



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

IAGO HUDSON DA SILVA SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DA TORREFAÇÃO NA COMPOSIÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA E FENÓLICA, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE E COMPOSTOS VOLÁTEIS DO ÓLEO
DE BABAÇU (*Orbignya phalerata*).**

São Cristóvão/SE
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

IAGO HUDSON DA SILVA SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DA TORREFAÇÃO NA COMPOSIÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA E FENÓLICA, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE E COMPOSTOS VOLÁTEIS DO ÓLEO
DE BABAÇU (*Orbignya phalerata*).**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de
Alimentos, da Universidade
Federal de Sergipe, como
requisito para a obtenção do
título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Dr. Narendra Narain
Co-orientadora: Dr^a. Maria T. S.
Leite Neta

Agência Financiadora: Capes

São Cristóvão- SE
2020

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S729o Souza, Iago Hudson da Silva
Otimização da torrefação na composição físico-química e fenólica, capacidade antioxidante e compostos voláteis do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*) / Iago Hudson Da Silva Souza ; orientador Narendra Narain. – São Cristóvão, 2020.
97 f.

Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)
– Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Tecnologia de alimentos. 2. Babaçu. 3. Essências e óleos essenciais. 4. Compostos bioativos. I. Narain, Narendra, orient. II. Título.

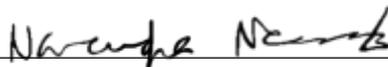
CDU 664:634.61

IAGO HUDSON DA SILVA SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DA TORREFAÇÃO NA COMPOSIÇÃO
FÍSICO-QUÍMICA E FENÓLICA, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE E COMPOSTOS VOLÁTEIS DO ÓLEO
DE BABAÇU (*Orbignya phalerata*).**

Dissertação de mestrado
aprovada no Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos em
28 de Fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Narendra Narain
Orientador/ PROCTA –UFS



Prof.ª Dr.ª Alessandra Almeida Castro Pagani
Examinador Interno/PROCTA – UFS



Prof. Dr. Marcelo Augusto Gutierrez Carnellosi
Examinador Externo/Universidade Federal de Sergipe

São Cristóvão- SE
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à todos que a todo momento estiveram presentes com apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre está ao meu lado, mesmo que as vezes fico distante Dele.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Narendra Narain, pela confiança, respeito, orientação e paciência no decorrer deste trabalho.

À minha mãe e minha tia (Divina) pelo incentivo, companheirismo e apoio incondicional nas minhas decisões sem suas consultas.

À Prof^ª. Dr^a Maria Aparecida, pela confiança de poder acompanhá-la no estágio à docência, e também por me tirar muitas dúvidas quando a solicito.

À minha Co-orientadora Prof^ª. Dr^a. Maria Terezinha, pela vistoria da execução do projeto e pelo auxílio necessário na elaboração e execução do projeto.

À Juliete Nogueira (Juju; Walnut) pela amizade, por ser uma das pessoas mais importantes que já conheci neste mundo, por toda generosidade que representa, por toda dedicação ao próximo, pela coerência e coesão de trabalho. O destino as vezes nos coloca em situações que nos faz muito feliz. Como sempre digo não existe situação melhor do que ser orientado por Prof. Narendra, acompanhar Prof^ª Maria Aparecida nas aulas e auxiliar Juju.

À Raquel (Menina Anne) pela gentileza e amizade, biscoitinhos, conversas, cantos, brincadeiras (treinamento para não errar), generosidade, calma.

Aos amigos que conquistei na UFS, Filipe, Lucas e Mirela, Cristiano e Helma, Marinuzia, Nayjara.

Aos colegas de laboratório pelo convívio e muitas vezes tira dúvidas, Rafael, Monica, Hannah, Yara, Taís, Paula, Augusto e Cecília.

Ao Júnior (INCT) pela disponibilidade em tirar dúvidas e pelo belíssimo trabalho na secretaria do PROCTA.

Ao digníssimo Crísteles, pelos tempos de conversas e risadas das misérias alheias.

À todos dos centro espírita “Luz do Caminho”, mas de modo especial à Meire, Victória, Lúcia pelas conversas e almoços.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

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

SOUZA, I. H. S. Otimização da torrefação na composição físico-química e fenólica, capacidade antioxidante e compostos voláteis do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*). São Cristóvão: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe; 2020.

RESUMO

O óleo de babaçu tem suas concentrações de compostos bioativos aumentada quando as sementes são pré-tratadas por calor antes da extração do óleo. O uso da torrefação pode aumentar seu valor comercial, pois os compostos bioativos tendem a passar para o óleo de acordo com o grau de torrefação aplicado. O objetivo do presente estudo foi otimizar a torrefação de sementes de babaçu usando a metodologia da superfície de resposta (MSR) e a função Desirability. Um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi empregado para investigar os efeitos de duas variáveis independentes. A temperatura (X_1) e o tempo de torrefação (X_2) afetam significativamente as variáveis de resposta: rendimento (%), conteúdo de fenólicos totais (CFT), número de compostos fenólicos (NCF), ORAC, índice de acidez e índice de peróxido. O modelo quadrático foi ajustado para a maioria das respostas. A temperatura de torrefação de 222 °C e o tempo de torrefação de 43 min foram padronizados como condições ideais. Assim, o óleo da condição otimizada apresentou rendimento de 54.47 %, conteúdo de compostos fenólicos (CFT) de 91.53 mg GAE/100 g; no óleo controle não foram observados a presença de compostos fenólicos analisado por HPLC-DAD, enquanto que na condição otimizada 7 compostos fenólicos foram identificados. O modelo de condições otimizadas mostrou uma boa correlação entre os valores previstos e experimentais. No geral, esses resultados demonstram a eficácia da torrefação na melhoria da quantidade dos compostos bioativos do óleo de babaçu.

Palavras-chave: babaçu, compostos voláteis, compostos bioativos, torrefação.

SOUZA, I. H. S. Optimization of roasting in the physical-chemical and phenolic composition, antioxidant capacity and volatile compounds of babassu oil (*Orbignya phalerata*). São Cristóvão: Program Postgraduate in Food Science and Technology, Federal University of Sergipe, 2020.

ABSTRACT

Babassu oil has its concentrations of bioactive compounds increased when the seeds are pre-treated by heat before the oil is extracted. The use of roasting can increase its commercial value, since bioactive compounds tend to pass into the oil according to the degree of roasting applied. The aim of the present study was to optimize the roasting of babassu seeds using the response surface methodology (MSR) and the Desirability function. A central rotational composite design (RCCD) was used to investigate the effects of two independent variables. Temperature (X_1) and roasting time (X_2) significantly affect response variables: yield (%), total phenolic content (TPC), number of phenolic compounds (NPC), ORAC, acidity and peroxide index. The quadratic model was adjusted for most responses. The roasting temperature of 222 °C and the roasting time of 43 min were standardized as ideal conditions. Thus, the oil in the optimized condition showed a yield of 54.47%, a content of phenolic compounds (TPC) of 91.53 mg GAE/100 g. However, in the control oil there was no presence of phenolic compounds analyzed by HPLC-DAD, whereas in the optimized conditions, 7 phenolic compounds were observed. The model of optimized conditions showed a good correlation between the predicted and experimental values. In general, these results demonstrate the effectiveness of roasting in improving the quantity of bioactive compounds in babassu oil.

Keywords: Babassu oil, Bioactive compounds, Antioxidant activity, Response surface methodology, Desirability function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtos da industrialização do babaçu.....	19
Figura 2 - Produção anual de sementes de babaçu	21
Figura 3 - Sementes de babaçu torradas nas condições do DCCR: E1 – Torrada à 131 °C/17 min; E2 – Torrada à 131 °C/53 min; E3 – Torrada à 229 °C/17 min; E4 – Torrada à 229 °C/53 min; E5 – Torrada à 110 °C/35 min; E6 – Torrada à 250 °C/35 min; E7 – Torrada à 180 °C/10 min; E8 – Torrada à 180 °C/60 min; E9 – Torrada à 180 °C/35 min; E10 - Torrada à 180 °C/35 min; E11 - Torrada à 180 °C/35 min; E12 - Torrada à 180 °C/35 min e EO – Torrada à 222 °C/43 min (Condição otimizada).....	43
Figura 4 - Amostras de óleo obtidas de diferentes ensaios do projeto composto rotacional central (DCCR): C (controle), E1 (Ensaio 1), E2 (Ensaio 2), E3 (Ensaio 3), E4 (Ensaio 4), E5 (Ensaio 5), E6 (Ensaio 6), E7 (Ensaio 7), E8 (Ensaio 8), E9 (Ensaio 9), E10 (Ensaio 10), E11 (Ensaio 11), E12 (Ensaio 12).....	45
Figura 5 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o rendimento de óleo de babaçu.....	47
Figura 6 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o rendimento de óleo de babaçu (A e B).	49
Figura 7 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o conteúdo de fenólicos totais de óleo de babaçu.	50
Figura 8 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o conteúdo de compostos fenólicos de óleo de babaçu.	51
Figura 9 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o número de compostos fenólicos que migraram da semente para o de óleo de babaçu.....	53
Figura 10 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o número de compostos que passaram da semente para o de óleo de babaçu.....	55
Figura 11 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre a captura do radical ABTS do óleo de babaçu.....	56
Figura 12 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre a captura do radical ORAC do óleo de babaçu.....	58
Figura 13 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre a captura do radical ORAC do óleo de babaçu.....	58

Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o índice de acidez do óleo de babaçu.....	60
Figura 15 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o índice de acidez do óleo de babaçu.....	60
Figura 16 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o índice de peróxido do óleo de babaçu.....	62
Figura 17 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o índice de peróxido do óleo de babaçu.....	62
Figura 18 - Função desirability global proposta por Derringer & Suich (1980), para as variáveis estudadas em função da temperatura e do tempo de torrefação das sementes de babaçu para obtenção de óleo e os valores preditivos para rendimento, conteúdo de compostos fenólicos, número de compostos fenólicos, captura do radical ORAC, índice de acidez e índice de peróxido.....	64
Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto aqueles oriundos da oxidação.	72
Figura 20 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância terpenos.	74
Figura 21 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância ésteres.	74
Figura 22 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância lactonas.....	75
Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância de voláteis oxidados.	75
Figura 24 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação (A e B).	77
Figura 25 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os terpenos (A e B).....	78
Figura 26 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os ésteres (A e B).	79

Figura 27 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos as lactonas (A e B).....	80
Figura 28 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os voláteis de oxidação (A e B).....	81
Figura 29 - Função desirability global proposta por Derringer & Suich (1980), para as variáveis estudadas em função da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de babaçu para obtenção dos voláteis e os valores preditivos para abundância da área total dos voláteis do cromatograma (exceto os oriundos da oxidação), abundância de terpenos, de ésteres, lactonas e voláteis da oxidação.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química e físico-química do óleo de babaçu.....	21
Tabela 2 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização da torrefação das sementes de babaçu.....	34
Tabela 3 - Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização da torrefação das sementes de babaçu.....	35
Tabela 4 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de babaçu.....	41
Tabela 5 - Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de babaçu.....	41
Tabela 6 - Delineamento central composto rotacional para rendimento (%), conteúdo de fenólicos totais (CFT), número de compostos fenólicos (NCF), ABTS, ORAC, VA (Valor de Acidez) e VP (Valor de Peróxido) do óleo prensado a frio de sementes de babaçu.....	46
Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) e ajuste do modelo para modelos de superfície de resposta de rendimento, CFT, NCF, ORAC, VA e VP.....	48
Tabela 8 - Teor (mg / 100 g) de compostos fenólicos identificados em sementes desengordurada (SD), óleo controle, sem tratamento térmico, (OC) e ensaios do DCCR.....	54
Tabela 9 - Dados experimentais da validação dos valores estimados em condições otimizadas de torrefação.....	65
Tabela 10 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME no número total de compostos (NTC) adsorvidos.....	65
Tabela 11 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na área total de compostos (AT) adsorvidos.....	65
Tabela 12 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na porcentagem da área total de ésteres (%ATE) adsorvidos.....	66
Tabela 13 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na porcentagem da área total de lactonas (%ATL) adsorvidos.....	66
Tabela 14 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração no número total de compostos (NTC) adsorvidos.....	66
Tabela 15 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na área total (AT) de compostos adsorvidos.....	66

Tabela 16 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na porcentagem de área total de ésteres (%ATE) de compostos adsorvidos.	67
Tabela 17 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na porcentagem de área total de lactonas (%ATL) de compostos adsorvidos.	67
Tabela 18 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa das fibras DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS e PDMS e descrição do aroma conforme consta na literatura.....	69
Tabela 19 - Efeito do tempo e exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos grupos e classes químicas de compostos voláteis de interesse.....	73
Tabela 20 - Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando aos efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de semente de babaçu, sobre a abundância total de cada grupo de voláteis estudados.....	76
Tabela 21 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.	84

