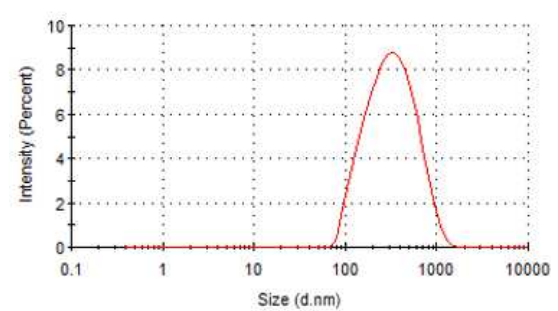
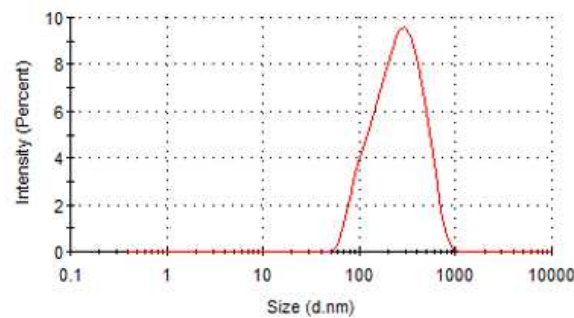
### Tratamento A - 1 dia / 28 dias



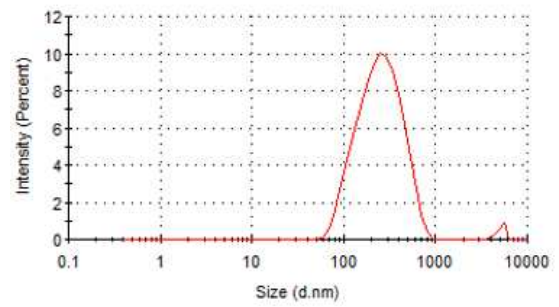
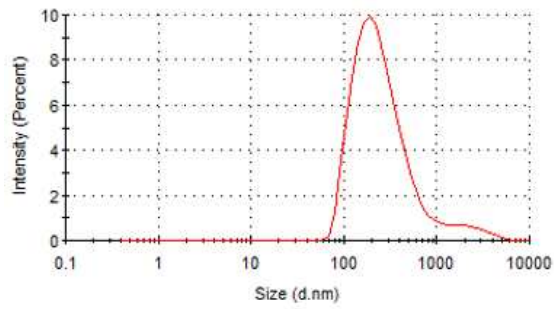
### Tratamento B - 1 dia / 28 dias



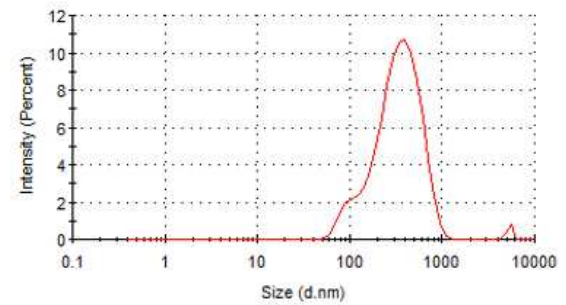
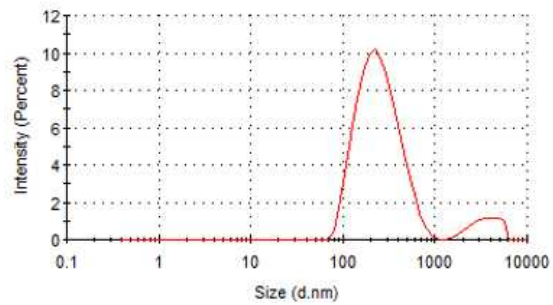
### Tratamento C - 1 dia / 28 dias



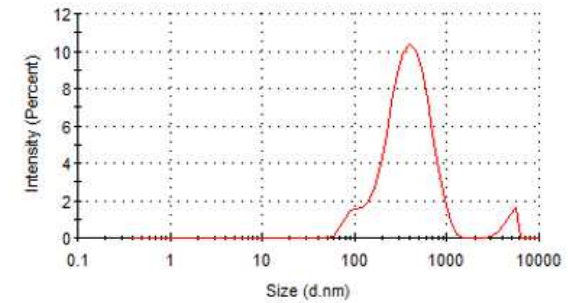
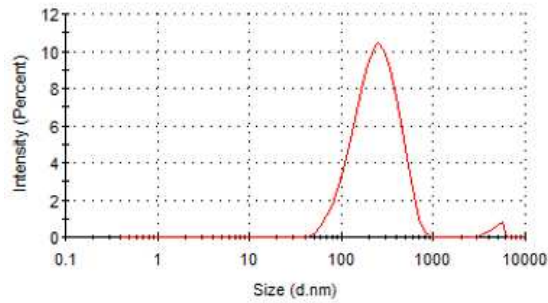
### Tratamento D - 1 dia / 28 dias



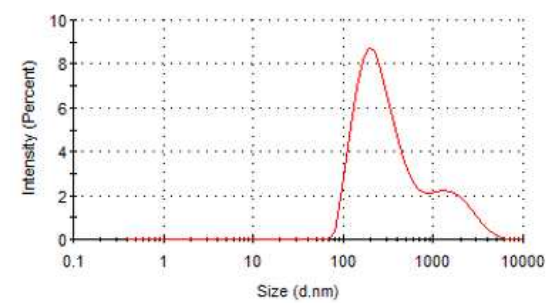
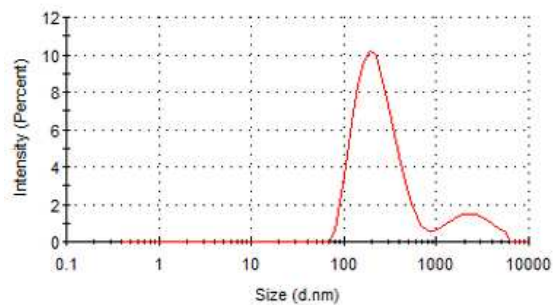
### Tratamento E - 1 dia / 28 dias

