



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Diretoria de Graduação e Educação Profissional



Curso Engenharia de Alimentos

CAMILA PATRÍCIA FAVARO

**CARACTERIZAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DA
FRUTA DO CONDE (*Annona squamosa* L.)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO

MEDIANEIRA

2014

CAMILA PATRÍCIA FAVARO

**CARACTERIZAÇÃO E EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DA
FRUTA DO CONDE (*Annona squamosa* L.)**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Medianeira como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa Dra. Carolina Castilho Garcia

Co-orientadora: Profa Dra. Ângela Claudia Rodrigues

MEDIANEIRA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

O termo de aprovação assinado e aprovado encontra-se na Coordenação de Curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná que por todos esses anos me dar suporte à pesquisa e ao estudo.

A Deus e a minha família por todo apoio financeiro e emocional que me forneceram ao longo do curso e da vida.

À equipe de professores que colaboraram durante todos os anos da minha graduação, sendo que cada um contribuiu ativamente com a minha formação profissional e pessoal.

À Professora Dra. Carolina Castilho Garcia pela orientação na elaboração e condução desse Trabalho de Conclusão de Curso, dedicando-se a minha formação acadêmica, compartilhando de sua amizade, prontidão (até mesmo nos finais de semana) e alegria durante toda a trajetória da pesquisa realizada.

À Professora Dra. Ângela Claudia Rodrigues que esteve presente nos momentos necessários, sempre disposta a colaborar.

Aos Professores Dr Ilton Barldi, Dra. Cleonice Sarmiento, Me. Fábio, Dra. Deisy Drunkler e Dra. Eliane Colla que contribuíram muito além da formação profissional e acadêmica, mas também na formação pessoal.

Aos técnicos dos Laboratórios que sempre estiveram dispostos a ajudar e colaborar com a pesquisa.

A toda minha turma de Engenharia de Alimentos, especialmente as amigas Rafaela Hall e Monalisa Ohara que estiveram presentes em uma etapa fundamental da minha vida, onde pudemos aprender e compartilhar uma verdadeira amizade, vivenciando momentos únicos que serão para sempre lembrados.

RESUMO

FAVARO, Camila Patrícia. Caracterização e Extração do Óleo da Semente da Fruta do Conde (*Annona squamosa* L.). Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira. 2014.

O Brasil possui uma grande variedade de frutas devido às condições climáticas e edáficas diversificadas. A fruta do conde é uma fruta exótica, bastante perecível e com sazonalidade e características específicas, sendo utilizadas principalmente para o consumo *in natura*. A fruta possui grande quantidade de sementes e, por isso, com o intuito de reduzir o desperdício e avaliar novas alternativas para a utilização da semente da mesma, caracterizou-se a semente da fruta e extraiu-se seu óleo a frio, determinando o perfil e quantificando os ácidos graxos presentes. Foram avaliadas sementes de frutas colhidas de três diferentes árvores no mês de março de 2014, e as análises foram realizadas entre abril e agosto do mesmo ano nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira. A cinética de secagem das sementes foi avaliada a 70 °C por 3 horas, encontrando coeficientes de difusão na faixa de $7,43 \cdot 10^{-10}$ a $1,10 \cdot 10^{-9}$. As sementes apresentaram umidade de 32,22 % (base úmida), teor de proteínas de 15,02 %, cinzas de 2,06 % e teor de lipídeos de 7,52 % (base úmida) antes da secagem e, depois de secas, sua umidade foi de 7,05 % (base úmida). Os ácidos graxos presentes em maior concentração nas amostras foram os ácidos linoleico, oleico e palmítico, mostrando potencialidade para utilização na indústria de alimentos como óleo para saladas, e na indústria farmacêutica, pela alta quantidade de ácido palmítico. A análise termogravimétrica da maioria dos óleos avaliados em atmosfera de nitrogênio (atmosfera inerte) mostrou que o início da degradação térmica ocorreu aos 300 °C, tendo somente uma etapa de degradação. Em atmosfera de oxigênio (atmosfera oxidante) foram verificadas três etapas de degradação dos óleos, a partir de 175 °C.

Palavras-chave: *Annona squamosa*, secagem, ácidos graxos, estabilidade térmica.

ABSTRACT

FAVARO, Camila Patrícia. Characterization and Extraction of custard apple seeds oil (*Annona squamosa* L.). Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira. 2014.

Brazil has a great variety of fruits due to its diversified climatic and soil conditions. The custard apple is an exotic, highly perishable and seasonal fruit which presents specific characteristics being consumed mostly in nature. The fruit has a great number of seeds, so aiming to decrease the waste and evaluate new alternatives to use the seeds of the fruit, the seeds of the fruit were characterized and their the oil was extracted in order to determine the fatty acids composition and to quantify the fatty acids presented in the samples. The seeds of at least nine fruits collected in March 2014 from three different trees of custard apple were evaluated. The analyses were conducted between April and August 2014 at the laboratories of Federal Technological University of Paraná, Campus Medianeira. The drying kinetic of the seeds was conducted at 70 °C for 3 h, resulting in diffusion coefficients ranging from $7,43 \cdot 10^{-10}$ to $1,10 \cdot 10^{-9}$. The seed presented moisture of 32,2 % (wet basis), protein content of 15,02 %, ashes of 2,06 % and total lipids content of 7,52 % before drying and, when dried, the moisture was 7,05 % (wet basis). The fatty acids present at the highest concentration in the samples were linoleic acid, oleic acid and palmitic acid; so, the oils showed potential for using by the food industry as salad oil and by the pharmaceutical industry due to high content of palmitic acid. The thermogravimetric analysis (TG) of the most of the oils, under atmosphere of nitrogen (inert atmosphere), showed that thermal degradation started at 300 °C and it was verified just one step of the oils degradation. Under oxygen atmosphere (oxidizing atmosphere) three stages of the oils degradation were found which started at 175 °C.

Keywords: *Annona squamosa*, drying, fatty acids, thermal stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos	16
Figura 2 – Esterificação dos ácidos graxos	17
Fluxograma 1 - Extração por Bligh & Dyer	28
Fluxograma 2 - Etapas da transesterificação, segundo método modificado por Maia e Rodriguez-Amaya (1993)	30
Figura 3 - Curvas TG em atmosfera de nitrogênio para os óleos de semente de fruta do conde analisados	39
Figura 4 - Curvas TG em atmosfera de oxigênio para os óleos de semente de fruta do conde analisados	40
Figura 5 - Curva de secagem experimental e estimada (calculada) para as sementes de fruta do conde de três diferentes cidades da Região Oeste do Paraná	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características da polpa da fruta do conde madura	14
Tabela 2 - Valores médios e erro padrão das características físico-químicas das sementes de fruta do conde	34
Tabela 3 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes em amostras de fruta do conde.....	37
Tabela 4 – Massa dos óleos de semente de fruta do conde utilizadas nos experimentos	38
Tabela 5 – Comprimento e diâmetro das sementes de fruta do conde	41
Tabela 6 – Umidade das sementes de fruta do conde antes e após a secagem convectiva.....	42
Tabela 7 – Difusividade efetiva (D_{ef}), coeficiente de determinação (R^2) e raiz do erro quadrático médio percentual ($REQM$) para os óleos das sementes de fruta do conde.....	43

LISTA DE SIGLAS

IBRAF	Instituto Brasileiro de Frutas
AG	Ácidos graxos
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
EMAG	Ésteres Metílicos de ácidos graxos
AGPI	Ácidos graxos poli-insaturados
AGMI	Ácidos graxos mono-insaturados
AGS	Ácidos graxos saturados

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔT	Diferença de temperatura
X	Teor de água
\bar{X}	Teor de água médio
X_{eq}	Teor de água no equilíbrio
X_0	Teor de água inicial
D_{ef}	Difusividade efetiva
t	Tempo
L	Dimensão característica
RX	Adimensional de umidade
R^2	Coefficiente de determinação
$REQM$	Raiz do erro quadrático médio percentual
x^{calc}	Valores calculados
x^{exp}	Valores experimentais
N	Número de observações

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 FRUTA DO CONDE.....	13
2.2 SEMENTE DA FRUTA DO CONDE.....	14
2.3 ÓLEOS E GORDURAS.....	15
2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	16
2.5 CROMATOGRAFIA.....	17
2.6 TERMOGRAVIMETRIA.....	18
2.7 SECAGEM.....	19
2.8 MECANISMO DA DIFUSÃO.....	21
3 OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVO GERAL.....	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 COLETA DAS AMOSTRAS.....	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	26
4.2.1 Umidade.....	26
4.2.2 Cinzas.....	27
4.2.3 Proteína Total.....	27
4.2.4 Lipídeos Totais.....	27
4.3 ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO.....	29
4.4 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	30
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	31
4.6 CINÉTICA DE SECAGEM.....	31
4.7 COEFICIENTES DE DIFUSÃO.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	34
5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA.....	35
5.3 TERMOGRAVIMETRIA.....	38
5.4 CINÉTICA DE SECAGEM.....	41
6 CONCLUSÃO	46
7 REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Dados do Instituto Brasileiro de Frutas - IBRAF (2013) indicam que a produção mundial de frutas em 2011 foi equivalente a 822 milhões de toneladas, sendo o Brasil, o terceiro maior produtor mundial de frutas, com 43 milhões de toneladas. A China destaca-se como maior produtor (215 milhões de toneladas) seguida da Índia (87 milhões de toneladas).

A família das anonáceas é composta por plantas nativas de regiões tropicais e subtropicais, sendo que o gênero *Annona* possui algumas frutíferas de grande interesse comercial, dentre elas a pinheira (BRITO, 2010). Nessa família a mais conhecida fruta é a fruta do conde, também chamada de pinha ou ata. Muitos estudos estão relacionados ao plantio da fruta e à caracterização da polpa, porém quanto às características da semente pouco é conhecido.

O processo de secagem é uma das formas mais antigas e econômicas para a conservação de produtos alimentícios, pois reduz a disponibilidade da água do alimento reduzindo então o crescimento e reprodução dos micro-organismos e a ação de enzimas, além de diminuir o custo com transporte e armazenamento dos mesmos (GARCIA et al., 2014; DOYMAZ; GÖL, 2011; BORGES; BONILHA; MANCINI, 2006; EL-AOUAR; AZOUBEL; MURR, 2003).

A secagem é de grande importância para a extração do óleo da semente, uma vez que a água contida nas sementes pode interferir nesse processo de extração. Os óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais na dieta humana (RIBEIRO et al., 2007), pois alguns ácidos graxos que os constituem não são produzidos pelo nosso organismo (GARCIA et al., 2007).

Óleos e gorduras vegetais são muito utilizados pela indústria farmacêutica e alimentícia e estão sujeitos a tratamentos térmicos durante seu processamento. Esse fato tem exigido o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de avaliar se as condições de processamento são compatíveis com a estabilidade térmica e oxidativa e consequentemente com a qualidade destes óleos e gorduras (FARIA et al., 2002).

Diversos autores estudaram a estabilidade térmica de óleos vegetais e determinaram algumas propriedades físicas através da análise térmica (CAVALCANTI et al., 2012; GARCIA et al., 2007; FARIA et al., 2002). Segundo Garcia et al. (2007) os métodos

termoanalíticos apresentam vantagens pois são rápidos, precisos e necessitam de uma pequena quantidade de amostra.