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Babaçu	18
2.2 Mercado de babaçu	21
2.2 Torrefação	22
2.4 Compostos bioativos	25
2.4.1 Influência da torrefação de sementes nos compostos bioativos	25
2.5 Compostos voláteis	28
2.5.2 Influência da torrefação de sementes nos compostos voláteis	31
3 OBJETIVOS	33
3.1 Objetivo geral	33
3.1 Objetivos específicos	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Torrefação das sementes de babaçu	34
4.2 Extração do óleo	35
4.3 Compostos Fenólicos	36
4.3.1 Quantificação dos Fenólicos Totais (CFT)	36
4.3.2 Análise cromatográfica da fração fenólica - HPLC-DAD	36
4.4 Atividade Antioxidante	37
4.4.1 Capacidade antioxidante radical ABTS	37
4.4.2 Capacidade antioxidante radical ORAC	38
4.5 Parâmetros de qualidade	38
4.5.1 Índice de Acidez	38
4.5.2 Índice de Peróxido	39
4.6 Validação do modelo	39
4.8 Compostos voláteis	40
4.8.1 Identificação da fibra para melhor adsorção dos voláteis	40
4.8.2 Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis do óleo de babaçu	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Cor da semente e do óleo	43
5.2 Rendimento de óleo de babaçu	45
5.3 Conteúdo de Fenólicos Totais (CFT)	50
5.4 Identificação e quantificação de compostos fenólicos por HPLC-DAD	52

5.4 Capacidade antioxidante radical ABTS	56
5.5 Captura do radical oxigênio – ORAC.....	57
5.6 Valor de Acidez	59
5.7 Valor de Peróxido	61
5.8 Função <i>Desirability</i>.....	63
5.9 Validação experimental das condições otimizadas	64
5.10 Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de babaçu	65
5.10.1 Identificação da fibra ótima para isolamento de compostos voláteis do óleo de babaçu.....	65
5.10.2 Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis do óleo de babaçu	72
5.11 Compostos voláteis do óleo de sementes (<i>in natura</i>) de babaçu e do óleo de sementes de babaçu obtido nas condições otimizadas da torrefação	83
6 CONCLUSÃO.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

O babaçu (*Orbignya phalerata*), tipo de palmeira da família Aracaceae está difundido no Brasil nos biomas da Amazônia, da Mata Atlântica, do Cerrado e da Caatinga. No cerrado é encontrado principalmente no estado do Maranhão, na região conhecida como mata dos cocais (CARRAZA, SILVA & ÁVILA, 2012).

Na região nordeste, o babaçu garante a sobrevivência de comunidades tradicionais e de acordo com dados do IBGE (2018), a quantidade de sementes produzidas no ano corrente foi de aproximadamente 61 mil toneladas. Dessa forma, o extrativismo no Brasil tem grande importância, porque assegura a subsistência de várias famílias do interior do país, garantindo a movimentação da economia local com o abastecimento dos grandes centros.

Os frutos da palmeira de babaçu possuem características peculiares apresentando forma elipsoidal com peso variando de 90-280g. Esses frutos são constituídos de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e sementes da qual se extraem o óleo e o extrato aquoso de babaçu “leite de babaçu” (TEIXEIRA, 2008; SANTANA, 2013; VINHAL, LIMA e BARBOSA, 2014).

Estudos mencionam que o babaçu possui 64 usos catalogados e apesar dessa diversidade de utilização, o potencial do babaçu continua inexplorado devido à falta de escala e estrutura produtiva (SANTOS & MITJA, 2008; FERREIRA, FAZA e HYARIC, 2012). Embora o babaçu ofereça uma ampla gama de produtos e subprodutos, praticamente somente é produzido industrialmente o óleo (SANTANA, 2013).

O óleo de babaçu obtido de sementes torradas e não torradas não foram estudados em relação a qualidade de compostos bioativos, capacidade antioxidante e compostos voláteis. No entanto, devido às características sensoriais e aromáticas do óleo de babaçu, o mesmo é utilizado na culinária maranhense no preparo de alimentos que passarão por fritura, principalmente pescados, assim como em alimentos cozidos e saladas cruas.

Atualmente, muitos trabalhos com outras matérias primas têm sido realizados com o intuito de verificar alterações aromáticas que ocorrem durante o processo de torrefação, exemplos são os diversos trabalhos com café (KWAK, JI e JEONG, 2017; LEE, KIM e LEE, 2017; PRIFTIS *et al.*, 2018), cacau (DJIKENG *et al.*, 2018; FARAH *et al.*, 2012; MOUNJOUENPOU *et al.*, 2018), sementes de *Trichosanthes kirilowii*

(WU, XU e AKOH, 2014), óleo da semente de dendê (ZHANG *et al.*, 2016); semente de canola (GRACKA *et al.*, 2016).

O óleo de babaçu de sementes torradas é um produto local consumido principalmente por ser aromático e na literatura, não existem pesquisas relacionadas à identificação de compostos voláteis do mesmo. Assim, se faz necessário o estudo dos compostos bioativos, capacidade antioxidante e perfil volátil do óleo de babaçu de sementes *in natura* e de sementes torradas, os quais foram os objetivos deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Babaçu

A palmeira de babaçu é nativa das regiões norte e nordeste do Brasil e também na Colômbia. Geralmente sua altura chega a 20m, produzindo babaçus, portadores de sementes, fixados a cachos que em média são 4 por palmeira a cada estação com produção de 15-25 cocos por cacho (TEIXEIRA, 2008).

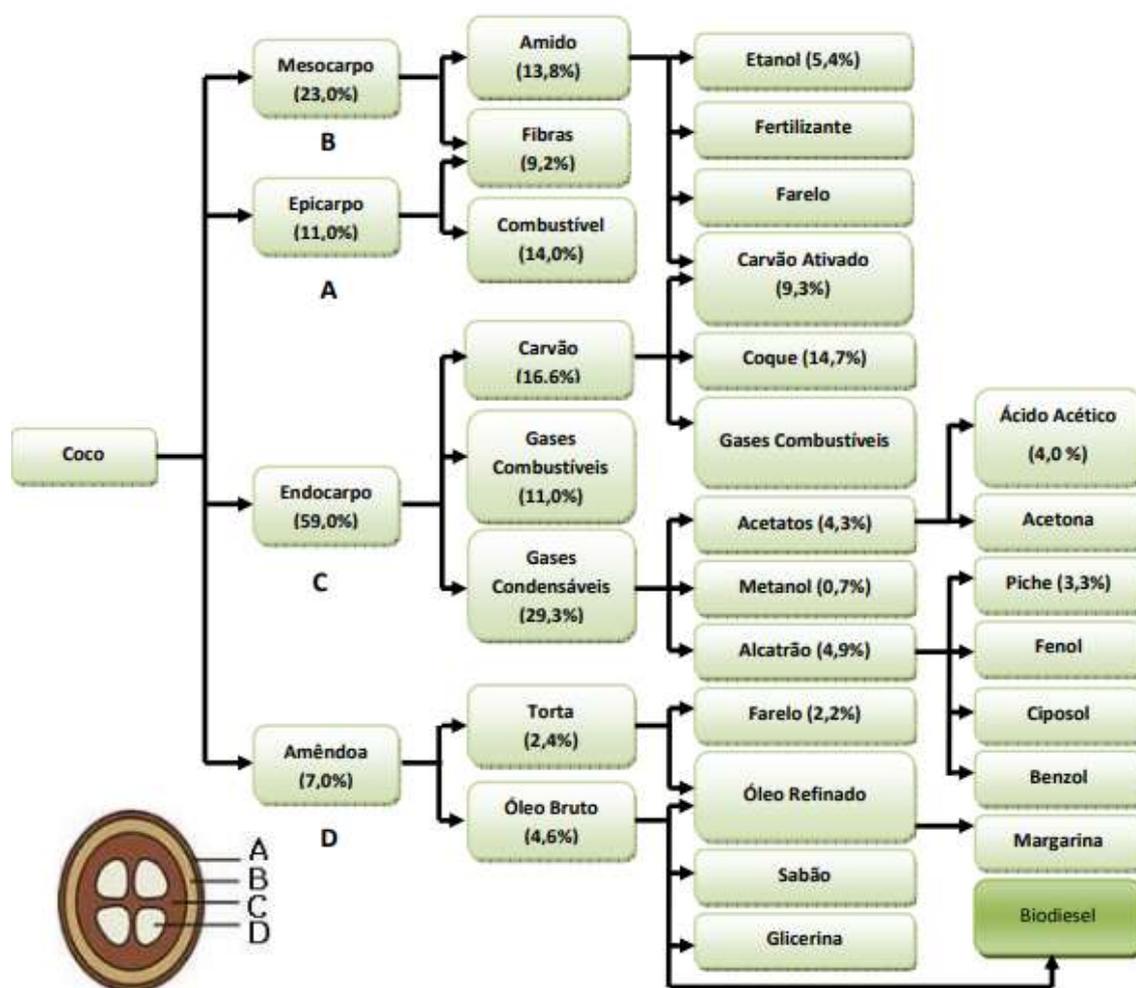
O babaçu (*Orbynia phalerata*) tipo de palmeira da família Arecaceae é bastante difundido no Brasil nos biomas da Amazônia, da Mata Atlântica, do Cerrado e da Caatinga. No cerrado é encontrado em babaçuais, centrado nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como mata dos cocais. (CARRAZA, SILVA e ÁVILA, 2012).

Os frutos da palmeira de coco babaçu possuem características peculiares apresentando forma elipsoidal com peso variando de 90-280g. Os frutos do babaçu são constituídos epicarpo, mesocarpo, endocarpo e sementes da qual se extraem o óleo e o leite de coco babaçu (TEIXEIRA, 2008; SANTANA, 2013; VINHAL, LIMA e BARBOSA, 2014).

Os pesos dos frutos variam de acordo com a localização, pois dependem dos fatores ambientais que interferem nas características físicas. Os percentuais de peso do fruto do babaçu obtidos na literatura de acordo com Teixeira (2008) foram de 11% epicarpo, 23% mesocarpo, 59% endocarpo e 7% sementes.

Estudos mencionam que o babaçu possui 64 usos catalogados conforme verificado na Figura 1, entretanto apenas uma dezena seria economicamente viável, apesar dessa quantidade de uso catalogada o potencial do babaçu continua inexplorado devido à falta de escala e estrutura produtiva (SANTOS e MITJA, 2008; FERREIRA, FAZA e HYARIC 2012). Embora o babaçu ofereça uma ampla gama de produtos e subprodutos, praticamente só são produzidos industrialmente o óleo e torta extraída das sementes (SANTANA, 2013).

Figura 1 - Produtos da industrialização do babaçu



FONTE: SANTOS, 2008.

A etapa de obtenção da semente de babaçu tem relevante importância para o prosseguimento das demais etapas. A obtenção da semente pode ocorrer de três modos, o primeiro da forma tradicional, as “chamadas quebradeiras de coco babaçu” utilizam um machado e com o auxílio de um porrete extraem as sementes, o segundo, de forma rudimentar, o babaçu é quebrado a golpes de pedra sobre uma superfície dura e também a obtenção das sementes pode ser de forma semimecanizado, este pouco usado (CARRAZA, SILVA e ÁVILA, 2012).

Dessa forma o extrativismo no Brasil tem grande importância porque assegura a subsistência de várias famílias do interior do país, garantindo a movimentação da economia local com o abastecimento dos grandes centros. Na região nordeste o babaçu garante a sobrevivência de comunidades tradicionais. De acordo com IBGE (2016) a

quantidade de sementes produzidas foi de mais de 61 mil toneladas de sementes, comparado ao ano de 2015 a produção de sementes de babaçu teve uma redução de 21,2%.

A semente de babaçu apresenta teores de umidade 6,14%; proteínas 12,91%; lipídeos 54,68%; cinzas 1,47% e carboidratos totais 24,80% (SANTANA, 2013).

Segundo a RDC n°270 de 22/09/2005 da ANVISA, os óleos são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. Os produtos devem ser obtidos, processados, embalados, armazenados, transportados e conservados em condições que não produzam, desenvolvam e ou agreguem substâncias físicas, químicas ou biológicas que coloquem em risco a saúde do consumidor. Deve ser obedecida a legislação vigente de Boas Práticas de Fabricação (BRASIL, 2005).

No estado do Maranhão existem duas formas de se extrair óleo da semente do babaçu. Localmente para obtenção do óleo de babaçu as sementes devem ser trituradas para facilitar o cozimento e a prensagem, o cozimento tende a amolecer as amêndoas trituradas para permitir a liberação do óleo com mais facilidade, em seguida é feita a prensagem onde ocorre separação do óleo e da torta, o óleo então deve ser decantado, o óleo decantado é filtrado para que ocorra o refinamento. Para o óleo tradicional de babaçu que ocorre de forma artesanal, primeiramente as amêndoas devem ser torradas, após a torrefação as amêndoas são trituradas e então cozidas para tornar o óleo mais leve separando-o da borra. Esse material é então recolhido passando por uma nova etapa de fervura na qual ocorre evaporação de toda água presente no óleo (CARRAZA, SILVA e ÁVILA, 2012).

Na literatura se encontra a composição química do óleo de babaçu e as propriedades físico-químicas do óleo de babaçu conforme apresentado na Tabela 1, entretanto para o óleo de sementes torradas não existem dados dessa caracterização.

