CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE SEMENTE DE ATEMÓIA (*Annona cherimola Mill. x Annona squamosa L.*) OBTIDO ATRAVÉS DE DOIS DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

Stéphanie Schiavo Romko (PROVIC/Fundação Araucária/UEPG), Egon Schnitzler (Orientador), e-mail: egons@uepg.edu.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Área: Ciência e Tecnologia de Alimentos. Subárea: Ciência dos Alimentos

Palavras-chave: oxidação, ácidos graxos, estudo térmico.

Resumo

O estudo dos ácidos graxos de diferentes fontes tem sido foco de diversas pesquisas nos últimos anos. A caracterização de fontes alternativas de óleos vegetais torna-se um campo muito promissor para potencial uso nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

A atemoia (*Annona cherimola* Mill. x *Annona squamosa* L.) é um híbrido interespecífico entre a cherimólia (*A. cherimola* Mill.) e a pinha ou fruta-do-conde (*A. squamosa* L.). Muito cultivada no Brasil, desenvolve-se melhor em regiões de clima quente, a polpa do fruto é muito aromática, doce, de sabor agradável, apresenta característica levemente ácida e apresenta sementes negras. Fontes alternativas de óleos estão sendo muito estudadas, como neste caso, onde o objetivo deste trabalho foi extrair o óleo da semente de atemóia ((*Annona cherimola* Mill. x *Annona squamosa* L.) utilizando os métodos de extração por prensagem e extração a frio com clorofórmio: etanol; obtendo dados de estabilidade térmica através da análise de termogravimetria (TG); e através do estudo por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtendo a temperatura de oxidação e o tempo de indução à oxidação das amostras.

Introdução

O Brasil é classificado como o terceiro maior produtor mundial de frutas, com 43 milhões de toneladas. A grande diversidade de frutas cultivadas no país, se deve às condições edafoclimáticas diversificadas (IBRAF, 2013).

Há uma grande diversidade de espécies da Família *Annonaceae* cultivada no Brasil, tais como a pinha, ata ou fruta-do-conde (*Annona squamosa* L.), a cherimólia (*Annona cherimola* Mill.), a condessa (*Annona reticulata* L.), a graviola (*Annona muricata* L.) e a atemoia (*Annona cherimola* Mill. x *Annona squamosa* L.) (KAVATI, 1992; MANICA, 1997).

A atemoia (*Annona cherimola* Mill. x *Annona squamosa* L.) é um híbrido é resultado do cruzamento interespecífico entre a cherimólia (*A. cherimola* Mill.) e a pinha ou fruta-do-conde (*A. squamosa* L.), onde, é cultivado comercialmente no Paraná desde 1985 (OLIVEIRA et al., 2010).

Estas desenvolvem-se melhor em regiões de clima quente (KAVATI, 1992). Encontram-se localizadas em pontos com diferentes características climáticas, sendo o estado de São Paulo o maior produtor, responsável por 44% da produção, seguido por Minas Gerais, Paraná e Bahia, cada um respondendo por 18,8% da produção (LEMOS et al., 2014).

A atemóia apresenta em sua composição nutricional 72,7% de umidade, 25,3% de carboidratos, 2,1% de fibras, 1,0 % de proteínas, 0,3 % de lipídeos, 0,7% de cinzas, 23 mg de cálcio e fosforo /100g e 23 mg de vitamina C /100g (TACO, 2011). Esta é

ISSN 1676-0093

uma fruta de riqueza nutricional significativa em sais minerais e vitaminas, além de compostos antioxidantes (GONDIM, 2005).

A polpa do fruto é muito aromática, doce, de sabor agradável, apresenta característica levemente ácida e possui sementes negras, com a casca de cor verde-escura/amarelada com textura rugosa e pontiaguda, (CEREDA; FERREIRA, 1997).

O estudo dos ácidos graxos de diferentes fontes tem sido foco de diversas pesquisas nos últimos anos. Óleos e gorduras são constituídos por mais de 95% de triacilglicerídeos, que são ésteres compostos por glicerol e três ácidos graxos. Segundo Ribeiro et al. (2007), óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais da dieta humana, apresentando um papel vital no fornecimento de ácidos graxos essenciais e energia para o funcionamento do organismo.