Segundo Kobori e Jorge (2005) as indústrias alimentícias brasileiras produzem resíduos que poderiam ter uma finalidade mais benéfica ao homem e ao meio ambiente.

No intuito de diminuir as perdas dos alimentos, as partes não convencionais de frutas e hortaliças, como as sementes e cascas, têm sido introduzidas como ingredientes em algumas formulações, com a finalidade de enriquecer a dieta habitual (DIÓGENES et al., 2013).

Sendo assim, devido à importância de conhecer as propriedades da semente da fruta do conde para que se possa utilizá-la, evitando o desperdício e incentivando a melhoria nutricional da alimentação, esse trabalho tem por finalidade avaliar as potencialidades de utilização do óleo extraído da semente da fruta do conde. Para tanto, foram avaliadas as características físico-químicas da semente, realizou-se um estudo cinético de secagem da semente e seu óleo foi extraído, determinando-se e quantificando-se os ácidos graxos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FRUTA DO CONDE

O Brasil possui uma grande variedade de frutas devido às condições edafo-climáticas diversificadas. Essas frutas são consumidas *in natura* ou utilizadas para a comercialização. Segundo Kavati e Piza Júnior (1997), a fruta do conde, também conhecida como pinha, ata ou anona é cultivada em pequenos pomares devido às altas exigências da cultura, especialmente em mão de obra.

A fruta do conde é originária da América Central, de onde se expandiu. No Brasil ela foi introduzida na Bahia, em 1926, sendo cultivada em diversos estados brasileiros. A fruta se desenvolve bem em regiões de clima tropical e subtropical. A árvore possui de 4 a 6 metros de altura e seu fruto é um sincarpo arredondado com coloração verde, polpa de cor branca translúcida e cerca de 60 sementes de cor preta em cada fruto (DONADIO; NACHTIGAL; SACRAMENTO, 1998).

Os frutos da pinheira, segundo Araújo, Leonel e Pereira Neto (2008), são em sua maioria utilizados para o consumo *in natura*, sendo a polpa rica em carboidratos, potássio, proteínas e ferro, quando comparados com outras espécies de frutas.

A produção é destinada ao mercado interno sob a forma *in natura* e, secundariamente, é aproveitada para sucos, doces, geléias, licores e na farmacopéia. Classificada como exótica, inclusive no mercado interno, representa, a princípio, uma alternativa de negócio atraente, especialmente para a pequena produção, em função da sua rentabilidade (BRITO, 2010).

Boa parte dos estudos sobre a fruta do conde estão vinculados ao cultivo da mesma, fornecendo ricas informações sobre o preparo do solo, adubação, plantio, informações sobre pragas e doenças, assim como seu controle, e também sobre a produção de mudas de forma a evitar a dormência das sementes (STENZEL; MURATA; NEVES, 2003; FERREIRA; ERIG; MORO, 2002; CORDEIRO; PINTO; RAMOS, 2000; KAVATI; PIZA JÚNIOR, 1997).

O cultivo da pinheira é caracteristicamente oriundo de agricultores familiares, de médios produtores e ocasionalmente, de grandes produtores, que utilizam no processo de produção, insumos químicos e tecnologia. Contudo, o seu cultivo, tanto em condição irrigada

como de sequeiro, apresenta-se como espécie adequada aos sistemas de produção de base ecológica, podendo constituir-se em boa alternativa para o comércio de frutas orgânicas (ARAÚJO; LEONEL; PEREIRA NETO, 2008).

Segundo Alves, Figueiras e Moura (2000), o fruto possui, em média, 39,16% de casca, 11,03% de sementes, 48,13% de polpa e 1,68% de eixo, citando também algumas características da polpa do fruto maduro, como segue na Tabela 1.

Tabela 1 - Características da polpa da fruta do conde madura

Características	Médias
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	27,00
Acidez Total Titulável (%)	0,34
Sólidos Solúveis/Acidez	80,14
Ph	5,23
Açúcares Solúveis Totais (%)	19,23
Açúcares Redutores (%)	15,96
Amido (%)	0,87
Pectina Total (%)	0,66
Pectina Solúvel (%)	0,31
Vitamina C (mg/100g)	28,35

Fonte: Alves et al. (2000).

2.2 SEMENTE DA FRUTA DO CONDE

Nos últimos anos sementes de frutas da família Annonacea estão sendo estudadas por possuir diversas classes de substâncias com atividades químicas e farmacológicas, principalmente no que se refere às acetogeninas (CHEN; CHEN; LI, 2012a; CHEN et al., 2012b).

Segundo Santos, Pimenta e Boaventura (2007) essas substâncias naturais bioativas apresentam importantes atividades biológicas tais como: citotóxica, antitumoral, pesticida, vermífida, antimicrobiana, imunossupressora, antiemética, inibidora do apetite e antimalárica.

Yang et al. (2009) verificou que o teor total de acetogenina foi maior nas sementes de *Annona squamosa* que em outras quatro espécies (*A. glabra*, *A. de graviroleira*, *A.*

reticulados e *A. Bullata*). Seffrin et al. (2010) extraíram extrato das sementes de *Annona squamosa* e *Annona atemoya* e estudaram as propriedades naturais inseticidas das acetogeninas, verificando que as duas espécies apresentaram potencial para o desenvolvimento de inseticidas botânicos.

Os estudos relacionados à semente da fruta do conde são sempre relacionados às acetogeninas, não tendo sido encontrados na literatura estudos com relação à caracterização e quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo extraído da semente da fruta.

2.3 ÓLEOS E GORDURAS

Kobori e Jorge (2005) afirmam que as indústrias alimentícias brasileiras produzem resíduos que poderiam ter uma finalidade mais benéfica ao homem e ao meio ambiente. Muitos frutos comestíveis são processados para fabricação de sucos naturais, sucos concentrados, doces em conserva, polpas e extratos, os quais possuem sementes que são, muitas vezes, descartadas quando poderiam ser utilizadas para minimizar o desperdício de alimentos. Nesse estudo, os autores caracterizaram o óleo extraído de sementes de tomate, laranja, goiaba e maracujá, verificando que os mesmos apresentaram características físico-químicas semelhantes a alguns óleos comestíveis, possuindo potencial de utilização para o consumo humano.

A Resolução ANVISA RDC nº 270 (2005) define óleos e gorduras vegetais como produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura.

Segundo Ribeiro et al. (2007), óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais da dieta humana, apresentando papel vital no fornecimento de ácidos graxos essenciais e energia.

Os ácidos graxos (AGs) ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas, sendo que a maior parte encontra-se esterificada com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando os triacilgliceróis ou triacilglicerídeos, que são componentes dos óleos e gorduras comestíveis. Os ácidos graxos livres são componentes naturais das gorduras e contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras (MORETTO; FETT, 1998).

Os triacilglicerídeos são ésteres formados de glicerol e três ácidos graxos. Eles são insolúveis em água e à temperatura ambiente podem ser gorduras, quando sólidos e, quando líquidos, são óleos (RAMALHO; SUAREZ, 2013; FARIA et al., 2002).

Como os óleos frequentemente passam por processos térmicos durante a estocagem, processamento e preparação, é de fundamental importância o conhecimento sobre a estabilidade térmica dos mesmos (CAVALCANTI et al., 2012), pois os óleos vegetais possuem vasta gama de aplicações em alimentos, fármacos, indústria de cosméticos, tintas, vernizes, ou até mesmo biodiesel.

2.4 TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

De um modo geral chama-se transesterificação a reação de um óleo ou gordura (lipídeo) com um álcool para produzir um éster e um coproduto, o glicerol, conforme apresentado na Figura 1.

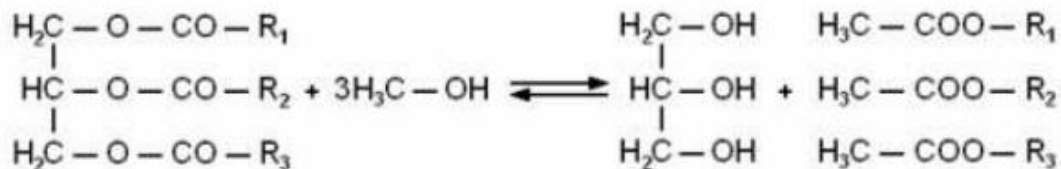


Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Dantas (2006).

Dantas (2006) cita que os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação. Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados, sendo a utilização de metanol na transesterificação geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo. De fato, o metanol é mais barato que o etanol, isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso deste álcool, ainda que anidro, implica em problemas na separação da glicerina do meio reacional, uma vez que esse álcool possui menor polaridade.

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos livres é denominada esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um

álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (LEÃO, 2009), como pode ser verificado na Figura 2. A esterificação possui menor número de etapas que a transesterificação (LISBOA, 2010).

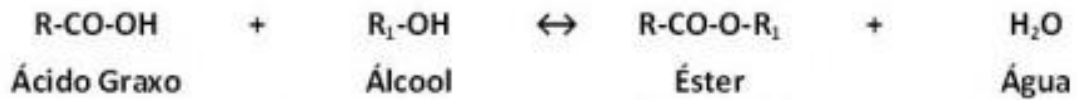


Figura 2 – Esterificação dos ácidos graxos

Fonte: Cooperbio (2014).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (LEÃO, 2009).

2.5 CROMATOGRAFIA

A cromatografia tem papel de destaque entre as análises modernas, devido à facilidade com que se efetua a separação, a identificação e a quantificação das espécies químicas. É um método físico-químico de separação dos componentes em duas fases, que estão em íntimo contato. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Segundo Collins, Braga e Bonato (2006), existem diversos tipos de cromatografia, cada uma com sua especificidade. Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando a técnica denominada cromatografia gasosa, onde a amostra é introduzida por meio de um sistema de injeção em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas possibilita a vaporização das substâncias que são retidas por tempos determinados e chegam ao final da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída torna

possível a detecção e quantificação das substâncias. Essa técnica tem um poder de resolução excelente, sendo que com pequenas quantidades de amostra é possível analisar dezenas de substâncias.

A cromatografia é utilizada para diversos fins, e um deles é determinar os tipos de ácidos graxos presentes em um óleo. Rogério et al. (2012) extraíram e analisaram o óleo da polpa e da amêndoa de pequi por cromatografia gasosa. Duarte et al. (2010) analisaram a composição e a variação dos ácidos graxos da polpa e da amêndoa de macaúba. Azevedo et al. (2012) avaliaram a composição de ácidos graxos do óleo da semente do pinhão-manso. Todos esses autores utilizaram a metodologia de preparo dos ésteres metílicos descrita por Hartman e Lago (1973) para posterior análise no cromatógrafo a gás.

2.6 TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra é acompanhada em função do tempo (sob temperatura constante) ou em função da temperatura (SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2000). A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado microbalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (SANTOS, 2004). Assim, experimentos termogravimétricos são curvas em que se observam variações de massa em decorrência da saída de produtos voláteis (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

Segundo Faria et al. (2002) a análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), por sua vez, podem ser usadas para estimar o patamar de estabilidade de óleos e gorduras.

A TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a técnica da DTG mede a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006).

Dentre as diversas aplicações de análise térmica (TG, DTG), pode-se citar: estudo da decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; destilação e evaporação de líquidos; determinação da velocidade de evaporação e sublimação; estudo de cinética de reação e determinações de pressão de vapor e calor de vaporização (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007). Podemos perceber então que a utilização dessa técnica abrange diversas atividades industriais como: de alimentos, cosmética, farmacêutica, química, petroquímica, entre outras.

Garcia et al. (2007) avaliaram a estabilidade térmica dos óleos de amburana, baru e de polpa de pequi encontrando valores de 340, 342 e 345 °C em atmosfera de nitrogênio e 290, 290 e 260 °C para a atmosfera de ar sintético, respectivamente.

Cavalcanti et al. (2012) estudaram o óleo de sementes das amêndoas de faveleira com e sem espinhos. A estabilidade térmica dos mesmos ficou na faixa de 290 °C para a amêndoa com espinhos e na faixa de 265 °C para o óleo da semente sem espinhos, indicando a menor estabilidade térmica para a variedade sem espinhos e indicando a possível utilização desse óleo na dieta humana visto que se assemelha ao óleo de girassol, de oliveira e de milho.

Faria et al. (2002) estudando a estabilidade térmica de óleos vegetais encontraram, em atmosfera de nitrogênio, valores de 320 °C para o óleo de araticum, 180 °C para o óleo de babaçu, 321 °C para o óleo de buriti, 283 °C para o óleo de guariroba e 271 °C para o óleo de murici; concluindo que a avaliação da estabilidade térmica é um fator determinante no controle da qualidade de óleos e gorduras durante toda sua utilização industrial.

2.7 SECAGEM

A água é um dos componentes que possui grande influência na qualidade e durabilidade dos alimentos (EL-AOUAR et al., 2003). O processo de secagem é uma das formas mais antigas e econômicas para a conservação de produtos alimentícios, pois reduz a disponibilidade da água do alimento, reduzindo, então, o crescimento e reprodução dos microorganismos além de diminuir a ação de enzimas e também o custo com transporte e armazenamento dos mesmos (GARCIA et al., 2014; DOYMAZ; GÖL, 2011; BORGES; BONILHA; MANCINI, 2006; EL-AOUAR et al., 2003).

O termo secagem é aplicado à transferência de um líquido que está em um sólido molhado para uma fase gasosa não saturada. Com base no comportamento durante a secagem

é possível dividir os materiais em duas classes. A primeira classe é constituída por sólidos granulados ou cristalinos (usualmente inorgânico), que retêm a umidade nos interstícios entre as partículas, ou em poros superficiais, rasos e abertos, nos quais o movimento da umidade é relativamente livre e ocorre em consequência da interação das forças gravitacionais e capilares. Para essa classe de materiais, as condições de secagem não causam efeitos nas propriedades dos produtos secos. Como exemplo desses materiais tem-se: moinha de rocha, dióxido de titânio, fosfato de sódio, catalisadores, amarelo de cromo, entre outros (FOUST et al., 1982).

Já a outra classe refere-se à maioria dos sólidos orgânicos (amorfa, fibrosa ou gelatinosa), que retêm a umidade como parte integral da estrutura do sólido, ou no interior das fibras ou de poros delgados internos. Nessas substâncias o movimento da umidade é lento e ocorre pela difusão do líquido através da estrutura do sólido, sendo a velocidade de secagem controlada pela velocidade de difusão do líquido através do sólido. Exemplos desse tipo de material incluem os ovos, amido, extrato de café solúvel, grãos, cereais, extrato de soja. Para sólidos orgânicos, a água presente faz parte da estrutura e, portanto, o sólido é afetado pela remoção da umidade. Durante a secagem as camadas superficiais tendem a secar mais rapidamente que o interior. Quando a taxa de secagem for muito elevada é possível que se estabeleçam diferenças tão grandes no teor de umidade no interior da amostra podendo ocorrer rachaduras, ou em outros casos formando um revestimento relativamente impermeável de material parcialmente seco (crosta superficial) que inibe o prosseguimento da secagem no interior, gerando desigualdade dos teores de umidade na amostra (FOUST et al., 1982).

De modo geral, na secagem de um sólido úmido, quando com temperatura, fluxo de ar e umidade fixos, o processo segue um tipo de comportamento, que pode ser dividido em basicamente três etapas (GARCIA, 2012; FOUST et al., 1982).

- Período de indução: do momento em que a amostra é colocada em contato com o meio secante até que a temperatura do sólido ajuste-se e atinja um regime permanente, ou seja, quando a temperatura da amostra igualar-se à temperatura de bulbo úmido do ar.

- Período à taxa constante: nesse período a temperatura do sólido será a temperatura de bulbo úmido do meio secante e a taxa de secagem será constante. Ocorrerá a evaporação da água livre e o processo terá taxa de secagem constante enquanto a água que migrar do interior do produto acompanhar a evaporação da água da superfície. O período findará quando o sólido atingir o teor de umidade crítica.

- Período à taxa decrescente: nesse momento a quantidade de água começa a ser deficiente na superfície do sólido e a remoção de umidade é muito menor. A temperatura da amostra aumenta e a taxa de secagem aproxima-se de zero num certo teor de umidade de equilíbrio. Nesse período a velocidade da secagem é controlada pela difusão da água do interior do sólido para sua superfície, sendo possível modelar o processo com base na Lei de Fick.

A importância da secagem de sementes e grãos para a redução da umidade está relacionada também ao armazenamento dos mesmos de forma a minimizar os riscos de contaminação microbiológica, principalmente por fungos. Menezes et al. (2012) estudaram o efeito de diferentes temperaturas de secagem de sementes de arroz irrigado avaliando a integridade física, qualidade fisiológica e a composição química das sementes. Os autores concluíram que temperaturas de até 38 °C na secagem não afetaram a qualidade das sementes, sendo possível utilizar essa temperatura para diminuição do teor de umidade para o armazenamento.

Halal (2008) descreveu que os processos de secagem, torrefação, moagem e envase afetam a qualidade e o sabor característico do café. A secagem uniforme é importante para o grão, pois evita contaminação microbiana e o desenvolvimento de processos fermentativos, e também é necessária para deixar a umidade entre 10 e 12 % para o armazenamento dos grãos e posterior beneficiamento.

A secagem também é um processo importante anteriormente à extração de óleos. No estudo realizado por Lee, Lee e Yoon (2013) utilizando grãos de soja, foi verificado que o teor de umidade do grão desempenha um papel importante por influenciar na etapa de trituração. A trituração dos grãos deve resultar em grânulos de tamanho adequado para a otimização do rendimento de extração do óleo.

2.8 MECANISMO DA DIFUSÃO

A difusão pode ser descrita como o movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração. Quando um sólido úmido passa por um processo de secagem, a umidade vai ser retirada do meio de alta concentração (sólido) para o de baixa concentração (ar). É um processo que depende do tempo, pois a quantidade de

um elemento que é transportado no interior de outro elemento é uma função do tempo (FOUST et al., 1982).

Como mencionado, em sólidos orgânicos relativamente homogêneos, a umidade se movimenta para a superfície em virtude da difusão molecular. Como o movimento do líquido por difusão é relativamente lento, as curvas da taxa de secagem podem não apresentar o período de taxa constante (FOUST et al., 1982).

A velocidade do movimento da umidade é expressa pela Lei de Fick, descrita na Equação (1).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{ef}\nabla X) \quad (1)$$

Em que: X representa o teor de água (umidade), em base seca (kg de água/kg de material seco); D_{ef} representa a difusividade efetiva da água, em m^2/s ; t representa o tempo, em s.

A difusividade efetiva de massa é definida como a taxa de transferência de uma substância que se difunde através de um espaço com gradiente de concentração, por unidade de área. Pode-se entender esta propriedade como a facilidade com que a água é removida do produto (OLIVEIRA; OLIVEIRA; PARK, 2006). Como a difusividade de massa varia conforme mudam as condições de secagem, ela não é intrínseca ao alimento, portanto convencionou-se chamar de difusividade efetiva de massa (D_{ef}). Esta é uma propriedade que engloba os efeitos de todos os fenômenos, podendo intervir sobre a migração da água, devido à complexa composição e estrutura física dos alimentos. Para alimentos, como é difícil encontrar na literatura estimativas precisas desta propriedade, as medidas experimentais são necessárias (SILVA, 2010).

Portanto, o coeficiente de difusão (D_{ef}) é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste de valores experimentais (OLIVEIRA; OLIVEIRA; PARK, 2006).

Crank (1975) calculou grande número de soluções da equação de difusão para condições iniciais e de contorno variadas. Essas soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples (corpos semi-infinitos, placas, cilindros e esferas) e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água. As soluções integradas de Crank para placa plana infinita e cilindro infinito são apresentadas nas Equações 2 e 3, respectivamente, onde $F_0 = D_{ef}/L$.

$$\frac{\bar{X} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \left[e^{\left(\frac{-\pi^2}{4} F_0\right)} + \frac{1}{9} e^{\left(\frac{-9\pi^2}{4} F_0\right)} + \frac{1}{25} e^{\left(\frac{-25\pi^2}{4} F_0\right)} + \frac{1}{49} e^{\left(\frac{-49\pi^2}{4} F_0\right)} + \dots \right] \quad (2)$$

$$\frac{\bar{X} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = 4 \left[\frac{1}{5,783} e^{-5,783 F_0} + \frac{1}{30,472} e^{-30,472 F_0} + \frac{1}{74,887} e^{-74,887 F_0} + \frac{1}{139,039} e^{-139,039 F_0} + \dots \right] \quad (3)$$

Em que: \bar{X} representa o teor de água médio num tempo t , em base seca (kg de água/kg de material seco); X_{eq} representa o teor de água no equilíbrio, em base seca; X_0 representa o teor de água no instante inicial, em base seca; D_{ef} representa a difusividade efetiva, em m^2/s ; L representa uma dimensão característica (meia-espessura para placa plana; raio para cilindro), em m.

O método de Newman, também conhecido como regra da multiplicação, baseia-se no fato de que um corpo finito pode ser obtido pela interseção de dois ou mais corpos infinitos. No caso das condições de contorno para os corpos infinitos serem as mesmas verificadas para os corpos finitos, a solução para o corpo finito pode ser obtida multiplicando-se as soluções para os corpos infinitos (ZANINI; KUNIGK; LEONHARDT, 2011). Sendo assim, as soluções de Crank são válidas para sólidos finitos, utilizando o Produto de Newman.

Morais et al. (2013) estudando a cinética de secagem do feijão-caupi determinaram os coeficientes de difusão sob as temperaturas de 25, 35, 45, e 55 °C e obteve valores de $8,84 \cdot 10^{-8}$, $11,66 \cdot 10^{-8}$, $15,78 \cdot 10^{-8}$ e $20,17 \cdot 10^{-8}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) para as respectivas temperaturas, observando assim que com o aumento da temperatura houve aumento nos coeficientes de difusão.