Tabela 1 - Caracterização química e físico-química do óleo de babaçu

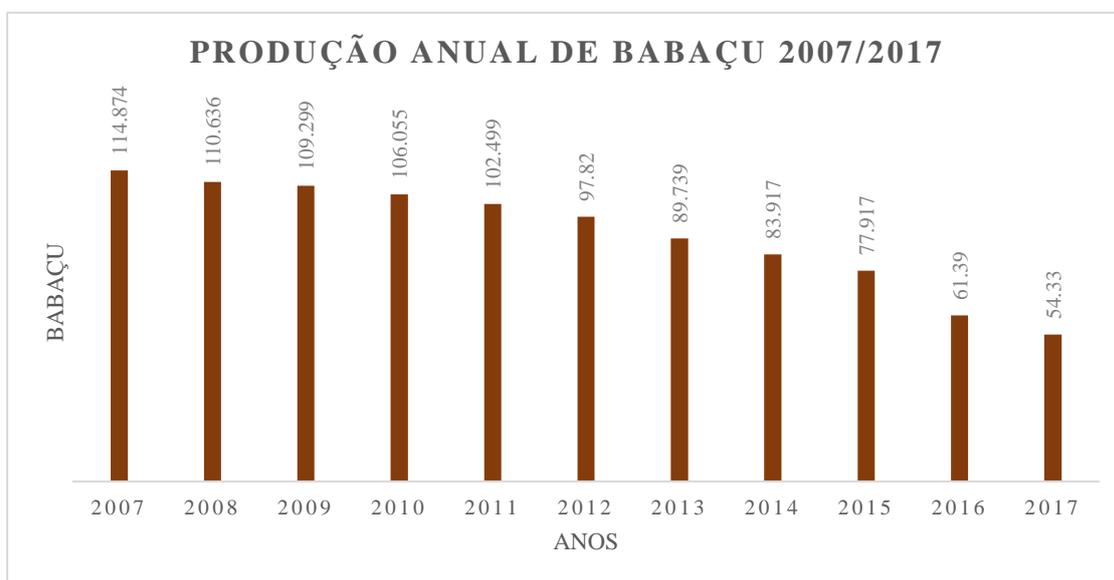
Ácidos graxos e propriedades físico-químicas do óleo de babaçu	
Componente	Teor (%)
Ácido caprílico	6,8
Ácido cáprico	6,3
Ácido láurico	41
Ácido mirístico	16,2
Ácido palmítico	9,4
Ácido esteárico	3,4
Ácido oléico	14,2
Ácido linoléico	2,5

FONTE: CARRAZA, LIMA E ÁVILA, 2012

2.2 Mercado de babaçu

A produção nacional de sementes de babaçu entre os anos de 2007 a 2017 estão reportados na Figura 2. O principal produtor é o Estado do Maranhão que, na temporada 2017, concentrou mais 90% do volume nacional. Os principais municípios produtores de sementes de babaçu são Pedreiras, Vargem Grande, Poção de Pedras, Bacabal, São Luiz Gonzaga do Maranhão, Lago da Pedra, Bom Lugar, Paulo Ramos, Codó e Lago dos Rodrigues.

Figura 2 - Produção anual de sementes de babaçu



Fonte: IBGE, 2018

Nos últimos anos a produção de sementes de babaçu vem decaindo. A produção total de sementes de babaçu no ano de 2017 foi de aproximadamente 54.330 ton o que representou queda (-52,71%), quando comparada à de 2007. Essa queda de produção

pode ser por falta de políticas públicas que viabilizem economicamente a comercialização do produto, fazendo com que os produtores deixem de coletar babaçu para produção de óleo (IBGE, 2018). Outros fatores podem contribuir para essa oscilação da produção de sementes de babaçu, são a demanda industrial, o preço e, principalmente, a dificuldade de obtenção das sementes. Assim o presente estudo busca apresentar resultados que mostrem os benefícios do babaçu e com isso melhorar a comercialização do produto para geração de emprego e renda.

2.2 Torrefação

Torrefação é um processo de aquecimento a seco que é dividido em três fases, na primeira chamada de fase de secagem a temperatura vai até 100°C, na segunda tem-se uma fase que atinge 170 a 220°C do qual resulta a maioria dos componentes de aroma e finalmente a fase de resfriamento (POISSON *et al.*, 2017).

Tradicionalmente a torrefação é aplicada em sementes de condimentos para extração de óleo e durante esse processo são desenvolvidos aroma e sabores agradáveis, os quais são transferidos ao óleo depois da extração. Dessa forma o processo de torrefação é o passo fundamental para produção de óleo de condimento, ocasionando modificações na cor, sabor, na composição e na qualidade do óleo que são influenciadas pelas condições do processo (LEE *et al.*, 2004). No entanto, caso não seja um processo controlado resultará em mudanças adversas, podendo gerar compostos neurotóxicos como a acrilamida (MAZAHARI *et al.*, 2019).

A torrefação tem extrema relevância na formação de aroma e sabor no produto final. Nas sementes pode provocar a formação de compostos voláteis durante a reação de Maillard, como as pirazinas responsáveis pelo sabor agradável da torrefação. (NASCIMENTO, 2006).

Petisca *et al.*, (2013) ao analisarem o efeito da torrefação nos compostos voláteis de café verificaram que determinadas classes de compostos como pirazinas foram maiores em determinadas amostras que em outras, podendo ser devido a degradação de certos compostos voláteis e formação de outros.

Atualmente muitos trabalhos têm sido realizados com o intuito de verificar alterações aromáticas que ocorrem em determinadas matérias-primas quando passam por determinadas condições de torrefação, exemplos são os diversos trabalhos com café (KWAK, JI e JEONG, 2017; LEE, KIM e LEE, 2017; PRIFTIS *et al.*, 2018), cacau (DIKENG *et al.*, 2018; FARAH *et al.*, 2012; MOUNJOUENPOU *et al.*, 2018),

sementes de *Trichosanthes kirilowii* (WU, XU e AKOH, 2014), óleo da semente de dendê (ZHANG *et al.*, 2016); semente de canola (GRACKA *et al.*, 2016).

O uso da técnica de torrefação, quando não aplicada adequadamente, pode ocasionar problemas adversos nos alimentos. Taylor e Brien, (1989) verificaram que o escurecimento não enzimático, associado a torrefação, diminuíram os níveis de aminoácidos essenciais, reduzindo de atividade antioxidante dos alimentos. Jogihalli, Singh e Sharanagat (2017) ao estudarem o efeito da torrefação utilizando micro-ondas em grão-de-bico concluíram que o aumento do tempo e da potência diminui o teor de flavonoides total do alimento em análise.

O óleo de gérmen de trigo possui o maior teor de tocoferol de todos os óleos vegetais com 2500 mg/kg, tendo grande importância na prevenção de doenças. Wu, Xu e Akoh (2014) ao realizarem estudo sobre o efeito da torrefação nas propriedades físico-químicas, capacidade antioxidante e estabilidade oxidativa do óleo de germe de trigo, inferiram que o teor de tocoferol diminui significativamente nas sementes torradas comparado às sementes cruas, devido à degradação térmica a altas temperaturas.

Embora a tentativa e erro seja o principal método para resolver problemas, sendo considerado a forma mais básica de aprendizado, a busca por novas formas de desenvolvimento de projetos experimentais planejados tem tido grande relevância, pois identifica os máximos e os mínimos de resposta obtida em um tratamento da amostra (THOMKE, VON-HIPPEL, e FRANKE, 1998). O planejamento estatístico de experimentos reduz tempo e custo, mas também identifica a solução correta (PATIENCE & BÉRARD, 2018). A otimização encontrou diversas aplicações em vários processos amplamente utilizados na indústria alimentícia e tem sido amplamente aplicada (FAKAYODE e AJAV, 2016)

Vitali Čepo *et al.*, (2014) ao estudarem a otimização das condições de torrefação como uma abordagem útil para aumentar a atividade antioxidante da alfarroba em pó, submeteram as sementes a temperaturas de 130°C, 150°C e 165°C combinando tempos de 5, 10, 15, 30 e 45 min e verificaram que a atividade antioxidante é extremamente afetada pela etapa de torrefação e a melhor condição do tratamento, ou seja, que apresentou a maior capacidade antioxidante foi a 130°C/30 min.

Youn e Chung, (2012) ao pesquisarem a otimização da temperatura e tempo de torrefação para a preparação de bebida de milho tipo café usando a metodologia de superfície de resposta, condicionaram as amostras de milhos às temperaturas de 160, 180, 200, 220 e 240°C por 10, 20, 30, 40 e 50 min e concluíram com base na superfície

de resposta que a melhor condição do tratamento da amostra foi a 207°C por 24 min de torrefação das sementes de milho.

Fakayode e Ajav, (2016) realizaram experimentos sobre a otimização de processos de expressão de óleos mecânicos a partir de sementes de Moringa (*Moringa oleifera*) e as amostras de moringa tinham 8, 9, 10, 11 e 12% de umidade e variaram-se a temperatura de torrefação utilizando 50, 60, 70, 80 e 90°C por 15, 20, 25, 30 e 35 min. Sendo que a pressão de extração do óleo foi de 5, 10, 15, 20 e 25 MPa. Através dos dados concluíram que o melhor rendimento em óleo se deu a um teor de umidade de 11%, aquecido a 80°C por 30 min a uma pressão de 20 MPa.

Bolek e Ozdemir, (2017) ao estudarem a otimização das condições de torrefação de *Pistacia terebinthus* em torrefação de leito fluidizado, torrados a 180°C, 200°C e 220°C por 5, 20 e 35 min onde utilizaram um planejamento fatorial completo usando um fator de três níveis (3²), analisando seus resultados através da metodologia da superfície de resposta verificou que a melhor condição de umidade, densidade e impressão global foi a 205°C por 15 min.

Wu, Xu e Akoh, (2014) ao estudarem o efeito da torrefação sobre os constituintes voláteis das sementes de *Trichosanthes kirilowii* otimizaram o processo e fizeram testes preliminares submetendo as sementes a diferentes condições de torrefação utilizando temperaturas que variaram de 160, 180, 200, 220°C por 10, 20 e 30 min e escolheram através de julgadores treinados a amostra submetida a 180°C/20 min como sendo o que apresentava o aroma mais agradável.

Rabadán *et al.*, (2017) pesquisaram a otimização da extração de óleo de pistache em relação aos parâmetros de processamento de prensas de parafuso e hidráulicas, utilizando temperaturas 50, 100 e 150°C por 30, 60 e 120 min e concluíram através da análise sensorial que a melhor amostra foi obtida a 100°C/30 min. Assim sendo, a otimização da torrefação da semente para obtenção do óleo de babaçu torna-se uma importante ferramenta para aumentar a qualidade do produto final, como também essencial para levar a técnica de processamento a níveis industrializados.

Conforme observado para cada matéria prima observada foram obtidas condições de torrefação diferentes e como para o babaçu existe falta de informações sobre a melhor condição de torrefação, o presente trabalho buscou preencher essa lacuna existente.

2.4 Compostos bioativos

Os compostos bioativos são abundantemente encontrados em frutas, vegetais, cereais, leguminosas e outras fontes (LI, BAO e CHEN, 2018).

Muitos desses compostos bioativos são antioxidantes naturais e apresentam inúmeros benefícios à saúde, atividades de prevenção e tratamento de infecções do trato urinário, doenças cardiovasculares, metabólicas e degenerativas e diversas formas de cânceres (AKOLADE, OLOYEDE e ONYENEKWE, 2017; CROFT *et al.*, 2017). No entanto, os compostos bioativos são quimicamente instáveis e dessa forma podem perder sua atividade de proteção muito rápido, são particularmente suscetíveis à degradação oxidativa principalmente quando os mesmos forem expostos ao oxigênio, luz, umidade e calor (ARIYARATHNA e NEDRA-KARUNARATNE, 2015; HU *et al.*, 2018).

2.4.1 Influência da torrefação de sementes nos compostos bioativos

Os compostos fenólicos funcionam como compostos bioativos e são importantes determinantes de cor e sabor dos alimentos. Além do mais eles exibem a capacidade de eliminação de radicais livres e a capacidade de interagir com proteínas. Os compostos fenólicos são compostos polihidroxilados, constituindo um dos mais extensos grupos químicos presente no reino vegetal. Sua diversidade estrutural varia de simples a complexa (SINGH *et al.*, 2017).

Os compostos fenólicos de alto peso molecular com estrutura complexa são frequentemente referidos como polifenóis e exibem funções biologicamente significativas tais como proteção ao estresse oxidativo e doenças degenerativas (SINGH *et al.*, 2017).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários presentes em todas as plantas superiores e são sintetizados principalmente pelas vias do ácido chiquímico, pentose fosfato e fenilpropanóide (BALASUNDRAM, SUNDRAM e SAMMAN, 2006). Os compostos fenólicos dividem-se em subgrupos de ácidos fenólicos, flavonoides, taninos e estilbenos, com base no número de grupos hidroxilos fenólicos ligados e elementos estruturais que ligam os anéis de benzeno (SINGH *et al.*, 2016).

Alguns autores em seus achados observaram que aplicando a etapa de torrefação em sementes de diversas espécies teve aumento de compostos bioativos no

produto final e justificam por exemplo que uma das principais reações que contribuem para tal efeito é a reação de Maillard.