A estrutura química dos óleos determina a sua estabilidade térmica dos, assim, os óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados (ROESLER, 2007). Como a apreciação destes óleos vem crescendo na culinária e na indústria, tem se exigido um número maior de pesquisas para novos métodos analíticos, capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem destes sendo de total importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para que o controle da qualidade seja maior e mais eficiente. A pesquisa e conhecimento das características físico químicas dos óleos e gorduras é de suma importância, pois, assim permite o estabelecimento da identidade para um determinado lipídio através da análise do conjunto dos vários índices que lhe são específicos (CAVALCANTI, 2012).

Material e Métodos

O óleo da semente da atemóia foi extraído por dois diferentes métodos: prensagem mecânica (sem solvente), extração com solvente a frio (Bligh & Dyer). Os óleos foram caracterizados termicamente através de Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG-DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Resultados e Discussão

Os dados de temperatura e tempo de início do fenômeno da oxidação das amostras estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Temperaturas de oxidação e tempo de início de oxidação das amostras de óleo de atemóia: (a) extraído mecanicamente e (b) extraído com solvente a frio.

Amostra	T oxidação (°C)	Tempo oxidação (min)
(a)	173	14
(b)	270	25

O tempo mais longo foi obtido para o óleo extraído a frio (25 min). Portanto, a estabilidade térmica do óleo de atemoia, assim como a temperatura de início da oxidação e o tempo de oxidação inicial, variaram dependendo do método de extração.

Tabela 2: Resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial das amostras de óleo de atemóia: (a) extraído mecanicamente e (b) extraído com solvente a frio.

Amostra	To /°C	Tp /°C	Tc /°C	ΔT /°C	ΔHgel / J.g^{-1}
CRISTALIZAÇÃO					
(a)	-4.51±0.23	-6.77±0.22	-26.50±0.39	21.99±0.58	10.56±0.1
(b)	-2.53±0.17	-7.3±0.21	-	25.97±0.34	11.92±0.68

			28.49±0.18		
FUSÃO					
(a)	-19.49±0.08	-7.3±0.26	10.64±0.36	30.12±0.44	41.85±0.34
(b)	-23.62±0.22	-6.43±0.36	10.44±0.38	34.06±0.4	36.9±0.76

(*) To “onset” temperatura inicial, Tp temperature de pico, Tc “endset” temperaura de comclusão, ΔT = Tc-To, ΔH_{gel} entalpia de gelatinização.

A curva DSC do óleo extraído mecanicamente mostrou uma temperatura inicial de oxidação de 173 ° C. Essa reação terminou em 210 ° C, com ΔHoxi (entalpia de oxidação) em torno de 560 J g-1. Na faixa de temperatura estabelecida para análise por DSC (20-350 ºC), o pico exotérmico não foi concluído a esta temperatura para o óleo de atemoia extraído pela metodologia de Bligh e Dyer. Desta forma, foi possível observar apenas a OOT desses óleos, cerca de 270 ° C. De acordo com a OOT, a extração mecânica promoveu menor tempo inicial de oxidação do óleo de atemoia (14 min).

Ciclos de congelamento e aquecimento através de DSC, as entalpias, temperaturas de início, pico e conclusão dos eventos de cristalização e fusão foram obtidos e podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 3: Resultados da Termogravimetria e Termogravimetria derivada das amostras de óleo de atemóia: (a) extraído mecanicamente e (b) extraído com solvente a frio.

Amostra	Evento	Estabilidade	1ª	2ª	3ª
(a)	Δm, %	-	52.97	31.58	14.55
	ΔT, °C	30-198	198-401	401-484	484-593
	Tp, °C	-	365.32	443.03	509.38
(b)	Δm, %	-	47.81	37.19	12.23
	ΔT, °C	30-232	232-407	407-500	500-598
	Tp, °C	-	388.31	448.13	523.2

Δm variação de perda de massa, ΔT variação de temperatura (Ti-Tf), Tp temperatura de pico.

As curvas TG mostraram que o óleo de atemoia extraído a frio apresentou maior estabilidade (232 °C), seguido pela extração extração mecânica (198 °C). As amostras a e b apresentaram três perdas de massa, correspondentes à degradação (2 etapas consecutivas) e uma corresponde à oxidação.