Goneli et al. (2007) estudaram a difusão de umidade durante a secagem de grãos de trigo para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C obtendo coeficientes de difusão de $8,33 \cdot 10^{-11}$, $17,20 \cdot 10^{-11}$, $27,23 \cdot 10^{-11}$ e $41,09 \cdot 10^{-11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$). Os autores concluíram que o aumento da temperatura de secagem leva a um aumento significativo do coeficiente de difusão, o que sugere que os grãos de trigo oferecem maior resistência interna ao transporte de água quando em menores temperaturas.

Faria et al. (2012) ao avaliar a secagem de sementes de crambe apresentaram valores de coeficientes de difusão entre $0,18 \cdot 10^{-10}$ e $3,917 \cdot 10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$, para temperaturas

entre 30 a 70 °C, e raios das sementes de aproximadamente 1,5 mm, também averiguando o aumento do coeficiente de difusão com a elevação da temperatura.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral avaliar características da semente de *Annona squamosa* L. (fruta do conde) e as potencialidades de utilização do óleo extraído da mesma.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar do ponto de vista físico-químico a semente antes e após a secagem;
- ✓ Estudar a cinética de secagem das sementes;
- ✓ Determinar um modelo que se adeque à secagem da semente;
- ✓ Extrair o óleo da semente;
- ✓ Determinar o rendimento da extração;
- ✓ Determinar e quantificar os ácidos graxos do óleo;
- ✓ Realizar a análise termogravimétrica do óleo;
- ✓ Avaliar e interpretar os dados coletados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa se fundamentou em metodologias qualitativas e quantitativas, que caracterizaram a semente da fruta do conde e também caracterizaram e quantificaram os ácidos graxos presentes no óleo da semente da fruta, seguindo as seguintes metodologias:

4.1 COLETA DAS AMOSTRAS

No mês de março de 2014 foram coletadas frutas do conde de três diferentes plantas em três diferentes cidades da região Oeste do Paraná: Santa Helena (A1), Cascavel (A2) e Medianeira (A3). Foi realizado o despulpamento das frutas e acondicionamento das sementes em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento das análises.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As análises de umidade, cinzas e proteína-bruta foram realizadas em triplicata, utilizando uma amostra global, composta por uma mistura homogênea de sementes secas e trituradas das frutas provenientes das diferentes cidades.

4.2.1 Umidade

A determinação de umidade das sementes foi realizada antes e após a secagem, em triplicata, pelo método gravimétrico, em estufa regulada a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, até peso constante, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.2.2 Cinzas

A determinação de cinzas das sementes após a secagem foi realizada em triplicata por método gravimétrico em forno tipo mufla, até peso constante, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

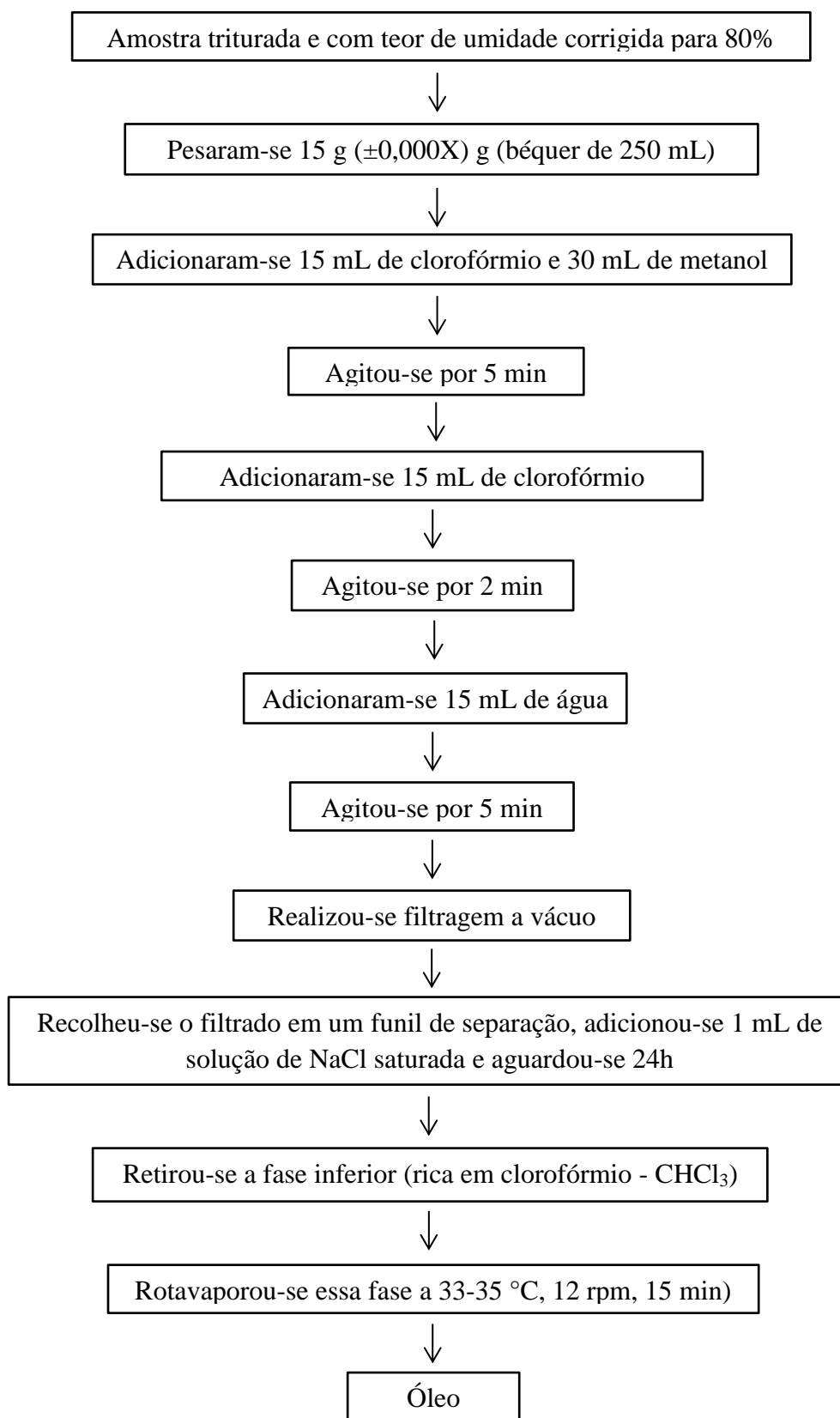
4.2.3 Proteína total

O teor de proteínas totais das sementes foi quantificado após a secagem, em triplicata, pelo método de Kjeldahl, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.2.4 Lipídeos totais

O teor de lipídios totais e a extração do óleo das sementes secas foram realizados em triplicata, pelo método de Bligh & Dyer, no qual a extração do óleo é realizada a frio, utilizando uma mistura de clorofórmio, metanol e água em exatas proporções, para a extração de todas as classes de lipídios (BLIGH; DYER, 1959).

Essa metodologia de extração foi selecionada devido ao fato de a mesma não necessitar de temperaturas altas, as quais poderiam degradar ou comprometer a análise dos ácidos graxos presente nas amostras. O Fluxograma 1 cita os passos utilizados para a realização dessa análise.



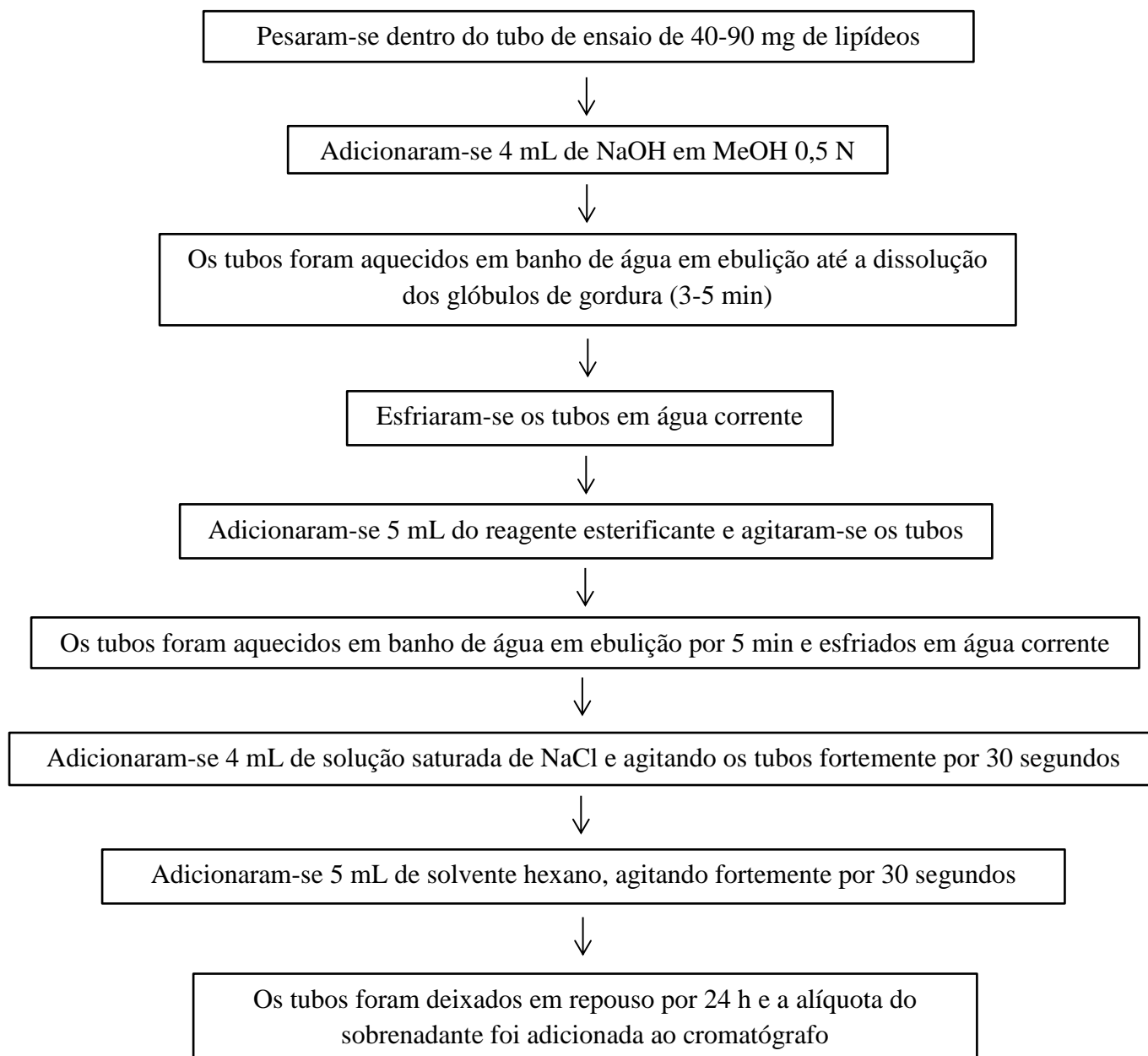
Fluxograma 1 - Extração por Bligh & Dyer

Fonte: Bligh; Dyer, 1959.