Juhaimi, *et al.*, (2018) ao estudarem o efeito da torrefação de micro-ondas em compostos bioativos, atividade antioxidante e composição de ácido graxo de sementes e óleo de damasco, verificaram aumento progressivo dos compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas até 540W, mas diminuíram a 720W. Eles ainda sugeriram que a diminuição na capacidade antioxidante pode ter sido devido ao dano pelo calor nos compostos fenólicos. A antocianina suportou mais esse processo, isso porque ela é mais resistente a influência do calor.

Khan e Saini, (2016) ao avaliarem o efeito da torrefação nas propriedades físico-químicas, funcionais e antioxidantes da farinha de ponta de flecha (*Sagittaria sagittifolia* L.) observaram que o processo de torrefação aumentou significativamente o teor de fenólicos totais passando de 0,22 a 2,42 mg de equivalente de ácido gálico. E inferiram que o aumento pode ser devido a formação de fenólicos induzidos e extraídos pelo calor, além do processamento térmico também liberar mais ácido fenólicos ligados devido à quebra de constituintes celulares, mas também a torrefação induziu a reação de Maillard com a resultante produção de muitos compostos que possuem atividade antioxidante.

Belviso *et al.*, (2013) pesquisaram a composição fenólica, capacidade antioxidante e compostos voláteis de frutos de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) afetados pelo processo tradicional de torrefação e concluíram que o aumento dos fenólicos totais, flavonoides totais, taninos totais e capacidade antioxidante foi observado após a torrefação, e isso foi provavelmente porque uma maior extração de compostos fenólicos ocorre com o aumento da temperatura e que a *formação* de produtos durante a reação de Maillard podem reagir com o reagente Folin-Ciocalteu e radicais DPPH e ABTS dessa forma aumentando os compostos bioativos.

Bagheri *et al.*, (2016) em seus estudos sobre novo método híbrido de ar quente infravermelho para torrar grãos de amendoim observaram que o efeito combinado da temperatura do ar de torrefação, da potência utilizada e do tempo no teor de compostos bioativos foi significativo ($p < 0.05$) sendo constatado aumento de 0.38 a 1.17 mg de equivalente de ácido gálico e com esses dados foi sugerido que o aumento pode ter sido devido ao formação de produtos da reação de Maillard durante a torrefação. Esses produtos da reação de Maillard com estrutura do tipo fenólica e derivados como

componentes pirróis e furanos podem contribuir para o aumento dos compostos fenólicos totais das amostras torradas.

Lemos *et al.*, (2012) abordaram em sua pesquisa o efeito da torrefação nos compostos fenólicos e o potencial antioxidante das nozes de baru [*Dipteryx alata* Vog.] e notaram que o baru torrado com casca apresentaram valor significativamente maior de compostos fenólicos totais que o torrado sem casca. Eles ainda afirmaram que o tratamento térmico aplicado a alimentos de origem vegetal por aquecimento ou torrefação causa a evaporação da água intracelular desencadeando assim reações químicas que podem alterar a estrutura lignocelulósica e promover dessa forma a desnaturação das proteínas, o que pode resultar em maior disponibilidade de compostos fenólicos e concluem, portanto, que um tratamento térmico pode afetar tanto as características nutricionais quanto as bioativas dos alimentos.

Lin *et al.*, (2016) em seus estudos sobre os efeitos da temperatura e duração da torrefação na composição de ácidos graxos, composição fenólica, grau de reação de Maillard e atributo antioxidante de amêndoa (*Prunus dulcis*) verificaram que em relação a composição fenólica houve aumento de 1.74 para 19.21 mg equivalente de ácido gálico a 200°C/20 min. E em suas arguições sugeriram que muitos ácidos fenólicos com notável capacidade antioxidante como ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido vanílico, ácido t-lérrico, são compostos ligados a parede celular e o aumento das atividades antioxidantes podem ser atribuído à liberação de alguns compostos fenólicos antioxidantes ligados que atuam como sequestrantes de radicais livres da matriz celular e aumentam a capacidade de extração fenólica na torrefação. Reportaram também que o tratamento de torrefação pode alterar a textura, o que leva a uma digestão mais fácil do corpo para as amêndoas torradas e isso aumenta a digestibilidade e com isso a disponibilidade de nutrientes para o corpo humano.

Sonmezdag, Kelebek e Selli, (2019) ao avaliarem o efeito de métodos de descascamento e tratamento de torrefação sobre compostos fenólicos e propriedades físico-químicas de pistache das cultivares 'Ohadi' e 'Uzun' (*Pistacia vera* L.) notaram aumento do teor de fenóis e capacidade antioxidante com o tratamento da torrefação. Os pesquisadores sugeriram novamente como outros autores que durante o tratamento térmico a composição fenólica aumentou devido a formação de compostos intermédios da reação de Maillard.

Apesar de muitas investigações científicas relatarem o aumento da composição de compostos bioativos, foi encontrado pesquisa que apresentou dados contrários, ou

seja, foram observadas diminuição de compostos bioativos quando se utilizou condições semelhantes de torrefação de sementes.

Zou *et al.*, (2018) investigaram o efeito da torrefação nas propriedades físico-químicas, capacidade antioxidante e estabilidade oxidativa do óleo de germe de trigo, concluindo que o óleo de germe de trigo torrado apresentou diminuição de tocoferóis em termos de isômeros individuais e tocoferóis totais partindo de 3310 mg/kg de tocoferol em amostra crua para 3017 mg/kg torrado a 180°C/20 min. Sugeriram que a diminuição do tocoferol pode ser o resultado da degradação térmica a altas temperaturas.

2.5 Compostos voláteis

Os compostos voláteis são produzidos a partir de vários compostos formados no período de desenvolvimento da planta, incluindo açúcar, aminoácidos, lipídeos, carotenoides entre outros compostos (LEE *et al.*, 2017).

Cada alimento possui um aroma que o distingue de diversos outros alimentos e essa formação do aroma é resultado de dezenas ou centenas de compostos voláteis, presentes no meio em níveis traços e mesmo presente em baixas concentrações, esses voláteis exercem influência sobre o aroma característico do alimento (GARRUTI, 2001).

Dessa forma é interessante notar que os compostos aromáticos são formados através do metabolismo de compostos lipídicos, aminoácidos e carboidratos que podem estar presentes naturalmente nos vegetais e podem gerar compostos cetônicos, aldeídicos, ácidos orgânicos, álcoois, lactonas e ésteres quando originados de lipídeos ou álcoois metílicos ramificados. Também podem ser originados através de escurecimento não enzimático, como por exemplo as pirazinas, maltol e isomaltol (METHA *et al.*, 2017).

A microextração em fase sólida baseia-se na partição do analito entre a fase de extração imobilizada em uma fibra de sílica fundida ou revestimento interno e a matriz (ar, água, etc.). Depois de atingido o equilíbrio ou um tempo bem definido, os compostos absorvidos são desorvidos termicamente expondo a fibra no injetor de um GC ou redissolvidos num solvente orgânico para posterior análise por HPLC, GC ou CE (DUAN *et al.*, 2011).

O SPME é uma técnica avançada de pré-tratamento de amostras que integra amostragem, extração, concentração e introdução de amostras em um único passo livre de solvente. As principais vantagens do SPME são sua fácil miniaturização, automação de dispositivos e sua conveniência no acoplamento com instrumentos cromatográficos. A facilitação de métodos analíticos de alta qualidade baseados na técnica de SPME requer otimização dos parâmetros que afetam a eficiência da extração, como química de extração, modo de extração, método de agitação, modificação de amostra (pH, força iônica, teor de solvente orgânico), temperatura da amostra, tempo de extração e condições de desorção (DUAN *et al.*, 2011). Dentro desses parâmetros, o revestimento de fibra é um dos fatores mais críticos que influenciam o desempenho dos métodos SPME. No passado, foram propostas tecnologias de ponta para a fabricação do revestimento/fibra/ dispositivo ideal SPME para análise de alimentos, como revestimento sol-gel (KABIR, FURTON e MALIK, 2013), revestimento polipirrol/sol-gel (SARAJI, JAFARI e SHERAFATMAND, 2015), líquidos iônicos (YU, HO e ANDERSON, 2013), etc. A adequação do revestimento de fibra para um analito específico de interesse é determinada pela polaridade do revestimento e sua seletividade em relação aos analitos de interesse em contraste com outra matriz componente.

Recentemente, os novos materiais de revestimento SPME foram resumidos por (XU *et al.*, 2013), pois entre todos os materiais de revestimento, o PDMS, como um revestimento líquido com uma superfície lisa e homogênea, sofre menos com o efeito de incrustação irreversível causado pelos componentes da matriz do que o sólido revestimentos (BELTRAN, LÓPEZ e HERNÁNDEZ, 2000). Isso torna o revestimento PDMS a opção mais robusta para análise direta da amostra de alimentos.

No entanto, sua sensibilidade em relação aos analitos de interesse era um problema crítico. Isso motivou a modificação dos revestimentos comerciais de fibra SPME existentes com uma camada fina de PDMS para criar um novo tipo de revestimento de fibra SPME, alcançando compatibilidade com a matriz, mantendo a sensibilidade do revestimento original em relação aos analitos de interesse (RISTICEVIC, DEELL e PAWLISZYN, 2012). O revestimento de fibra modificada SPME, como PDMS/DVB, DVB/CAR/ PDMS, PDMS/DVB/PDMS, demonstrou possuir eficiência de extração e longevidade quando diretamente submetido a uma matriz complexa (RISTICEVIC, DEELL e PAWLISZYN, 2012). Portanto, estes revestimentos modificados com PDMS foram as ferramentas favoritas para o SPME na análise de alimentos.

A quantidade extraída pelo SPME é proporcional à concentração livre dos analitos nas amostras devido à natureza de equilíbrio da técnica SPME (RISTICEVIC, DEELL e PAWLISZYN, 2012). Este princípio frequentemente causa equívocos em relação às capacidades de quantificação do SPME, especialmente quando se trata de matrizes complexas, em que a recuperação absoluta dos analitos pode estar dentro de uma pequena porcentagem da quantidade total. Nesta ocasião, a escolha de uma técnica de extração adequada é vital para a obtenção de uma quantificação precisa. A abordagem de extração mais comumente empregada na análise de alimentos, onde matrizes complexas estão presentes, é a correspondência de matriz com a amostra desconhecida.

A determinação de compostos que influenciam o aroma é uma importante tarefa, desde que estejam relacionados à qualidade dos alimentos. Muitas formas de determinação do conteúdo volátil dessas matrizes foram aplicadas para prévio isolamento desses compostos e identificação dos mesmos através de análises químicas. Existem diversas técnicas para extração de compostos voláteis em alimentos sendo a Solid Phase Micro Extraction (SPME) uma das mais usadas (METHA, et al., 2017).

Esse procedimento de extração de compostos voláteis nada mais é do que o isolamento desses compostos para posterior análise em cromatógrafo a gás. É uma etapa crítica, pois deve-se eliminar alguns interferentes que podem prejudicar a leitura e ajustar a concentração acima do limite detectável (FREDES et al., 2016). Sendo assim a técnica SPME seria uma alternativa usada contra esses interferentes prejudiciais à leitura em cromatografia gasosa. A técnica SPME envolve exposição de uma fibra, a qual pode ser polar, como por exemplo a fibra revestida por poliacrilato (PA), ou apolar, revestida por polidimetilsiloxano (PDMS), em um frasco de *headspace*, no qual se encontra a amostra em constante agitação e em uma temperatura ideal para que seus compostos sejam volatilizados e adsorvidos pela fibra.

Esta fibra então é exposta no injetor do cromatógrafo a gás, onde os compostos voláteis adsorvidos serão volatilizados e levados à coluna pela fase móvel. O SPME está limitado ao pouco número de fases estacionárias comercialmente disponíveis como fibras revestidas, fibras de baixo revestimento (LOPEZ et al., 2006).

O uso de diferentes fibras permite a identificação da melhor fase adsorvedora de compostos voláteis, assim a utilização de diferentes fibras permite preencher a lacuna existente para compostos voláteis de óleo de babaçu.

2.5.2 Influência da torrefação de sementes nos compostos voláteis

Wu, Xu e Akoh, (2014) ao estudarem o efeito da torrefação sobre os constituintes voláteis das sementes de *Trichosanthes kirilowii* através da técnica de extração HS-SPME com posterior injeção no GC-MS, verificaram que a presença de 40 compostos nas sementes cruas dos quais 44,31%, 34,41% e 13,76% correspondiam a aldeídos, hidrocarbonetos incluindo terpenos e álcoois, respectivamente. Os seis compostos mais abundantes, representando aproximadamente 63% da quantidade total de compostos voláteis nas sementes cruas, foram pentanal (19,84%), (+) - calareno (16,59%), (Z)-2-heptalal (7,72%), estireno(6,58%), 2-pentanol (6,39%) e α -muuroloeno (5,93%). Já nas sementes torradas foram identificados 40 compostos voláteis e as classes químicas predominantes foram álcoois (30,35%) e aldeídos (26,68%). Os seis compostos mais abundantes, representando quase 50% da quantidade total de compostos voláteis nas sementes torradas, foram 2-butanol (11,67%), etanol (10,58%), 3-metilbutanal (7,60%), 2-isopropil-5 -metil-9-metileno-biciclo [4.4.0] dec-1-eno (7,35%), (E, E) -2,4-nonadienal (5,50%) e 2,3-butanodiol (5,18%).