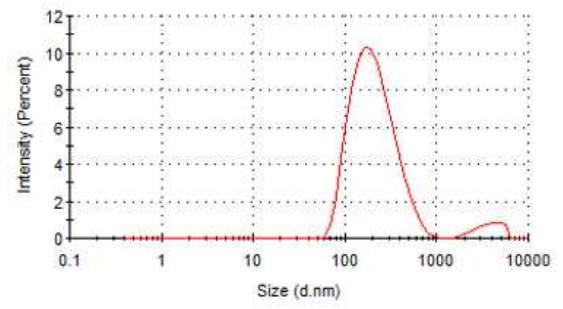
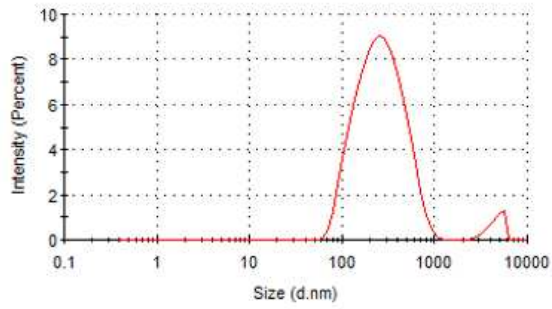
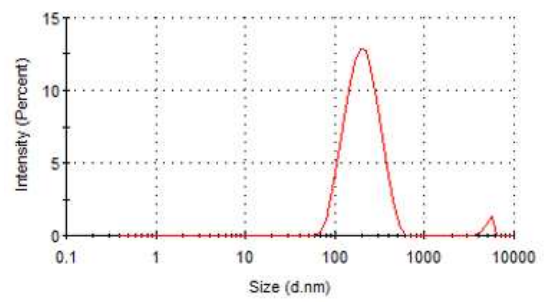
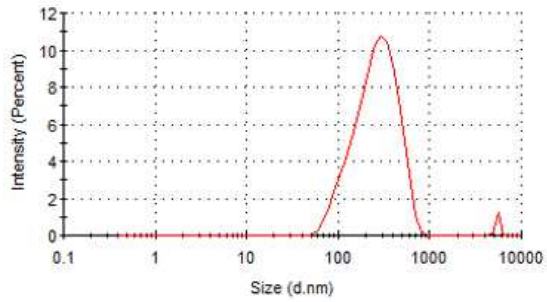


### Tratamento F - 1 dia / 28 dias



### Tratamento G - 1 dia / 28 dias



**Tratamento H - 1 dia / 28 dias****Tratamento I - 1 dia / 28 dias**

## CONCLUSÃO GERAL

As características físico-químicas e a composição do óleo extraído das sementes de baru foram obtidas por meio de métodos oficiais e/ou estabelecidos na literatura. De modo geral, o óleo apresentou qualidade físico-química e estabilidade térmica e oxidativa similares a óleos comumente utilizados, como de soja e girassol. A estabilidade térmica e oxidativa do óleo provavelmente foi resultado da composição em substâncias bioativas como compostos fenólicos, carotenoides e outras como tocoferóis e fitoesteróis, ambas já relatadas na literatura, que conferem ao óleo propriedades antioxidantes. O óleo de baru é um triacilglicerol formado basicamente por ácidos graxos de cadeia longa, o qual possui como ácidos graxos principais os ácidos linoleico, oleico, palmítico e linolênico. Portanto, o óleo estudado apresenta características interessantes para aplicação em novos produtos. Esses produtos podem contribuir para alavancar a economia da região do Cerrado, incentivar o desenvolvimento sustentável e dar mais visibilidade a um bioma tão rico em biodiversidade, e tampouco valorizado.

As emulsões O/A incorporadas com óleo de baru em diferentes valores de pH e concentração de NaCl foram desenvolvidas e caracterizadas ao longo de 28 dias de armazenamento. As variações do pH e o tempo de armazenamento influenciaram o tamanho das gotículas e a magnitude do potencial zeta. Os resultados indicam que todas as emulsões foram estáveis macroscopicamente ao longo do tempo de armazenamento. Apesar de haver microscopicamente agregações das gotículas de óleo em emulsões adicionadas de sal, os resultados de diâmetro médio avaliado durante o armazenamento reforçam que a coalescência deve ter ocorrido a uma baixa velocidade. A força eletrostática de curto alcance, juntamente com o impedimento estérico parecem ter contribuído para que o processo de desestabilização das emulsões fosse retardado. Um ensaio complementar foi realizado para estudar o comportamento da interface formada pelo óleo de baru e água, fase dispersa e contínua das emulsões produzidas, respectivamente. O decaimento da tensão interfacial na ausência de surfactante confirma que os altos valores de potencial zeta foi favorecido por ácidos graxos livres e outras moléculas naturalmente presentes no óleo vegetal, que possuem propriedades interfaciais. A força iônica e o pH reduziram a tensão interfacial, devido às forças intermoleculares entre o surfactante, o sal e as moléculas ionizáveis do óleo que foram desprotonadas pelo pH da solução. No geral, os ensaios dilatacionais mostraram que a interface era altamente elástica, e que a manutenção do pequeno tamanho das gotículas foi em parte devido a esse caráter elástico do filme.

Contudo, a partir dos resultados obtidos da caracterização do óleo e da estabilidade física das emulsões, verificou-se que o óleo de baru é um produto com potencial aplicabilidade em produtos emulsionados com apelo funcional.