4.3 ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO EXTRAÍDO

Segundo Maia e Rodriguez-Amaya (1993), a determinação da composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa é uma análise largamente utilizada, porém existe a dificuldade de detecção de ácidos graxos com cadeia longa, os quais não são suficientemente voláteis para uma análise direta, necessitando assim da transformação dos mesmos em ésteres. Os métodos para preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos podem ser de transesterificação ou uma hidrólise seguida de esterificação.

O processo de metilação do óleo foi realizado pelo método proposto por Hartman e Lago (1973) modificado por Maia e Rodriguez-Amaya (1993), no qual a fração lipídica total foi submetida à saponificação com KOH metanólico, seguida de esterificação com mistura de H₂SO₄ e NH₄Cl em metanol (obtida sob refluxo) e transferida para hexano. No Fluxograma 2 estão descritas as etapas desse processo.



Fluxograma 2 - Etapas das transesterificação, segundo método modificado por Maia e Rodriguez-Amaya (1993).

4.4 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

A composição em ácidos graxos consistiu na conversão dos lipídios totais em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), conforme o método de metilação descrito em Hartman e Lago (1973) e modificado por Maia e Rodriguez-Amaya (1993). Através dessa

metodologia os triacilgliceróis e também os ácidos graxos livres foram convertidos em EMAGs.

Os EMAG foram separados em cromatógrafo a gás Varian CP-3380 (Pato Alto, CA, EUA), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida CP-7420 (100 m x 0,25 mm x 0,25 μm de cianopropil – 100% ligado). As taxas dos gases usados foram 1,4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 como gás de arraste, 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para N_2 de gás auxiliar, 30 e 300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, H_2 e ar sintético para a chama. A temperatura do injetor e detector foi de 235 $^\circ\text{C}$ e a coluna foi programada a 165 $^\circ\text{C}$ por 4 min, seguido de uma rampa de 4 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 185 $^\circ\text{C}$ por 5 min e uma segunda rampa de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 225 $^\circ\text{C}$ por 10 min. Foram realizadas injeções de 2 μL para cada solução contendo os EMAG, para uma razão de divisão de 1:100.

Os EMAG foram identificados através da quantificação relativa ou normalização. As áreas dos picos foram determinadas utilizando-se o software Star 5.0 da Varian.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A técnica de TG permite a investigação das propriedades voláteis dos óleos e a correlação das características termo-oxidativas. A análise térmica dos óleos extraídos das sementes de fruta do conde provenientes das três diferentes cidades foram realizadas no termoanalisador modelo STA6000 (simultaneous thermal analysis) da PerkinElmer (Waltham, MA, EUA), em atmosfera de nitrogênio (N_2) e de oxigênio (O_2) com vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ do gás, variando a temperatura de 50 a 600 $^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (GARCIA, et. al., 2007)

4.6 CINÉTICA DE SECAGEM

Determinada massa de sementes foi colocada sobre bandejas de uma estufa de circulação a 70 $^\circ\text{C}$ por 3 h. Para acompanhar a cinética de secagem, as bandejas foram pesadas a cada 15 min na primeira hora de secagem e a cada 20 min nas horas seguintes. No

momento da pesagem, as bandejas foram trocadas de posição dentro da estufa para minimizar efeitos relacionados à posição das amostras no equipamento, uma vez que pode haver regiões com diferentes umidades e temperaturas dentro do mesmo. A umidade de equilíbrio foi determinada por método dinâmico, secando uma pequena porção de amostras por longo período de tempo.

A partir dos dados de perda de massa das amostras durante as secagens e dos teores de água de equilíbrio, foram calculadas os adimensionais de umidade, pela Equação (4).

$$RX = \frac{\bar{X} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (4)$$

Em que: \bar{X} representa o teor de água médio num tempo t , em base seca (kg de água/kg de material seco); X_{eq} representa o teor de água no equilíbrio, em base seca; X_0 representa o teor de água no instante inicial, em base seca; RX o adimensional de umidade.

4.7 COEFICIENTES DE DIFUSÃO

O comprimento e o diâmetro de aproximadamente 15 a 20 sementes foram medidos com a utilização de paquímetro a fim de obter as dimensões médias das sementes.

Para os cálculos dos coeficientes de difusão da água foram utilizadas as soluções integradas de Crank para placa plana, utilizando 1 termo e 11 termos, e para cilindro curto (produto de Newman), utilizando 6 termos, (Equações 2 e 3, respectivamente) para a Lei de Fick (Equação 1). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos utilizando o software Statistica, versão 7.0, o qual utiliza o método de estimativa dos mínimos quadrados, cujo objetivo é minimizar a soma dos quadrados dos desvios dos valores observados para a variável dependente, daqueles preditos pelo modelo matemático. Utilizou-se um critério de convergência de $1 \cdot 10^{-6}$ para a estimativa dos parâmetros (Def), cujos valores calculados, assim como os desvios padrão, foram apresentados em uma planilha típica do software. Para avaliar a eficiência do ajuste matemático aos dados experimentais foram

utilizados o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio percentual ($REQM$ – Equação 5).

$$REQM = 100 \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N (x^{calc} - x^{exp})^2}{N} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

Em que: x^{calc} representa os valores dos adimensionais de umidade, calculados utilizando os coeficientes de difusão obtidos a partir das Equações 2 e 3; x^{exp} representa os valores experimentais dos adimensionais de umidade; N representa o número de observações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Na Tabela 2 constam os resultados médios referentes à umidade, proteínas, cinzas e lipídeos, em porcentagem, após o processo de secagem das sementes a 70 °C por 3 h.

Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão das características físico-químicas das sementes de fruta do conde

Características	Média ± Desvio Padrão
Umidade	7,05% ± 0,25
Proteínas	15,02% ± 0,12
Cinzas	2,06% ± 0,02
Lipídeos	7,52% ± 0,65

A semente *in natura* apresentou teor médio de umidade de 32,22 % (base úmida). Verificou-se que três horas de secagem a 70 °C foram suficientes para a diminuição da umidade até 7,05% (base úmida). Segundo Goldfarb e Queiroga (2013) o teor de água favorável para o armazenamento de grãos em embalagens impermeáveis é de 4 – 8 %, teores entre 14 -60 % possuem atividades respiratórias das sementes e de micro-organismos muito elevados e alto desenvolvimento de fungos, principalmente, comprometendo a qualidade da semente.

A proteína é um nutriente importante para o crescimento e desenvolvimento do ser humano, o teor de proteínas encontrados nas sementes é de aproximadamente 15,02%, um alto teor quando comparado com as sementes de mamão papaia (4,03%), moranga (5,66%) e de melão (9,56%) (Storck et al., 2013). Souza et al. (2009) estudando as sementes de pinhão-manso, nabo-forageiro e crambe encontraram valores de proteínas de aproximadamente 20,95%, 28,19% e 21,30% respectivamente, valores superiores ao encontrado para a fruta do conde.

O teor de cinzas refere-se à quantidade de minerais presentes no alimento. Na fruta do conde foi encontrado teor de 2,06%, valores próximos ao encontrado por Storck et al. (2013) para a semente de mamão papaia (1,70%) e sementes de melão (1,64%). Souza et al.

(2009) encontraram teores de cinzas para as sementes de pinhão manso de 4,95%, para as de nabo-forrageiro de 4,10% e para as de crambe de 5,08%.

Cruz et al. (2013) estudaram as características físico-químicas da casca, polpa e sementes da atemoia, que é um fruto híbrido derivado do cruzamento da fruta do conde (*Annona squamosa* L.) com a cherimoia (*Annona cherimola* Mill.). Os valores encontrados para o teor de proteínas e cinzas foram de 14,79% e 1,73%, respectivamente, valores que se aproximaram aos encontrados para as sementes de fruta do conde no presente trabalho.

O teor de lipídeos encontrado na semente da fruta do conde foi de aproximadamente 7,52%. O teor de lipídeos da semente do ariticum, também da família Annonaceae, foi estudado por Santos et al. (2011), sendo sua extração também foi realizada por Bligh & Dyer, encontrando um teor lipídico de 8,21%, o que se aproximou ao encontrado na semente de fruta do conde.

Brum (2004) comparou diferentes métodos de extração de lipídeos totais, Bligh & Dyer e Soxhlet, de aveia em flocos verificando que através do método de Soxhlet a quantidade de lipídeos totais extraídos por 4 h foi de 7,70 g/100 g de amostra. Quando a extração foi realizada segundo Bligh & Dyer, o autor verificou uma quantidade de 7,66 g de lipídeos totais em 100 g de amostra, evidenciando o fato de que os dois métodos de extração dos lipídeos totais são equivalentes.

5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

O perfil dos ácidos graxos encontrados no óleo da semente da fruta do conde está descrito na Tabela 3, com sua média \pm desvio padrão. Também são encontrados na Tabela 3 os somatórios dos ácidos graxos presentes (saturados, mono-insaturados e poli-insaturados) e as razões dos ácidos graxos n-6/n-3.

Quanto aos teores de ácido mirístico (C14:0), ácido margárico (C17:0), ácido gama-linolênico (C18:3n-6), ácido araquídico (C20:0), ácido heneicosanóico (C21:0), ácido behênico (C22:0) e ácido lignocérico (C24:0) foram encontrados valores médios inferiores a 0,42% para o total de lipídeos, sendo estes os menos abundantes dos ácidos graxos encontrados em sua composição.

Segundo Saldanha e Gonzales (2012) as gorduras poli-insaturadas: ômega 3 (n-3) e ômega 6 (n-6) são consideradas essenciais pois o ser humano não consegue sintetizá-las no

organismo, e outras gorduras poli-insaturadas não são consideradas essenciais pois o organismo consegue produzi-las a partir do ácido linolênico e do ácido linoleico. Moreira, Curi e Mancini Filho (2002) relatam que o ácido linoleico é encontrado fundamentalmente em azeites e óleos de sementes, bem como em cereais.

Verificou-se na Tabela 3 que o ácido graxo presente em maior concentração nas amostras A2 e A3 foi o ácido linoleico (C18:2 n-6); já na amostra A3, o ácido graxo presente em maior concentração foi o ácido oleico. Verificou-se também altos teores de ácido oleico (C18:1 n-9) e ácido palmítico (C16:0) nos óleos extraídos das sementes de fruta do conde (Tabela 3). Devido ao seu alto conteúdo de ácido oleico e pelo fato de ser fonte do ácido graxo essencial n-6, os óleos das sementes de fruta do conde apresentam potencial de utilização na indústria de alimentos, como óleos para saladas. Seu alto teor de ácido palmítico oferece plasticidade apropriada para a produção de sopas (Garcia et al., 2007), além de possibilitar sua utilização na indústria de cosméticos e farmacêutica (SILVA, 2012).

Epaminondas (2009) estudou o óleo da semente de linhaça torrada, marrom e dourada, e obteve 43,81 % e 42,88 % de ácido alfa-linolênico, respectivamente, sendo esse o ácido graxo presente em maior quantidade no óleo de linhaça. As quantidades dos ácidos graxos presentes em altos teores no óleo de linhaça, depois do ácido alfa-linolênico, foram próximas às encontradas no óleo da semente de fruta do conde. Com relação ao ácido linoleico, Epaminondas (2009) obteve valores de 14,85 % para a semente marrom e 18,23 % para as sementes douradas; para o ácido oleico, valores de 27,40% nas sementes marrons e 24,04% para as sementes douradas; para o ácido palmítico, valores de 7,25 % na semente marrom e 7,09% na semente dourada. Comparando-se os resultados é possível constatar que o óleo de linhaça possui menores quantidades dos ácidos graxos citados que o óleo da semente da fruta do conde.