Zou *et al.*, (2018) ao avaliarem o efeito da torrefação nas propriedades físico-químicas, capacidade antioxidante e estabilidade oxidativa do óleo de germe de trigo verificou a presença de 18 compostos voláteis no óleo de germe sem torrefação sendo o éster ácido butílico 2-propenoico o mais abundante (53.4%), seguido por estireno (12,9%), 1,3-dimetil-benzeno (10,5%), ácido hexanóico (6,65%) e limoneno (2,14%). Mas quando o germe de trigo foi torrado a 180°C/20 min, este número aumentou para 38 compostos voláteis que foram identificados e os principais grupos presentes foram pirazinas (9,73%), pirroles (8,50%), furanos (25,6%) e piranos (4,09%).

Belviso *et al.*, (2013) ao estudarem a composição fenólica, capacidade antioxidante e composição volátil de do fruto do licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) afetado pelo processo de torrefação tradicional detectaram através de HS-SPME-GC-MS a presença de 59 compostos no total sendo 34 em amostra crua e 55 em torrada. Em sementes cruas os ácidos carboxílicos livres foram os compostos voláteis mais abundantes representando aproximadamente 80% do total. Sendo o ácido octanóico o mais importante (44,28%), seguido do ácido hexanóico (19,28%) e do ácido acético (13,12%) e o segundo grupo mais importante foi o grupo do álcool correspondendo a 9.29% onde o mais importante desse grupo foi 2-heptanol. No torrado o grupo de compostos alcoólicos aumentou para 22,73% sendo os principais 1-octanol e

2-furanmethanol. Além de aumentarem também aldeídos (19,56%) e cetonas (15,93%) com os principais contribuintes dos voláteis especialmente 3-methylbutanal (9%), 2-methylbutanal (5,16%) e 2-heptanone (5,46%).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Otimizar o processo de torrefação da semente de babaçu para obtenção de óleo de melhor qualidade inclusive nos compostos bioativos.

3.1 Objetivos específicos

- Otimizar o processo de torrefação das sementes de babaçus por meio do delineamento central composto rotacional (DCCR);
- Obter o óleo por prensagem a frio;
- Caracterizar o óleo quanto ao índice de acidez e índice de peróxido;
- Determinar por meio de cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS), a composição volátil do óleo de babaçu;
- Quantificar, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), os compostos fenólicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Torrefação das sementes de babaçu

As sementes de babaçu foram compradas no estágio de maturação comercial, obtidas no comércio local da cidade de Caxias - MA (latitude 4 ° 51'32 "Sul e longitude 43 ° 21'22" Oeste), foram torradas em forno (modelo MA 385) para simular o processamento de o produtor artesanal. Duas variáveis (temperatura e tempo) foram escolhidas para a metodologia de resposta à superfície (MSR) no delineamento central composto rotacional (DCCR) para avaliar a torrefação de sementes de babaçu. As duas variáveis significativas estudadas em cinco níveis codificados (-1,4142, -1, 0, +1, +1,4142) são mostradas na Tabela 2. O DCCR resultou em um total de 12 testes experimentais, incluindo 4 de planejamento fatorial, 4 pontos axiais e 4 repetições de ponto central (Tabela 3). Os resultados do DCCR foram expressos pelo seguinte polinômio de segunda ordem, usando uma técnica de regressão múltipla, de acordo com a seguinte equação 1:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

onde: Y é a resposta prevista, β_0 é o termo de interceptação, β_i são os coeficientes lineares, β_{ii} são os coeficientes quadráticos, β_{ij} são os coeficientes de interação e X_i e X_j são as variáveis independentes codificadas.

Tabela 2 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização da torrefação das sementes de babaçu

Fatores	Unidade	Níveis das variáveis codificadas				
		-1.4142	-1	0	+1	+1.4142
Temperatura	°C	110	131	180	229	250
Tempo	Min	10	17	35	53	60

Tabela 3 - Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização da torrefação das sementes de babaçu

Ensaio	Temperatura de torrefação (codificado)	Tempo de torrefação (codificado)	Temperatura de torrefação (°C)	Tempo de torrefação (min)
1	-1	-1	131	17
2	-1	1	131	53
3	1	-1	229	17
4	1	1	229	53
5	-1,4142	0	110	35
6	1,4142	0	250	35
7	0	-1,4142	180	10
8	0	1,4142	180	60
9	0	0	180	35
10	0	0	180	35
11	0	0	180	35
12	0	0	180	35

A otimização das variáveis independentes foi realizada utilizando a função Desirability, disponível no software STATISTICA for Windows, versão 12.0 da STATSOFT.

Como variáveis dependentes foram utilizadas as múltiplas repostas do rendimento de óleo, conteúdo de compostos fenólicos, número de compostos que migraram para o óleo, ABTS, ORAC, índice de acidez e peróxido de hidrogênio, sendo definida como condição ótima a que aumentasse o rendimento de óleo, conteúdo de compostos fenólicos, números de compostos migraram da semente para óleo, ORAC e que diminuísse o índice de acidez e peróxido de hidrogênio.

4.2 Extração do óleo

O óleo foi obtido de cada ensaio por prensagem a frio, pressionando cerca de 80 g de sementes de babaçu de cada ensaio do projeto experimental de torrefação, no qual 50 toneladas de pressão foram aplicadas por 30 min em prensa hidráulica (modelo 60T, SIWA, Brasil). O óleo foi coletado em um frasco âmbar previamente tarado e

posteriormente quantificado. As amostras de óleo de babaçu foram mantidas a -20 °C para análises posteriores. O rendimento da extração de óleo foi definido como um grama por cem gramas de semente de babaçu (g/100 g de semente de babaçu).

4.3 Compostos Fenólicos

A extração da fração fenólica foi baseada na metodologia descrita por Bouarroudj et al., (2016) com modificações. Dissolveram-se dois gramas de resíduo desinfetado, bem como dois gramas de óleo de cada tratamento experimental em 2 mL de MeOH/H₂O (80/20, v/v). A mistura foi incubada em agitador (modelo SL 222) a 26 °C/3800 rpm/15 min e depois centrifugada nas mesmas condições de incubação. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 20 mL. O procedimento de extração foi repetido três vezes e o volume foi concluído para 20 mL com MeOH/H₂O (80/20, v/v).

4.3.1 Quantificação dos Fenólicos Totais (CFT)

A quantidade de fenólicos totais foi determinada pelo método de Folin-Ciocalteu modificado (FAVATI et al., 1994) onde, em um balão volumétrico de 5 mL, foi adicionado um volume de 0,125 mL de reagente fenólico de Folin-Ciocalteu a 0,5 mL de extrato fenólico. Após 3 minutos, 1 mL de solução de carbonato de sódio (10%) foi adicionado e o volume foi ajustado com água destilada para 5 mL. Após 90 min de incubação no escuro, a absorvância foi lida a 765 nm. O conteúdo fenólico total foi expresso em mg de equivalente de ácido gálico por quilograma de óleo (mg de GAE/100 g).

4.3.2 Análise cromatográfica da fração fenólica - HPLC-DAD

A separação cromatográfica de compostos fenólicos e amostras foi realizada em um sistema de HPLC (LC-20AD) da Shimadzu corporation (Japão) equipado com um sistema de bomba (20AT), um desgaseificador (DGU-20A3), um amostrador automático (SIL-20AT) e um sistema de detecção de matriz de diodos (SPD-M20A). Os cromatogramas foram registrados e avaliados pelo Software de Solução 'LC' (versão 1.24 SP2) da Shimadzu Technologies. Os compostos foram medidos na faixa de 190-

800 nm e largura de banda de 4 nm usando o Diode Array Detector. A seguinte condição analítica foi usada para identificar os compostos fenólicos nas amostras.

A separação cromatográfica de fenólicos do sistema HPLC conectou-se a uma coluna Kinetex C18 (250 cm x 4,60 mm, 5 µm) (Phenomenex, Califórnia, Estados Unidos). A fase móvel consistiu em 1% de ácido acético em água na bomba A e 1% de ácido acético em acetonitrila na bomba B. A eluição do gradiente foi iniciada com 0,0 - 1,0 min, 5% de B; 1,0 - 5,0 min, 10% de B; 5,0 - 7,0 min, 10% de B; 7,0 - 12,0 min, 20% de B; 12,0 -15,0 min, 20%; 15,0 - 20,0 min, 30%; 20,0 - 22,0 min, 30% de B; 22,0 - 27,0 min, 40% de B; 27,0 -30,0 min, 40% de B; 30,0 -35,0 min, 5% B. O programa foi parado em 35,01 min. O programa de eluição em gradiente foi linear a uma taxa de fluxo de 0,6 mL/min. A temperatura do forno foi ajustada em 40 °C. O volume de injeção foi de 5 µL. A cada análise, o metanol foi injetado para lavagem da coluna no programa de gradiente semelhante.

Preparações de padrões e amostras: Os compostos fenólicos e flavonóides padrão foram preparados na proporção de 1:1 (p/v) e diluídos em diferentes concentrações para construir as curvas de calibração lineares. O filtro de membrana de difluoreto de polivinilideno (PVDF) (Whatman, Inglaterra, Estados Unidos) de 0,45 mm foi usado para filtrar os padrões / amostras (RAJAN et al., 2019).

4.4 Atividade Antioxidante

A extração de compostos para avaliação da atividade antioxidante seguiu a metodologia de Gao et al. (2019) com modificações onde 1,25 g de óleo foram misturados com 2 mL de metanol (P.A) em um tubo de centrifugação e sonicados a 30 °C por 10 min. Foi então centrifugado a 8000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado. A extração foi repetida 4 vezes e o sobrenadante transferido para um balão volumétrico de 10 mL e ajustado ao menisco. Os extratos foram então embalados em um frasco âmbar e refrigerados a -20 ° C até análise posterior.

4.4.1 Capacidade antioxidante radical ABTS

O teste ABTS foi realizado de acordo com a metodologia de Rufino et al., (2007). A eliminação do cátion do radical ABTS^{•+} foi preparada misturando 5 mL de ABTS 7 mmol/L com 88 µL de solução de persulfato de potássio e mantida no escuro

por 16 h em temperatura ambiente. O radical ABTS^{•+} foi utilizado após diluição em etanol com absorvância de 0,700±0,050 a 734 nm. Trinta microlitros do extrato da fração de óleo polar foram adicionados a um tubo de ensaio e misturados com 3 mL de solução radical ABTS^{•+}, colocado no escuro por 6 minutos à temperatura ambiente e a absorvância foi lida a 734 nm.

4.4.2 Capacidade antioxidante radical ORAC

O ensaio da capacidade de absorvância do radical de oxigênio (ORAC) foi medido usando o método de Albarici et al. (2009). Tampão fosfato (75 mM, pH 7,4) foi usado como solvente. Um volume de 1,5 mL de solução de fluoresceína (63 mM) e extrato de fração polar de cada ensaio de torrefação e controle (0,75 mL) foram misturados e depois incubados a 37 °C por 15 min. As medições foram realizadas a cada 10 minutos por 24 h (comprimento 485 nm e 520 nm). Os valores de ORAC foram calculados pela seguinte equação e relatados como equivalente a Trolox mM/100 g de óleo de babaçu (mM TE/100g):

$$ORAC = \frac{C_{Trolox} * (AUC_{sample} - AUC_{blank}) * k}{AUC_{Trolox} - AUC_{blank}} \quad (2)$$

onde: C_{Trolox}, k e AUC foram concentração de Trolox (5 µM), fator de diluição da amostra e área sob a curva, respectivamente. A AUC foi calculada com base na seguinte equação:

$$AUC = \sum fn \quad (3)$$

onde fn é fluorescência no tempo n (min).

4.5 Parâmetros de qualidade

O valor de acidez (método Ca 5a-40) e o valor do peróxido (método Cd 8b-90) do óleo de babaçu (torrado e não torrado) foram determinados por métodos oficiais da American Oil Chemists 'Society (AOCS, 2008).

4.5.1 Índice de Acidez

Procedimento foi realizado conforme metodologia da AOCS (2008) no qual foram pesados 2 g da amostra em frasco Erlenmyer de 125 mL. Adicionou-se posteriormente 25 mL de solução de éter:álcool (2:1) neutra. Em seguida, foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína, seguido por titulação com solução de hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual permanece estável por 30 segundos. As análises foram realizadas em triplicata.

4.5.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi analisado de acordo com a metodologia do AOCS (2008) onde pesou-se 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, foram adicionados 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitado até a dissolução da amostra. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL da solução saturada de KI e deixada em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se posteriormente 30 mL de água e realizou-se titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, com constante agitação. A titulação foi seguida até a coloração amarelada ter quase desaparecido; nesse ponto foi adicionado 0,5 mL de solução de amido indicadora e titulação foi feita até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se também uma prova em branco, nas mesmas condições e titulado. As análises foram realizadas em triplicata.