O segundo estágio de decomposição térmica, que fica em torno de 200-400ºC, pode ser atribuída, provavelmente, a decomposição térmica dos ácidos graxos poliinsaturados, cujas temperaturas de decomposição encontram-se nessa faixa (Diniz et al., 2008).

As curvas de TGA e da primeira derivada dos óleos extraídos da semente de atemóia. Foram observados três estágios de oxidação, com picos de 365,32, 443,03, 509,38 ºC para a amostra (a) o segundo estágio da degradação de triglicerídeos começou aproximadamente 198 ◦C e terminando em 593 ◦C. Para a amostra (b) os três estágios de oxidação com picos de 388.3, 448.1, 523.2 ºC, onde o segundo estágio de degradação começa em 232ºC, aproximadamente (Diniz et al., 2008).

Conclusão

O tempo mais longo de estabilidade foi obtido a partir do óleo extraído a frio (25 minutos). Portanto, a estabilidade térmica do óleo de atemoia, assim como a

ISSN 1676-0093

temperatura e tempo de oxidação inicial, variaram dependendo do método de extração.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Egon Schnitzler por compartilhar todo seu conhecimento comigo.

A minha co-orientadora Cristina Soltovski de Oliveira por me auxiliar durante todo projeto e por sua dedicação a sanar todas as minhas dúvidas. Agradeço a todos os alunos doutorandos do meu orientador que me auxiliaram neste projeto.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa pela estrutura, apoio e materiais fornecidos.

Referências

A. DA SILVA, A; N. JORGE. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. Food Research International, v. 66, p. 493-500, 2014.

BASILE, D.; Alimentos & tecnologia, 1986.

CEREDA, E.; FERREIRA, G. Propagação vegetativa de anonáceas por estaquia. In: SÃO JOSÉ, A.R.; SOUZA, I.N.B.; MAGALHÃES, O.; REBOUÇAS, T.N.H. **Anonáceas, produção e mercado:** Pinha, Atemoia e Cherimoia. Vitória da Conquista: DFZ/UESB, p. 68-74, 1997.

Corso, M.P., Klen, F.M.R., Silva, E.A., Cardozo-Filho, L., Santos, J.N., Freitas, L.S., Dariva, C. Extraction of sesame seed (Sesamun indicum L.) oil using com-pressed propane and supercritical carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids, v. 52, p56–61, 2010.

DA SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. Food Research International, v. 66, p. 493-500, 2014.

Diniz, Z.N., Bora, P.S., Net, V.Q., Cavalheiro, M.O.,. Sterculia striata seed kernel oil: characterization and thermal stability. Grasas Aceites v.59, p160–165, 2008.

I Buz'as, ' Kurucz, J Holl'o. Study of the thermooxidative behavior of edible oils by thermal analysis. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 56, p685–688, 1979.

Ionashiro, M.; Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz: São Paulo, 2005.

KAVATI, R. O Cultivo da Atemóia. Vitória da Conquista-BA: DFZ/UESB,. p.20-31,1997.

Marinho,M.T. Antioxidant effect of dehydrated rosemary leaves in ripened semi-hard cheese: A study using coupled TG–DSC–FTIR (EGA). LWT - Food Science and Technology, v.63, p.1023-1028, 2015.

Medeiros, E.J.L., Queiroga, R.C.R.E., Souza, A.G., Codeiro, A.M.T.M., Medeiros, A.N., Souza, D.L., Madruga, M.S. Thermal and quality evaluation of vegetable oils used in ruminant feed. J. Therm. Anal. Calorim, v.112, p.1515–1521, 2013.

OLIVEIRA, M. C.; FERREIRA, G.; GUIMARÃES, V. F.; DIAS, G. B. Germinação de sementes de atemoia (*Annona cherimola* Mill. x *A. squamosa* L.) CV 'GEFNER' submetidas a tratamentos com ácido giberélico (GA_3) e ethephon. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 2, p. 544-554, 2010.

Santos, J.C.O. Thermal characterization of the favelone oil (Cnidoscolus phyllacanthus). J. Food Technol, v.5, p.77–78, 2007.

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