Cavalcanti et al. (2012) estudaram o óleo das amêndoas de faveleira e encontraram em maiores proporções os ácidos linoleico (49,45%), palmítico (20,87%) e oleico (17,80%). Os autores reiteram que os ácidos linoleicos e linolênicos são essenciais para os humanos, famílias n-6 e n-3, respectivamente, e são precursores do ácido araquidônico, que metabolicamente se transforma em ácidos graxos poli-insaturados de cadeias longas. Estes ácidos graxos fazem parte da estrutura das membranas biológicas. Substâncias eicosanoides (prostaglandinas, tromboxanos, prostaciclina e leucotrienos) são derivadas do ácido araquidônico. Esses compostos têm importantes funções na mediação de reações imunológicas, alérgicas e inflamatórias e no controle da hemostasia.

Tabela 3 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes em amostras de fruta do conde

Ácidos graxos	A1	A2	A3	Média
Ácido mirístico (C14:0)	0,06±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01	0,05
Ácido palmítico (C16:0)	19,39±0,26	18,17±0,01	17,19±0,06	18,25
Ácido margárico (C17:0)	0,26±0,02	0,17±0,01	0,17±0,01	0,20
Ácido esteárico (C18:0)	5,68±0,06	4,57±0,02	5,39±0,02	5,21
Ácido oleico (C18:1 n-9)	37,92±0,22	32,97±0,17	35,33±0,09	35,41
Ácido linoleico (C18:2 n-6)	34,44±0,07	41,73±0,12	39,49±0,05	38,55
Ácido gama-linolênico (C18:3 n-6)	0,44±0,01	0,37±0,01	0,45±0,01	0,42
Ácido alfa-linolênico (C18:3 n-3)	1,10±0,02	1,20±0,01	1,15±0,01	1,15
Ácido araquídico (C20:0)	0,20±0,01	0,27±0,01	0,28±0,01	0,25
Ácido heneicosanóico (C21:0)	0,07±0,01	n.d.	n.d.	0,02
Ácido behênico (C22:0)	0,29±0,02	0,29±0,01	0,31±0,02	0,30
Ácido lignocérico (C24:0)	0,16±0,02	0,19±0,01	0,18±0,01	0,18
Somatórios e razões dos ácidos graxos				
AGPI	35,98±0,09	43,29±0,13	41,08±0,04	40,12
AGMI	37,92±0,22	32,97±0,17	35,33±0,09	35,41
AGS	26,10±0,18	23,74±0,04	23,59±0,10	24,48
n-6	34,88±0,08	42,10±0,13	39,94±0,04	38,97
n-3	1,10±0,02	1,20±0,01	1,15±0,01	1,15
AGPI/AGS	1,38±0,01	1,82±0,01	1,74±0,01	1,65
n-6/n-3	31,64±0,39	35,23±0,36	34,85±0,29	33,91

AGPI: somatório de ácidos graxos poli-insaturados; AGMI: somatório de ácidos graxos mono-insaturados; AGS: somatório de ácidos graxos saturados; n-6: somatório dos ácidos graxos da série ômega 6; n-3: somatório dos ácidos graxos da série ômega 3; AGPI/AGS: razão dos ácidos graxos poli-insaturados pelo somatório dos ácidos graxos saturados; n-6/n-3: razão dos ácidos graxos da série ômega 6 pelo somatório dos ácidos graxos da série ômega 3. n.d.: não detectado.

Os ácidos graxos de cadeia muito longa, como os ácidos araquidônico e docosaenóico, desempenham importantes funções no desenvolvimento e funcionamento do cérebro e da retina. Esse grupo de ácidos graxos é sintetizado a partir dos ácidos linoleico e alfa-linolênico presentes na dieta. As famílias n-6 e n-3 competem pelas enzimas envolvidas nas reações de dessaturação e alongamento da cadeia. Por esse motivo, a razão de ingestão diária de alimentos fontes de ácidos graxos n-6 e n-3 assume grande importância na nutrição humana, sendo recomendada por órgãos oficiais a ingestão diária da razão entre os ácidos graxos n-6 e n-3 para o intervalo de 4:1 a 5:1 (MARTIN et al., 2006).

Analisando a Tabela 3 verificou-se que o óleo da semente de fruta do conde fornece altas quantidades de ácidos graxos da família n-6, e que a razão de n-6 por n-3 é alta, maior que a recomendação diária. Segundo Martin et al. (2006) com a industrialização a razão n-6/n-3 aumentou, principalmente na dieta ocidental, sendo que estudos clínicos comprovaram que a diminuição dessa razão para valores próximos de 4:1 reduz significativamente a taxa de mortalidade em pacientes com doenças cardiovasculares, sintomas decorrentes de asma e inflamações decorrentes de artrite reumatoide.

5.3 TERMOGRAVIMETRIA

A Tabela 4 apresenta a massa inicial das amostras de óleo das sementes de fruta do conde adicionadas no equipamento de TG, em atmosferas de oxigênio e nitrogênio.

Tabela 4 – Massas dos óleos de semente de fruta do conde utilizadas nos experimentos

Amostra	Massa das amostras (mg)	
	Oxigênio	Nitrogênio
A1	4,476	5,878
A2	9,207	7,976
A3	7,306	8,450

Na Figura 3 tem-se a curva de TG em atmosfera de nitrogênio para as amostras de óleo de sementes de fruta do conde das três diferentes cidades. Verificou-se que as amostras A2 e A3 seguiram um padrão, onde a degradação teve início a 300 °C e findou a aproximadamente 425 °C, com somente uma etapa de degradação. A amostra A1, teve sua degradação iniciada à temperatura de 125 °C e então a degradação seguiu o mesmo padrão das demais.

Aos 400 °C verificou-se perda de massa de aproximadamente 95 % para as amostras de A2 e A3 e de 96 % para a amostra de A1.

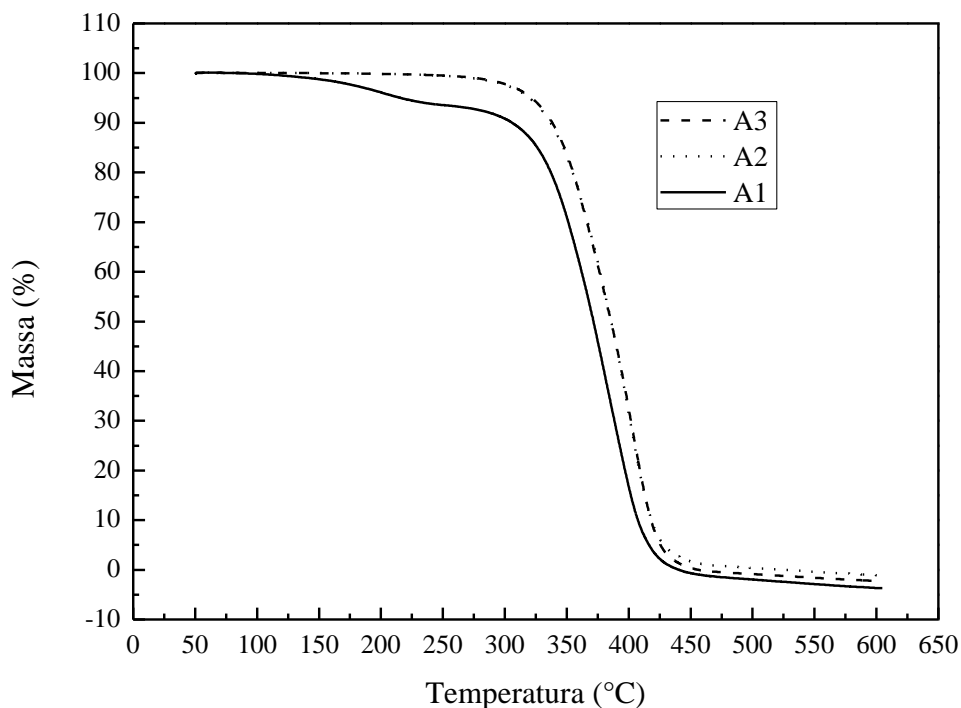


Figura 3 - Curvas TG em atmosfera de nitrogênio para os óleos de semente de fruta do conde analisados

A Figura 4 apresenta a curva de TG em atmosfera de oxigênio do óleo da semente de fruta do conde, verificando-se que a amostra possui estabilidade térmica até aproximadamente 175 °C. A partir dessa temperatura, verificou-se a degradação térmica. Em atmosfera de oxigênio a degradação iniciou-se em uma temperatura bastante inferior e ocorreram mais etapas e degradação dos óleos quando comparada à degradação em atmosfera de nitrogênio. Isso ocorreu devido ao fato de a perda de massa não ser resultado somente da degradação térmica, mas também da oxidação da amostra. O nitrogênio é um gás inerte que não reage com os triacilglicerídeos, sendo a perda de massa relacionada somente com a degradação térmica.

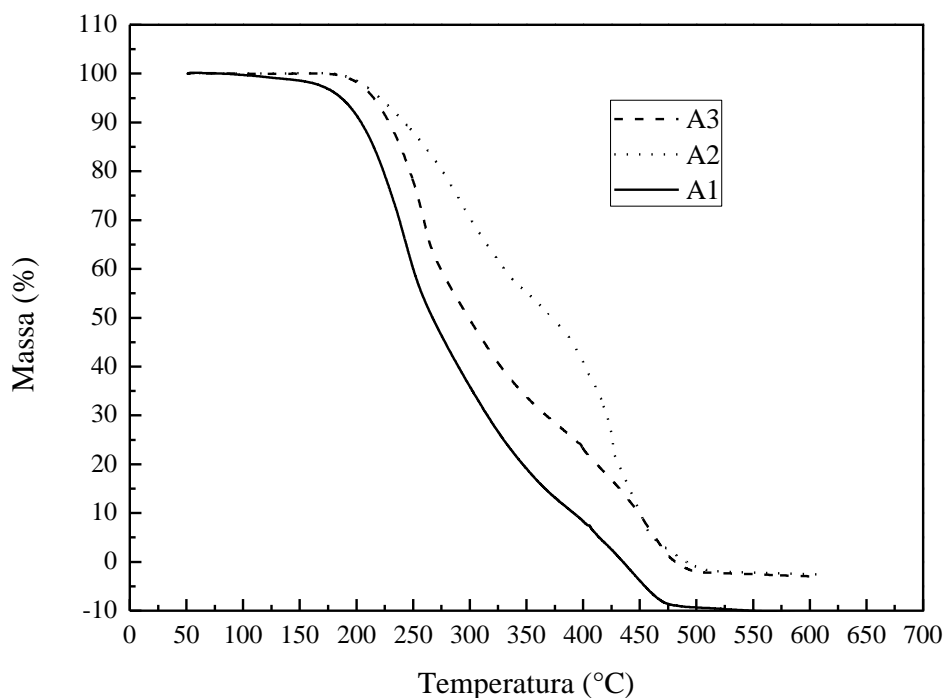


Figura 4 - Curvas TG em atmosfera de oxigênio para os óleos de semente de fruta do conde analisados

Para o óleo extraído das sementes da amostra A3 verificou-se que a primeira etapa de degradação ocorreu entre 175 °C e 270 °C com perda de massa de 37,97%. A segunda etapa ocorreu entre 270 até aproximadamente 460 °C, tendo perda de massa de 55,83%. A terceira etapa de degradação do óleo ocorreu entre 460 °C e 485 °C, com perda de massa de 6,20%.