4.6 Validação da otimização

As condições otimizadas de torrefação de babaçu foram validadas para extração máxima de óleo de semente, migração de compostos fenólicos, atividade antioxidante (ABTS e ORAC) e menor acidez e peróxido de óleo com base na função de desejabilidade (DERRINGER & SUICH, 1980). Todas as respostas foram determinadas em condições otimizadas de torrefação de sementes (temperatura e tempo de torrefação). Os valores experimentais foram comparados com os valores previstos com base no % CV para confirmar a validade do modelo.

A otimização da resposta múltipla foi realizada utilizando a função de desejabilidade (D) (DERRINGER & SUICH, 1980), utilizando o software Statistica 12.0, para encontrar a condição ideal de torrefação das sementes de babaçu, levando a níveis comprometidos das respostas analisadas. A desejabilidade foi obtida usando a

Equação (4).

$$D = (d_1 (Y_1) \cdot d_2 (Y_2) \dots d_i (Y_i))^{1/i} \quad (4)$$

onde $d_i (Y_i)$ são valores normalizados (0 a 1) de cada uma das respostas estudadas.

4.7 Compostos voláteis

A falta de dados da literatura em relação aos compostos voláteis sugere que se faça identificação de qual fibra no procedimento do SPME melhor absorve os mesmos. Assim como que condições de temperatura de extração e tempo de extração possam serem utilizados para melhor adsorção dos voláteis. Desta forma foram utilizadas fibras revestidas com CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB e PDMS.

4.7.1 Identificação da fibra para melhor adsorção dos voláteis

Para o isolamento dos voláteis nas diferentes fibras utilizou-se das condições de extração conforme metodologia de Leão et al., (2014) onde 2 g de óleo de babaçu foram colocados em rasco âmbar de 10 mL e submetidos à agitação lenta por 15 min a uma temperatura de 60 ± 2 °C. Após atingir o equilíbrio, uma fibra SPME - CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB ou PDMS – foi exposta aos voláteis presentes no espaço livre para adsorção durante 30 min a 60 ± 2 °C, e posteriormente, inserido no injetor do GC-MS para dessorção dos voláteis.

4.7.2 Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis do óleo de babaçu

Os compostos voláteis presentes no óleo de babaçu foram isolados do headspace da amostra, por meio da técnica de microextração em fase sólida (HS-SPME), empregando a fibra DVB/CAR/PDMS, previamente condicionada no injetor do cromatógrafo, conforme orientações do fabricante. A escolha da fibra baseou-se na análise estatística quando comparada às outras fibras. Na qual a análise estatística levou em consideração o número de compostos adsorvidos, a abundância da área total dos compostos, abundância total de ésteres e abundância total de lactonas.

A temperatura e o tempo de absorção dos voláteis presentes no headspace do óleo foram otimizados utilizando-se um delineamento fatorial 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 repetições do ponto central (DCCR), totalizando 11 ensaios. Os níveis codificados e reais das variáveis independentes estudadas (temperatura e tempo de absorção) estão apresentados na Tabela 4. A Tabela 5 detalha as condições experimentais em que cada ensaio foi realizado.

Tabela 4 - Valores codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de babaçu

Fatores	Unidade	Níveis das variáveis codificadas				
		-1.4142	-1	0	+1	+1.4142
Temperatura	°C	40	44.4	55	65.6	70
Tempo	min	20	24.4	35	45.6	50

Tabela 5 - Níveis codificados e reais utilizados no DCCR para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis do óleo de sementes de babaçu

Ensaio	Temperatura de adsorção (codificado)	Tempo de adsorção (codificado)	Temperatura de adsorção (°C)	Tempo de adsorção (min)
1	-1	-1	44,4	24,4
2	-1	1	44,4	45,6
3	1	-1	65,6	24,4
4	1	1	65,6	45,6
5	-1,4142	0	40	35
6	1,4142	0	70	35
7	0	-1,4142	55	20
8	0	1,4142	55	50
9	0	0	55	35
10	0	0	55	35
11	0	0	55	35

A otimização das variáveis independentes foi realizada utilizando a função *Desirability*, disponível no software STATISTICA for Windows, versão 12.0 da STATSOFT.

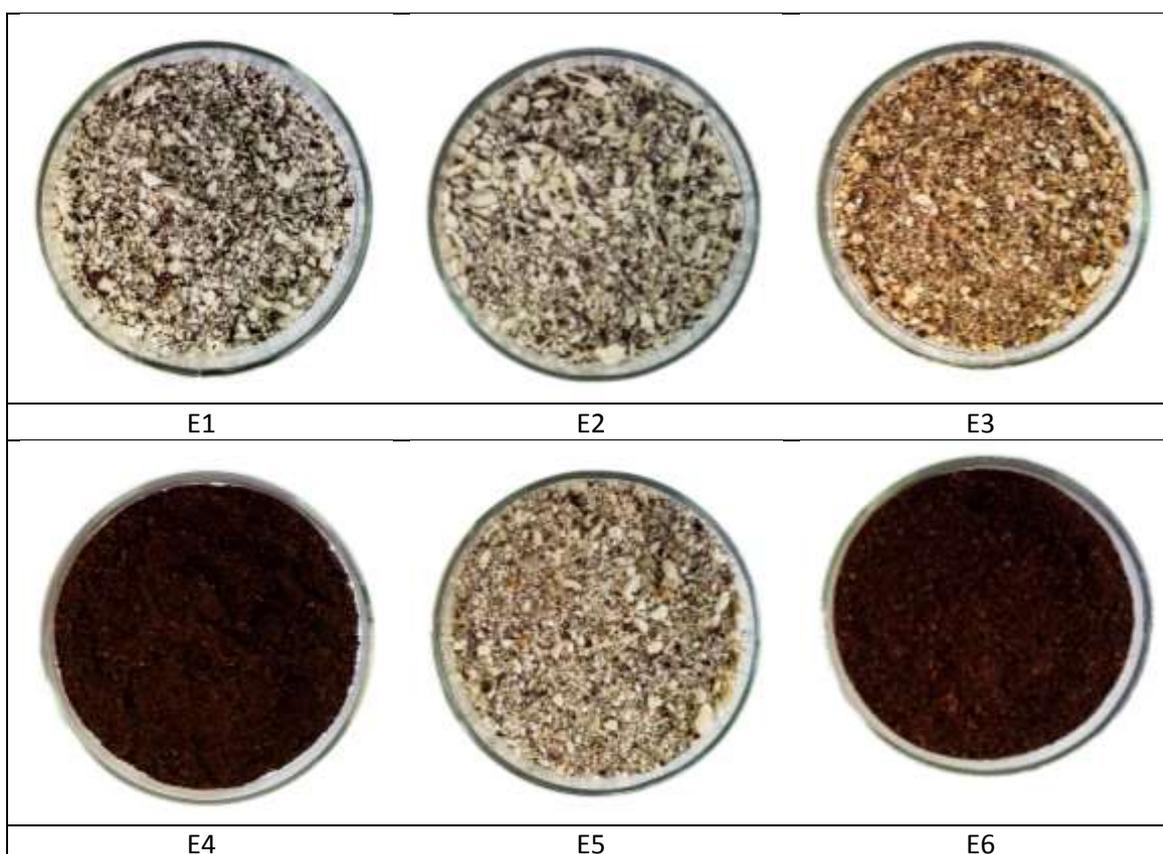
Os voláteis foram analisados em um sistema cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas da marca AGILENT, modelo 7890A GC/7000^a QQQ-MS, equipado com injetor split/splitless. As injeções foram realizadas no modo splitless. A abundância da área total, da área de terpenos, da área de ésteres, da área de lactonas e dos produtos da oxidação, presente em cada ensaio (Tabela 5), foram utilizadas como variáveis dependentes, sendo definida como condição ótima a que aumentasse a abundância da área total do cromatograma, de terpenos, ésteres e lactonas e diminuição dos produtos gerados de oxidação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cor da semente e do óleo

Conforme o grau de torrefação, as sementes de babaçu, de superfície marrom e miolo branco, mudam da cor branco, do miolo, para amarelado, marrom, marrom escuro e finalmente quase preto, conforme visto na Figura 3. Schenker e Rothgeb (2017) afirmam que a cor da semente é o melhor indicativo do grau de torrefação e um critério de qualidade importante.

Figura 3 - Sementes de babaçu torradas nas condições do DCCR: E1 – Torrada à 131 °C/17 min; E2 – Torrada à 131 °C/53 min; E3 – Torrada à 229 °C/17 min; E4 – Torrada à 229 °C/53 min; E5 – Torrada à 110 °C/35 min; E6 – Torrada à 250 °C/35 min; E7 – Torrada à 180 °C/10 min; E8 – Torrada à 180 °C/60 min; E9 – Torrada à 180 °C/35 min; E10 - Torrada à 180 °C/35 min; E11 - Torrada à 180 °C/35 min; E12 - Torrada à 180 °C/35 min e EO – Torrada à 222 °C/43 min (Condição otimizada).





O projeto experimental tem sido amplamente proposto com o objetivo de monitorar certas modificações de compostos e também nas propriedades físicas. No presente trabalho, verificou-se que a técnica de torrefação auxiliada pelo DCCR, utilizando as variáveis independentes: tempo e temperatura de torrefação das sementes de babaçu, modificou a cor do óleo obtido. A mudança da cor durante a torrefação é a característica mais visível do crescente grau de torrefação. Após prensagem mecânica das sementes de babaçu torradas, o óleo apresentou diferentes tonalidades de coloração (Figura 4) podendo ser devido principalmente pelo aumento de compostos marrons (melanoidinas) conforme as reações do progresso da reação de escurecimento não enzimático (Reação de Maillard) (BAGHERI et al., 2019).

Figura 4 - Amostras de óleo obtidas de diferentes ensaios do projeto composto rotacional central (DCCR): C (controle), E1 (Ensaio 1), E2 (Ensaio 2), E3 (Ensaio 3), E4 (Ensaio 4), E5 (Ensaio 5), E6 (Ensaio 6), E7 (Ensaio 7), E8 (Ensaio 8), E9 (Ensaio 9), E10 (Ensaio 10), E11 (Ensaio 11), E12 (Ensaio 12).



5.2 Rendimento de óleo de babaçu

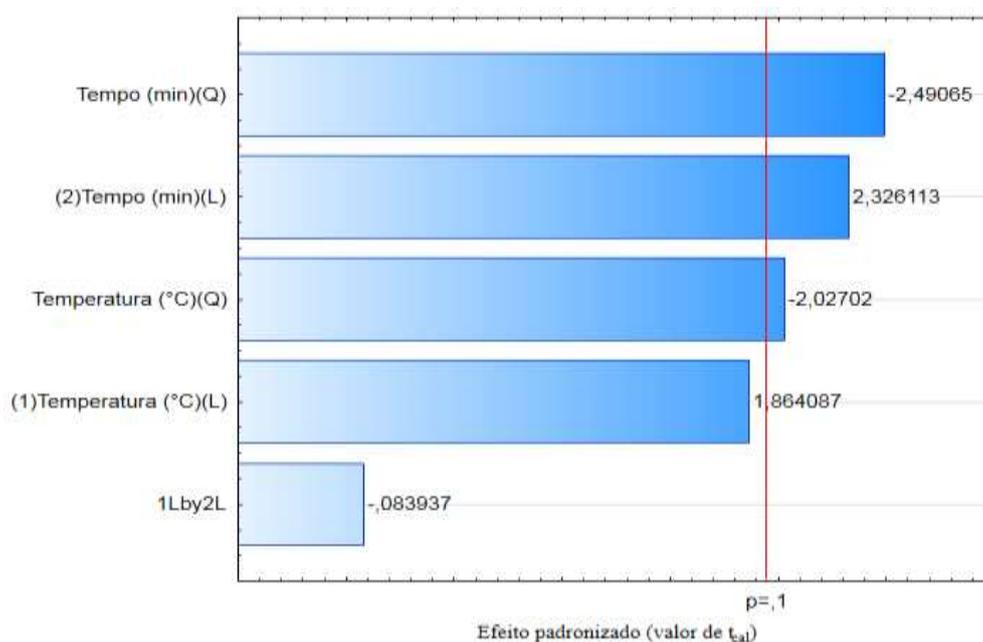
Como mostrado na Tabela 6, os rendimentos variaram de 47,78% (Teste 7) a 55,2% de óleo extraído (Teste 9). O gráfico de Pareto (Figura 5) mostra que, com 10% de significância, os fatores quadráticos do tempo de torrefação e temperatura apresentaram um efeito negativo na variável de rendimento, enquanto o fator linear para o tempo teve um efeito positivo. Assim, o uso da técnica de torrefação tem efeito significativo ($p = 0,0534$) no processo de extração de óleo, pois a relação entre temperatura e tempo de torrefação pode diminuir o teor final de óleo. É possível verificar que nas condições extremas de temperatura (alta e baixa) e tempo (menor e mais longo), o rendimento tende a diminuir. Temperaturas mais altas e tempos mais longos causam um baixo teor de umidade (0,67% e 0,56%, respectivamente), resultante da evaporação da água presente nas sementes (5,32%). A eficiência da prensagem a frio é altamente afetada pelo teor de umidade. Segundo Rostami et al., (2014), um material plástico pegajoso é formado quando as sementes torradas a serem prensadas apresentam alto teor de óleo e baixo teor de umidade, o que pode diminuir o desempenho da prensa e, conseqüentemente, a eficiência da extração.