A amostra de A2 apresentou primeira etapa de degradação na faixa de 175 a 350 °C com perda de massa de 45,64%. Na segunda etapa ocorreu perda de massa de 41,53% no intervalo de 350 a 450 °C. A última etapa teve início em 450 °C e fim em 480 °C, com perda de 12,83%.

Na curva termogravimétrica em atmosfera de oxigênio, assim como em atmosfera de nitrogênio verificou-se o início da degradação térmica da amostra A1 a 125 °C, sugerindo a ocorrência de contaminação da amostra ou de possível oxidação da amostra durante seu armazenamento.

Para a amostra A1, com curvas em formato bastante semelhantes à curva da amostra A3, verificou-se na primeira etapa (125 – 250 °C) perda de massa de 41,44% e na

segunda etapa (250 – 375 °C) perda de 43,72 %. Já na última etapa quando as temperaturas variaram de 375 a 450 °C, a perda de massa foi de 14,84%.

Os resultados obtidos pela TG em atmosfera de oxigênio mostraram que o comportamento térmico dos óleos de sementes de fruta do conde foi semelhante, principalmente no que diz respeito às temperaturas de início e fim da degradação, para todas as frutas.

Em atmosfera de oxigênio, ocorreram três etapas de perda de massa referentes à oxidação das amostras. A primeira etapa pode ser atribuída à decomposição térmica dos ácidos graxos insaturados das amostras; a segunda etapa, à decomposição dos ácidos graxos saturados; e a última etapa à degradação de macromoléculas que se formaram durante o processo de oxidação (CAVALCANTI et al., 2012; GARCIA et al., 2007).

5.4 CINÉTICA DE SECAGEM

A Tabela 5 apresenta os tamanhos médios (comprimento e espessura) das sementes das frutas do conde analisadas.

Tabela 5 – Comprimento e diâmetros das sementes de fruta do conde

	A1	A2	A3
Comprimento (cm)	1,53 ± 0,12	1,56 ± 0,13	1,33 ± 0,12
Diâmetro (cm)	0,60 ± 0,04	0,51 ± 0,06	0,48 ± 0,06

É possível verificar na Tabela 5 que as amostras A1 e A2 apresentaram comprimento e diâmetro semelhantes, já a amostra A3 apresentou tamanhos inferiores aos demais.

A Tabela 6 apresenta a umidade das sementes de fruta antes e após a secagem a 70 °C por 3 h. A umidade inferior da amostra de A3 após a secagem pode ser explicada pelo fato de sua superfície de contato ser maior devido a sua menor dimensão. Verificou-se que as sementes da amostra A1, de maiores dimensões, apresentaram maior umidade que as demais após a secagem, essas diferenças podem estar relacionadas às características peculiares das sementes, como grau de maturação, tempo de exposição ao sol, condições de cultivo, clima, solo, etc.

Tabela 6 – Umidade das sementes de fruta do conde antes e após a secagem convectiva

Umidade (%)	Semente Natural	Semente Seca
A1	30,97	8,91
A2	33,68	7,43
A3	32,34	5,61

A partir das Equações 2 e 3 foram calculadas as difusividades efetivas, considerando as sementes como placa infinita, utilizando um e onze termos, e também como cilindro finito (pelo produto de Newman), utilizando seis termos. Os coeficientes de determinação e a raiz do erro quadrático médio percentual, que determinam o ajuste dos modelos utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão estão descritos na Tabela 7.

Segundo Gunhan et al. (2005) o valor de *REQM* é sempre positivo e igual à zero em caso ideal. Na Tabela 7 constatou-se que o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de placa infinita com onze termos, pois apresentou *REQM* abaixo de 10 % e um R^2 acima de 90 %, em todos os casos. Ainda, verificou-se que o modelo de cilindro curto com seis termos foi o que menos se ajustou aos dados experimentais.

Tabela 7 – Difusividade efetiva (D_{ef}), coeficiente de determinação (R^2) e raiz do erro quadrático médio percentual ($REQM$) para os óleos das sementes de fruta do conde

	A1			A2			A3		
	D_{ef} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2 (%)	$REQM$ (%)	D_{ef} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2 (%)	$REQM$ (%)	D_{ef} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	R^2 (%)	$REQM$ (%)
Placa									
infinita (11 termos)	$1,05 \cdot 10^{-9}$	95,06	6,69	$1,10 \cdot 10^{-9}$	95,06	6,69	$7,43 \cdot 10^{-10}$	93,04	8,05
Placa									
infinita (1 termo)	$1,06 \cdot 10^{-9}$	90,26	9,39	$1,11 \cdot 10^{-9}$	90,26	9,39	$7,46 \cdot 10^{-10}$	88,30	10,43
Cilindro									
curto (6 termos)	$5,02 \cdot 10^{-11}$	89,11	17,8	$5,02 \cdot 10^{-11}$	89,11	19,00	$4,02 \cdot 10^{-11}$	86,36	18,99

Utilizando o modelo que melhor representou os dados experimentais (placa infinita com onze termos) construiu-se a curva de secagem, contendo os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo (Figura 5). Esse gráfico apresenta a variação da umidade das amostras no tempo.

Verificou-se na Figura 5 que a umidade das amostras decresceu continuamente com o tempo e que as sementes de fruta do conde analisadas seguiram o mesmo comportamento durante o processo de secagem. Os dados estimados adequaram-se aos dados experimentais ($R^2 > 90\%$ e $REQM < 10\%$, Tabela 7) e, considerando que o cálculo do tempo e da taxa de secagem são aspectos importantes na modelagem dos processos de secagem, é possível concluir que a Lei de Fick é apropriada na descrição da secagem de sementes de fruta do conde com boa precisão.

Bessa et al. (2012) ao determinar a difusão de grãos de soja avaliaram a influência da temperatura na secagem e no coeficiente de difusão da soja. A secagem foi realizada até que os grãos atingissem um teor de água de aproximadamente 13 % (base úmida). Os autores concluíram que com o aumento da temperatura há aumento nos coeficientes de difusão médios, pois a energia fornecida pelo sistema é maior, tendo como magnitudes os valores de $0,847 \cdot 10^{-11}$ a $3,46 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para os intervalos de temperatura de 40 a 100 °C.

Costa et al. (2011) estudando a secagem do crambe, que possui umidade de 26% quando *in natura*, calcularam os coeficientes de difusão efetivos para secagem em temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C até umidade de 9%, encontrando valores de $0,88 \cdot 10^{-11}$; $1,99 \cdot 10^{-11}$; $2,90 \cdot 10^{-11}$; $3,48 \cdot 10^{-11}$ e $5,85 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para as respectivas temperaturas. É possível verificar que o coeficiente de difusão encontrado por Costa et al. (2011) para a secagem do crambe a 70 °C foi maior que os determinados no presente trabalho (Tabela 7). Já a umidade final do crambe foi próxima às verificadas no presente trabalho para a semente de fruta do conde (Tabela 6).

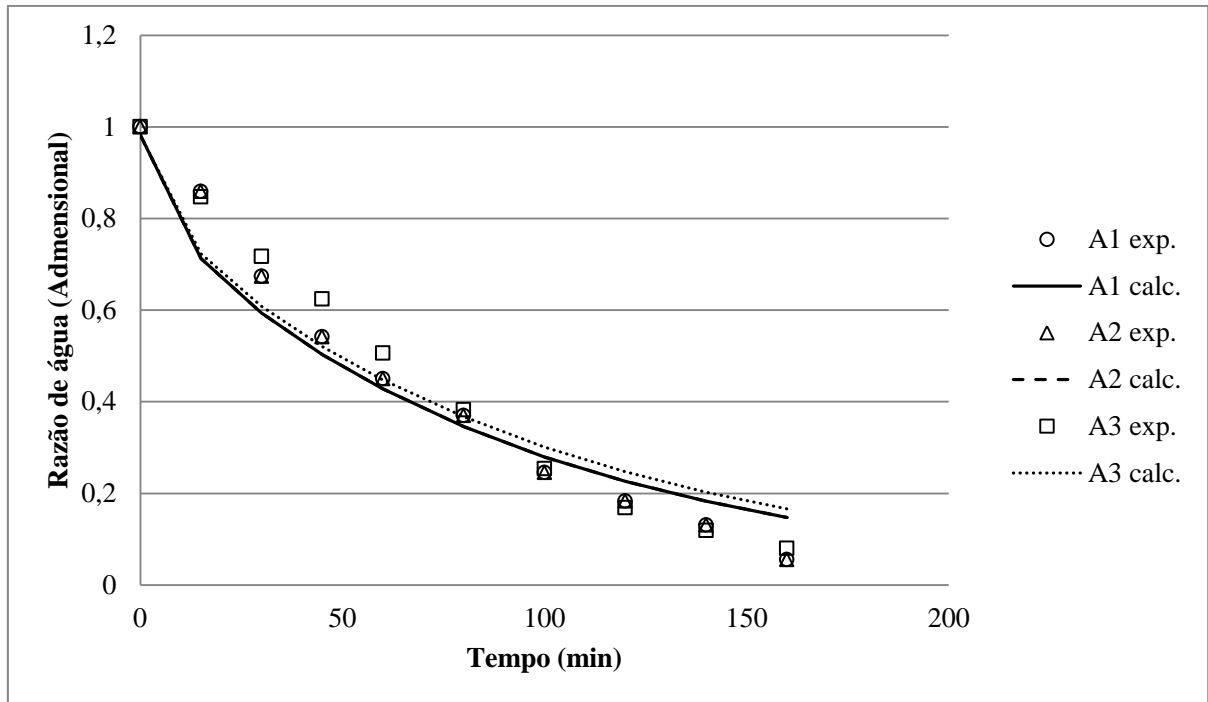


Figura 5 - Curva de secagem experimental e estimada (calculada) para as sementes de fruta do conde

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho contribuiu para o conhecimento das características gerais e principalmente do óleo extraído da semente da fruta do conde. Verificou-se que a mesma possui alto teor de proteínas, podendo ser utilizada para enriquecimento nutricional, sendo necessários maiores estudos sobre essa característica.

Verificou-se que três horas de secagem à temperatura de 70 °C foram suficientes para reduzir a quantidade de água da semente para uma apropriada umidade de armazenamento. A Lei de Fick representou de maneira adequada a secagem das sementes de fruta do conde, sendo que dentre os modelos estudados para o cálculo da difusividade efetiva, o que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi o de placa infinita com 11 termos.

Os óleos apresentaram altas quantidades de ácidos linoleico, oleico e palmítico, mostrando potencial para aplicação na indústria de alimentos como óleos para saladas, também na indústria farmacêutica para produção de cosméticos, além de ser fonte do ácido graxo essencial n-6.

A estabilidade da maioria dos óleos em atmosfera de nitrogênio ocorreu até aproximadamente 300 °C, enquanto que em atmosfera de oxigênio, a temperatura de estabilidade térmica foi de aproximadamente 175 °C, fato relacionado não só à degradação térmica das amostras, como também à sua oxidação.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, R. E.; FILGUIERAS, H. A. C.; MOURA, C. F. H. **Caracterização de frutas nativas da América Latina**. Jaboticabal: Funep, 2000. 66p.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 (D.O.U de 22/12/2000). Aprova o Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 24 de janeiro de 2014.

ARAÚJO, J. F.; LEONEL, S.; PEREIRA NETO, J. Adubação organomineral e biofertilização líquida na produção de frutos de pinheira (*Annona squamosa* L.) no submédio São Francisco, Brasil. **Bioscience Journal**, v. 24, n. 4, p. 48-57, 2008.

AZEVEDO, D. M. P.; ARAÚJO, E. C. E.; DUARTE, I. D.; ROGÉRIO, J. B.; SANTOS, M. C. S.; ANTONIASSI, R.; FARIA-MACHADO, A. F.; BIZZO, H. R. Avaliação do rendimento e dos ácidos graxos do óleo de sementes de pinhão-manso da Embrapa Meio-Norte, Piauí. In: **5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2012. Salvador - Bahia. 2012, p. 2.

BESSA, J. F. V.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; ULLMANN, R.; KESTER, A. N.; SILVA, G. P. Determinação da Difusão Líquida de Grãos de Soja da Cultivr Valiosa. In: **I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde do IFGoiano**, 2012. Rio Verde - Goiás. 2012, p. 3.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 991-917, 1959.

BORGES, S. V.; BONILHA, C. C.; MANCINI, M. C. Sementes de jaca (*Artocarpus integrifolia*) e de abóbora (*Curcubita moschata*) desidratadas em diferentes temperaturas e utilizadas como ingredientes em biscoitos tipo cookie. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 3, p. 317-321. 2006.

BRITO, A. F. S. **Estudo do Mercado da Pinha (*Annona squamosa* L.) Produzida no Estado da Bahia, Brasil**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Vitória da Conquista. 2010.

BRUM, A. A. S. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica**. 2004. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2004.

CAVALCANTI, M. T.; BORA, P.S; CARVAJAL, J. C. L.; FLORENTINO, E. R.; SILVA, F. L. H. Análise térmica e perfil de ácidos graxos do óleo das amêndoas de faveleira (*Cnidoscylus phyllacanthus* Pax. & K. Hoffm) com e sem espinho. **Revista Verde**, v. 7, n. 4, p. 154-162, out-dez, 2012.

CHEN, Y.; CHEN, J.; LI, X. Monoetrahydrofuran annonaceous acetogenins from the seeds of *Annona squamosa*. **Phytochemistry Letters**, v. 5, p. 33–36, 2012a.

CHEN, Y.; CHEN, J.; WANG, Y.; XU, S.; LI, X. Six cytotoxic annonaceous acetogenins from *Annona squamosa* seeds. **Food Chemistry**, v. 135, p. 960–966, 2012b.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora UNICAMP, 2006. 453p.

COOPERBIO. Biodisel: O combustível da nossa terra. Disponível em : < <http://www.cooperbio.coop.br/index.php?paginas&biocombustivel&id=373>>. Acesso em: 12 dez. 2014.

CORDEIRO, M. C. R.; PINTO, A. C. Q; RAMOS, V; H. V. O cultivo da pinha, fruta-do-conde ou ata no Brasil. **Circular Técnica. Embrapa Cerrados**, Planaltina, n. 9, p. 1-52, 2000.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2 ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p.

CRUZ, L. S.; LIMA, R. Z.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D.; PINTO, L. M. A. Caracterização física e química das frações do fruto atemoia Gefner. **Ciência Rural**, v. 43, n. 12, p. 2280-2284, 2013.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2006.

DIÓGENES, A. M. G.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUERÊDO, R. M. F.; SANTOS, D. C. Cinética de secagem de grãos de abóbora. **Revista Caatinga**, v. 26, n. 1, p 71-80, 2013.

DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas Exóticas**. Jaboticabal: Funep, 1998. 179p.

DOYMAZ, I.; GÖL, E. Convective drying characteristics of eggplant slices. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 1234-1252, 2011.

DUARTE, I. D.; ROGÉRIO, J. B.; ANTONIASSI, R.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V.. Variação da composição dos ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba. In: **4º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2010. Belo Horizonte - Minas Gerais. 2010, p. 2.

EI-AOUAR, A. A.; AZOUBEL, P.M.; MURR, F.E.X. Drying kinetics of fresh and osmotically pre-treated papaya (*Carica papaya* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 85-91, 2003.

EPAMINONDAS, P. S. **Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e de seus óleos**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

FARIA, R. Q.; TEIXEIRA, I. R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; RESENDE, O. Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573- 583, 2012.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, p. 111-119, 2002.

FERREIRA, G.; ERIG, P. R.; MORO, E. Uso de Ácido Giberélico em sementes de fruta-do-conde (*Annona squamosa* L.) visando a produção de mudas em diferentes embalagens. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 1, p. 178-182, 2002.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio das Operações Unitárias**. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

GARCIA, C. C. **Avaliação da Desidratação de Mamão Utilizando Métodos Combinados**. 2012. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto. 2012.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of Edible Coating on the Drying and Quality of Papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 2828 – 2839, 2014.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal Stability Studies of some Cerrado Plant Oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 645-648, 2007.

GOLDFARB, M.; QUEIROGA, V. P. Considerações sobre o armazenamento de sementes. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v. 7, n. 3, p. 71-74, 2013.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.

GUNHAN, T.; DEMIR, V.; HANCIOGLU, E.; HEPBASLI, A. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p. 1667–1679, 2005.

HALAL, S. L. M. **Composição, processamento e qualidade do café**. Universidade Federal de Pelotas. 2008.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475-477, 1973.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - Normas Analíticas; métodos químicos e físicos para a análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS (IBRAF). Panorama da Cadeia Produtiva das Frutas em 2012 e projeções para 2013, 2013.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17, 1980.

KAVATI, R.; PIZA JUNIOR, C. T. **Tomo III- Fruticultura: Manual Técnico das Culturas**. Manual CATI. 2 ed., Campinas - SP. n. 8, 1997.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos Óleos de algumas Sementes de Frutas como Aproveitamento de Resíduos Industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LEE, Y. L.; LEE, M. G.; YOON, W. B. Effect of seed moisture content on the grinding kinetics, yield and quality of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 758-764, 2013.

LEIVA, R.R.C.; CRNKOVIC, P.M.; SANTOS, A.M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão em óleos combustíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 940 - 946, 2006.

LISBOA, F. da S. **Lauratos de Metais como catalisadores para a esterificação (M)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, p. 27-35, 1993.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista Nutrição**, v. 19, n. 6, p. 761 - 770, 2006.

MENEZES, N. L.; PASQUALLI, L. L.; BARBIERI, A. P. P.; VIDAL, M. D.; CONCEIÇÃO, G. M. Temperaturas de secagem na integridade física, qualidade fisiológica e composição química de sementes de arroz. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 4, p. 430-436, 2012.

MORAIS, S. J. S.; DEVILLA, I. A.; FERREIRA, D. A.; TEIXEIRA, I. R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caiupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.

MOREIRA, N.X.; CURI, R.; MANCINI FILHO, J. Ácidos graxos: uma revisão. **Nutrire: Revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**, v. 24, p. 105-123, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais: na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da Difusividade Efetiva da Raiz de Chicória. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n. 1, p. 181-189, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 1, p. 2-15, 2013.

RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, L. M. L. N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação Química: Alternativa para Obtenção de Gorduras zero Trans. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.

ROGÉRIO, J. B.; DUARTE, I. D.; SANTOS, M. C. S.; ANTONIASSI, R.; FARIAMACHADO, A. F.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V.; DUBOC, E. Variação da composição dos ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de pequi. In: **5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2012. Salvador - Bahia. 2012, p. 2.

SALDANHA, E. S. P. B.; GONZALES, E. Enriquecimento de ácidos graxos na alimentação de poedeiras. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 9, n. 1, 2012.

SANTOS, J. C. O. **Estudo Termoanalítico e Cinético da Degradação Térmica de Óleos Lubrificantes Automotivos**. João Pessoa: UFPB, 2004. Tese de Doutorado. 200p.

SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G.; SANTOS, A. V. Thermal Analysis in Quality Control of the Olive Oil. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 75, n. 13, p. 23-25, 2000.

SANTOS, J. P. F.; MARTINS, F. S.; CONCEIÇÃO, E. C. Extração e caracterização dos lipídeos do óleo das sementes de *Annona crassiflora* Mart. (Araticunzeiro). In: 63ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa científica, 2011. Goiânia. Disponível em: < <http://www.sbpcnet.org.br/livro/63ra/resumos/resumos/5999.htm> >. Acesso em: 22. out. 2014.

SANTOS, L. A. R.; PIMENTA, L. P. S.; BOAVENTURA, M. A. D. Acetogeninas de anonáceas bioativas isoladas das sementes de *Annona cornifolia* A. St-Hil. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 9, n. 3. p. 48-51, 2007.

SEFFRIN, R. C.; SHIKANO, I.; AKHTAR, Y.; ISMAN, M. B. Effects of crude seed extracts of *Annona atemoya* and *Annona squamosa* L. against the cabbage looper, *Trichoplusia ni* in the laboratory and greenhouse. **Crop Protection**, v. 29, p. 20–24, 2010.

SILVA, A. E. de S. da. **Identificação e Quantificação via Técnicas Cromatográficas de Ácidos Graxos com Potencial Farmacológico em Frutos Amazônicos**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP), São Paulo. 2012.

SILVA, C. K. F. **Estimação de Parâmetros de secagem de alimentos – Formulação de Luikov e uso da Transformada Integral Generalizada**. 2010. 126f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2010.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, p. 347 – 356, 2007.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes de tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agrapecuária Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328 - 1335, 2009.

STENZEL, N. M. C.; MURATA, I. M.; NEVES, C. S. V. J. Superação da dormência em sementes de atemóia e fruta-do-conde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 2, p. 305-308, 2003.

STORCK, C. R.; NUNES, G. L.; OLIVEIRA, B. B.; BASSO, C. Folhas, talos, cascas e sementes de vegetais: Composição nutricional, aproveitamento na alimentação e análise sensorial de preparações. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 537 – 543, 2013.

YANG, H. J.; LI, X.; TANG, Y. P.; ZHANG, N.; CHEN, J. W.; CAI, B. C. Supercritical fluid CO₂ extraction and simultaneous determination of eight annonaceous acetogenins in Annona genus plant seeds by HPLC-DAD method. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 49, p. 140–144, 2009.

ZANINI, K. R. P.; KUNIGK, L.; LEONHARDT, G. F. Contribuição ao Emprego do Modelo da Difusão na Otimização do Processamento Térmico de Alimentos Enlatados. **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 3, p. 343 – 349, 2011.