Tabela 6 - Delineamento central composto rotacional para rendimento (%), conteúdo de fenólicos totais (CFT), número de compostos fenólicos (NCF), ABTS, ORAC, VA (Valor de Acidez) e VP (Valor de Peróxido) do óleo prensado a frio de sementes de babaçu

Ensaio		Variáveis independentes		Variáveis de respostas						
Sorteio	Ensaio	Temperature (°C)	Time (min)	%	CFT	NCF	ABTS	ORAC	VA	VP
12	1	131(-1)	17(-1)	47.93	4.21	-	382.19	21.51	2.03	0.23
11	2	131(-1)	53(-1)	48.91	6.49	-	1344.56	15.6	1.91	0.23
4	3	229(+1)	17(-1)	52.19	18.42	5	893.03	63.94	1.15	0.45
10	4	229(+1)	53(+1)	52.87	87.24	6	2831.49	397.35	1.36	0.91
6	5	110(-1,41)	35(0)	51.58	3.60	-	2834.11	17.37	1.43	0.23
1	6	250(+1,41)	35(0)	52.43	65.16	6	1271.67	355.94	1.61	1.01
5	7	180(0)	10(-1,41)	47.78	2.13	1	237.26	25.4	1.89	0.22
7	8	180(0)	60(+1,41)	54.92	41.13	6	528.8	155.75	1.76	0.68
8	9	180(0)	35(0)	55.2	12.02	3	1041.24	43.42	1.11	0.52
2	10	180(0)	35(0)	53.8	10.82	3	1283.16	41.29	1.15	0.45
9	11	180(0)	35(0)	54.13	10.05	3	1050.18	48.41	1.10	0.52
3	12	180(0)	35(0)	53.94	15.86	3	1117.05	39.25	1.13	0.45
	C	-	-	46.94	16.67	-		20.25		0.22

% = rendimento de óleo, CFT = conteúdo de fenólicos totais, NCF = número de compostos fenólicos que migraram da semente para o óleo, ABTS = capacidade de captura do radical ABTS, ORAC = capacidade de absorção do radical oxigênio, VA = valor de acidez, VP = valor de peróxido

Figura 5 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o rendimento de óleo de babaçu.



Suri et al. (2019) avaliaram o impacto do pré-tratamento da torrefação nas sementes de cominho preto na extração de óleo e reportaram que o rendimento aumentou de 23,4% para 34,3% e 35,1% usando ar aquecido e infravermelho, respectivamente. Mazaheri et al. (2019) observaram que o rendimento do óleo de cominho preto aumentou significativamente ($p < 0,05$) de 21,9% para 22,60% ao usar o microondas para assar as sementes. Al-Juhaimi et al., (2018) também usando microondas para assar sementes de damasco para obter óleo, descobriram que a produção de óleo aumentou de 53,47% para 58,17% e concluíram a influência da torrefação na produção de óleo. Esses resultados corroboram os dados obtidos no presente estudo, pois ao utilizar a DCCR com temperatura e tempo de torrefação de sementes de babaçu, verificou-se aumento do rendimento em todos os testes em relação ao controle que passou de 46,94% (controle) para 47,78% (Teste 7), que foi o menor rendimento obtido no delineamento experimental. Por outro lado, a baixas temperaturas e tempos mais curtos, não há favorecimento da ruptura da estrutura e membrana celular às quais os lipídios podem estar associados e, conseqüentemente, podem prejudicar a produção de óleo e, com isso, o baixo rendimento do produto final (Farzaneh, 2017).

Tabela 7 - Análise de variância (ANOVA) e ajuste do modelo para modelos de superfície de resposta de rendimento, CFT, NCF, ORAC, VA e VP

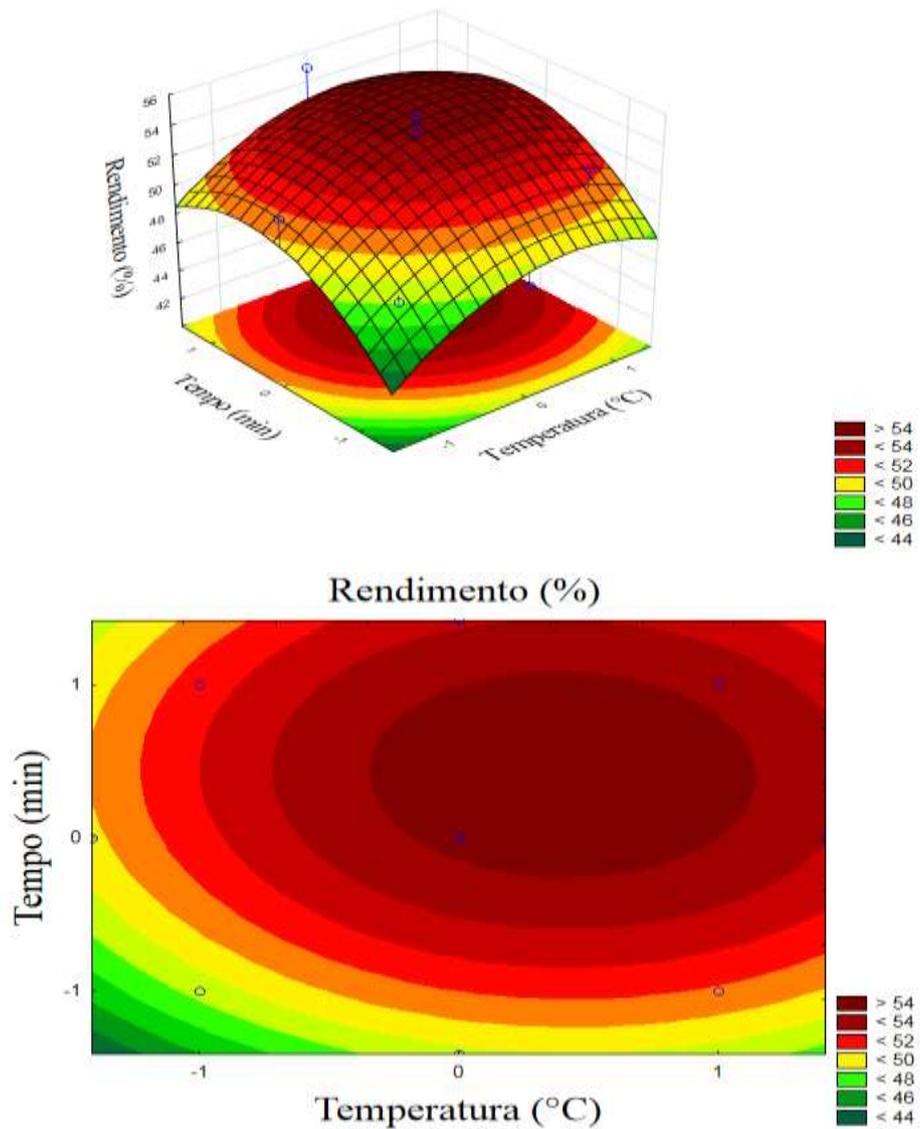
Fatores	Rendimento		CFT		NCF		ORAC		VA		VP	
	F-valor	p-valor	F-valor	p-valor	F-valor	p-valor	F-valor	p-valor	F-valor	p-valor	F-valor	p-valor
Modelo	3.9511	0.0534**	157.3705	0.0001****	39.1094	0.0001****	55.7414	<.0001****	7.5707	0.0204**	33.4090	0.0001****
Linear												
X ₁			401.4927	<.0001****	66.7639	<.0001****	6590.35	<.0001****			307.0678	0.0004***
X ₂	42.6914	0.0703*	193.1689	<.0001****	11.4548	0.0080**	1778.35	<.0001****			94.3847	0.0023**
Quadratico												
X ₁	32.4187	0.0107**	80.1758	0.0001****			2117.47	<.0001****				
X ₂	48.9444	0.0059**	15.4647	0.0077**					1216.28	<.0001****		
Interação												
X ₁ X ₂			107.3099	<.0001****			1861.19	<.0001****			32.3878	0.0108**
Lack of fit	14.3625	0.0263**	2.1019	0.2787 ^{ns}	9999.99	0.0001****	96.16	0.0016**	0.0703	0.9740 ^{ns}	6.3257	0.0799*
R ²	0.5971		0.9924		0.8968		0.9696		0.4309		0.9261	

X₁ = Temperatura de torrefação, X₂ = Tempo de torrefação, CFT = Conteúdo de fenólicos totais, NCF = número de compostos fenólicos, ORAC = capacidade de absorção do radical oxigênio, VA = valor de acidez, VP = valor de peróxido. R² = Coeficiente de determinação. Nível de significância = ****p<0.0001, ***p<0.001, **p<0.05, *p<0.1, ^{ns}p>0.1(não significante).

A análise de variância para o rendimento (Tabela 7) foi realizada para ajustar o modelo de resposta com as 12 experiências. Os resultados mostram dependência do rendimento (Y) e das variáveis independentes - temperatura (T, °C) e tempo (t, min) - e o modelo quadrático expresso na Equação 5 do MSR (Figura 6). A condição de torrefação aplicada aumenta o rendimento quando a temperatura está entre 131 ° C (-1) e 229 ° C (+1) e quando o tempo está entre 17 min (-1) e 53 min (+1). Fora dessas condições, há uma diminuição no rendimento de óleo.

$$Y = 54.2675 - 1.4319T^2 + 1.4697t - 1.473t^2 \quad (5)$$

Figura 6 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o rendimento de óleo de babaçu (A e B).

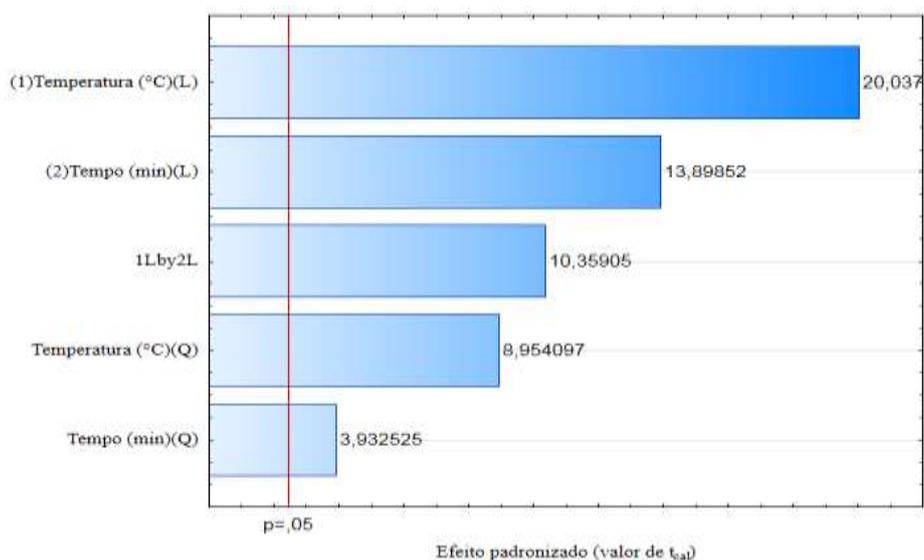


A qualidade de ajuste deste modelo preditivo foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajustado}), o valor da probabilidade (valor p) e os valores do coeficiente do modelo. Embora no presente estudo o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,5971$) e o coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,4459$) para a variável rendimento tenham sido baixos, o modelo ainda pode prever quase 60% do rendimento em função das variáveis independentes.

5.3 Conteúdo de Fenólicos Totais (CFT)

Os dados sobre o conteúdo fenólico total da semente de babaçu não estão disponíveis na literatura; portanto, os resultados aqui apresentados foram comparados com outros tipos de sementes que foram torrados por diferentes métodos. Doze experimentos foram realizados de acordo com o desenho experimental e os resultados foram analisados. Segundo Pareto e ANOVA (Figura 7 e Tabela 7, respectivamente), a temperatura de torrefação ($p < 0,0001$), o tempo de torrefação ($p < 0,0001$) e a interação temperatura-tempo ($p < 0,0001$) tiveram um efeito positivo significativo. Assim, quanto maior a temperatura de torrefação e quanto maior o tempo de torrefação, maior o conteúdo fenólico total. Os resultados obtidos para os fenólicos totais após o delineamento experimental são apresentados na Tabela 6, na qual é possível verificar que o conteúdo fenólico total variou de 2,13 mg de GAE/100g de óleo (Teste 7) a 87,24 mg de GAE/100 g de óleo (Teste 4).

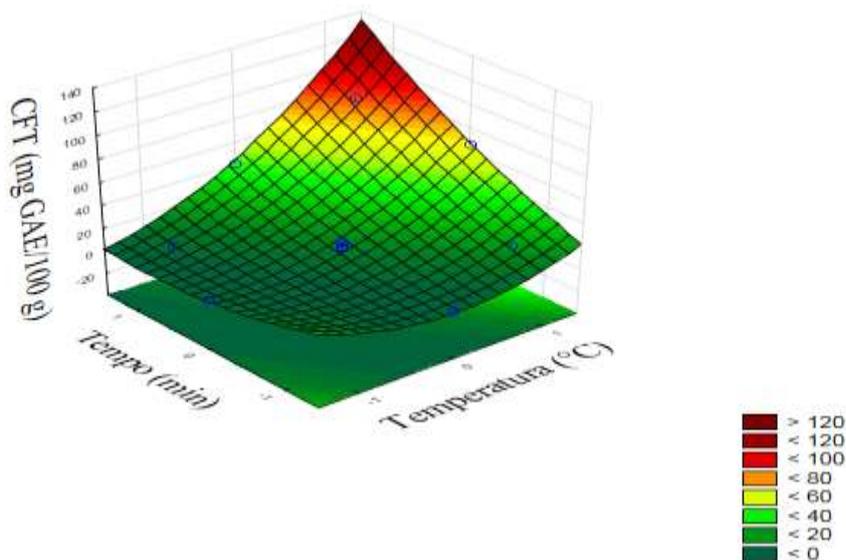
Figura 7 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o conteúdo de fenólicos totais de óleo de babaçu.



O valor F da falta de ajuste do modelo ajustado pelo DCCR foi de 2,10 e o valor p do modelo foi de 0,2787, implicando que a falta de ajuste desse modelo não foi significativa. Assim, com base nos resultados obtidos da ANOVA (Tabela 7), pode-se concluir que o modelo foi significativo e suficiente para representar a relação real entre a resposta e as variáveis significativas. O coeficiente de determinação previsto, $R^2 = 0,9924$, indicou que os valores previstos e experimentais eram perfeitamente consistentes entre si. O valor ajustado de R^2 (0,9861) sugeriu que a variação de 98,61% no conteúdo fenólico total foi atribuída às variáveis independentes e apenas 1,39% da variação total não pode ser explicada pelo modelo e pela equação preditiva final (Equação 6) de MSR (Figura 8) foi o seguinte:

$$\text{TPC} = 12.1875 + 22.7525T + 11.3676T^2 + 15.7819t + 4.9925t^2 + 16.635Tt \quad (6)$$

Figura 8 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o conteúdo de compostos fenólicos de óleo de babaçu.



Onde: TPC (Conteúdo Fenólico Total), T (temperatura) e t (tempo).

É importante destacar que o conteúdo fenólico total na amostra controle (sem torrefação) foi de 16,67 mg de óleo de babaçu GAE/100g e que o maior teor foi nos testes em que a temperatura era mais alta ou o tempo foi mais alto, como visto nos testes 3, 4, 6 e 8 assim além do aumento de compostos fenólicos os produtos da reação de Maillard também podem ter contribuído para o aumento de TPC.

Os compostos fenólicos geralmente são ligados a proteínas e uma das maneiras de disponibilizar esses compostos para o ambiente está gerando condições nas quais as

proteínas são desnaturadas (REKAS et al., 2017). A temperatura tem uma influência significativa sobre a proteína, portanto, o aumento da temperatura em diferentes momentos pode ter causado sua desnaturação e, assim, aumentando o conteúdo fenólico total no óleo do presente estudo.

Lin et al. (2016) estudando o efeito da temperatura e do tempo de torrefação na capacidade antioxidante e na composição fenólica da amêndoa verificaram que nos primeiros 5 minutos houve uma redução drástica no conteúdo fenólico total em que o controle apresentou 7,5 mg de GAE/g de extrato seco enquanto que nos primeiros 5 minutos caiu para 2,24, 1,95 e 1,74 mg de GAE/g de extrato seco a 150 °C, 180 °C e 200 °C, respectivamente. Porém, após 20 min, o conteúdo fenólico total aumentou para 6,63; 13,92 e 19,21 mg de GAE/g de extrato seco a 150 °C, 180 °C e 200 °C, respectivamente. Esse resultado é semelhante ao obtido no presente estudo, uma vez que em baixas temperaturas e tempos mais curtos os fenólicos totais apresentaram seu menor conteúdo.

Resultados semelhantes foram observados por Uslu & Ozcan (2019) ao investigar o efeito do aquecimento por microondas em compostos fenólicos da castanha de caju. Estes compostos aumentaram de 86,75 mg de GAE/100 g (controle) para 107 mg de GAE/100 g (720 W), no entanto, a 180 W, foi observada uma diminuição para 33,38 mg de GAE/100 g.

A temperatura e o tempo de torrefação das sementes favorecem a reação de Maillard devido à condensação da redução de açúcar e aminoácidos e, durante esta reação, podem formar-se compostos intermediários e reagir com o reagente fenólico de Folin-Ciocalteu (CREPALDI et al. 2001) e por serem interferentes da análise podem também contribuir para o aumento do conteúdo fenólico total.

5.4 Identificação e quantificação de compostos fenólicos por HPLC-DAD

Os compostos fenólicos da semente desengordurada foram avaliados e a extração fenólica foi realizada nas mesmas condições para os óleos obtidos dos ensaios experimentais, a fim de verificar se os compostos fenólicos migraram para o óleo dependendo da condição de torrefação aplicada. No extrato fenólico da semente desengordurada, foram identificados 11 compostos fenólicos (Tabela 8), sendo o ácido cafeico o principal composto, seguido pelo galato de epigallocatequina, galato de epicatequina, epicatequina, catequina, ácido protocatecuico, ácido ferúlico, ácido

benzóico, ácido trans-cinâmico e ácido cumárico. Os resultados da Tabela 8 mostram claramente que a torrefação tem um impacto positivo na migração de fenólicos para o óleo devido à modificação da estrutura das células de sementes de babaçu. Embora a torrefação tenha provado ser uma técnica benéfica para melhorar a qualidade do óleo, nem todos os fenólicos das sementes mudaram para o óleo.

O impacto da torrefação na migração de fenólicos de sementes para óleo foi avaliado no HPLC e a metodologia de resposta revela uma dependência da quantidade de compostos identificados que migraram para o óleo, em cada teste em função da temperatura e do tempo de torrefação. Com o gráfico de Pareto (Figura 9) e ANOVA (Tabela 7) é possível verificar que a temperatura ($p < 0,0001$) e o tempo ($p = 0,0080$) foram significativos na migração desses compostos para o óleo. Compostos fenólicos não foram detectados no óleo controle (sem torrefação). O coeficiente de determinação ajustado ($R^2 = 0,8739$) sugeriu que a alteração de 87,39% no número de compostos identificados por HPLC-DAD foi atribuída às variáveis independentes e apenas 12,51% da alteração total não pode ser explicada pelo modelo e pela equação ajustada (Equação 7) obtida de RSM (Figura 10) foi a seguinte:

$$\text{NPC} = 3.00 + 2.4357T + 1.0089t \quad (7)$$

Onde: NPC (número de compostos fenólicos identificados), T (temperatura) et (tempo)

Figura 9 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o número de compostos fenólicos que migraram da semente para o de óleo de babaçu.

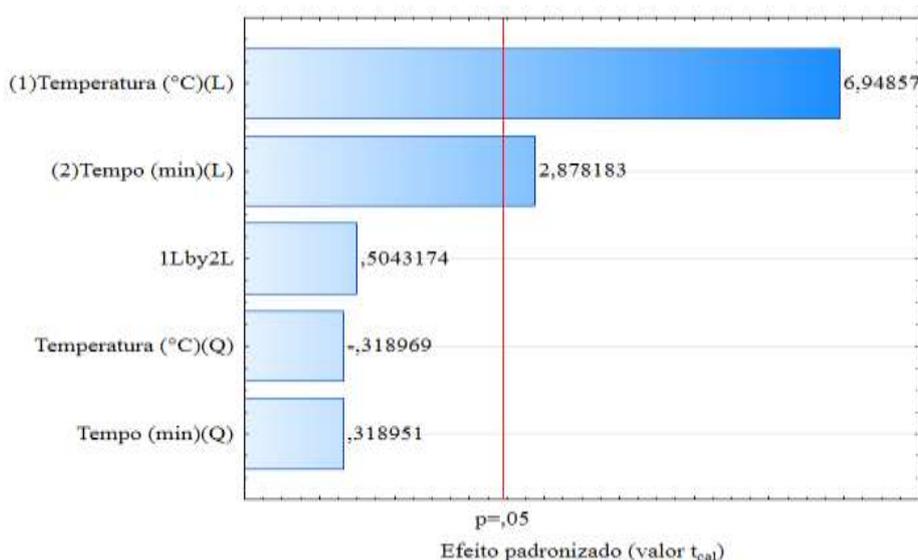
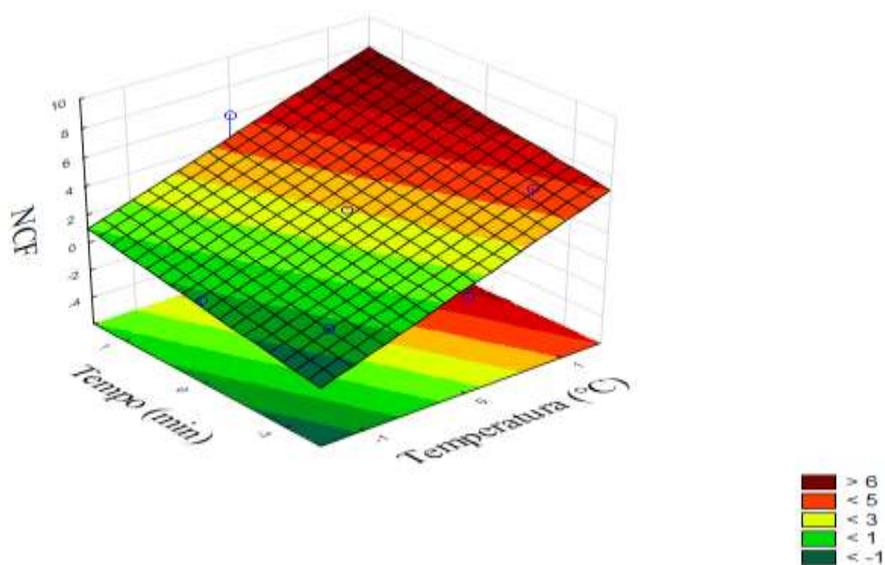


Tabela 8 - Teor (mg / 100 g) de compostos fenólicos identificados em sementes desengordurada (SD), óleo controle, sem tratamento térmico, (OC) e ensaios do DCCR

Compostos fenólicos	SD	OC	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
Protocatechuic acid	2.11±0.02	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ácido benzóico	0.09±0.00	nd	Nd	nd	0.10±0.02	1.77±0.00	nd	1.49±0.00	nd	0.10±0.00	nd	nd	nd	nd
Ácido gálico	BDL	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Catequina	3.11±0.07	nd	Nd	nd	1.50±0.01	8.83±0.09	nd	8.32±0.16	nd	1.97±0.04	0.75±0.02	0.76±0.01	0.84±0.05	0.88±0.03
Epicaquina	3.82±0.20	nd	Nd	nd	0.02±0.01	10.14±0.12	nd	8.34±1.28	nd	1.08±0.08	BDL	BDL	BDL	BDL
Epigallocatequina galato	9.57±0.01	nd	Nd	nd	nd	9.21±0.00	nd	9.49±0.00	nd	9.52±0.00	nd	nd	nd	nd
Epicatequina galato	9.43±0.10	nd	Nd	nd	10.20±0.04	12.94±0.03	nd	13.87±0.01	nd	10.43±0.03	9.64±0.01	9.62±0.03	9.74±0.03	9.52±0.02
Ácido trans-cinâmico	BDL	nd	Nd	nd	BDL	BDL	nd	BDL	BDL	BDL	nd	nd	nd	nd
Ácido p-Coumarico	BDL	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ácido caféico	33.14±1.16	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ácido ferrulico	0.54±0.06	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Nd – não detectado
BDQ – baixo nível de quantificação

Figura 10 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o número de compostos que passaram da semente para o de óleo de babaçu.



A análise por HPLC-DAD permitiu a detecção de 6 compostos no óleo de babaçu (Tabela 8) em testes obtidos pelo DCCR, cuja identificação foi realizada pela comparação dos tempos de retenção e espectros de MS com padrões autênticos. Os compostos identificados foram catequina, epicatequina, galato de epigalocatequina, galato de epicatequina, ácido benzóico e ácido trans-cinâmico.

No presente estudo, os principais compostos fenólicos identificados foram os flavonóides que compartilham um núcleo comum consistente de dois anéis fenólicos e um heterociclo oxigenado. O composto principal de galato de epicatequina nos óleos de cada teste de desenho variou de 0 a 13,87 mg/100 g de óleo, seguido por epicatequina que variou de 0 a 10,14 mg/100 g de óleo, enquanto outros flavonóides: catequina e galato de epigalocatequina variaram de 0 a 8,83 mg/100 g de óleo e de 0 a 9,52 mg/100 g de óleo, respectivamente. Ácido benzóico variou de 0 a 1,77 mg/100 g de óleo. O ácido trans-cinâmico foi encontrado em níveis traços.

No presente trabalho, todos os compostos identificados no HLPC-20AD resultaram do ciclo do shiquimato. Robbins (2003) menciona que compostos como o ácido cinâmico e benzóico estão na maioria dos tecidos vegetais ligados a componentes estruturais da parede celular. Assim, acredita-se que o tratamento térmico possa ter danificado a estrutura celular, facilitando a solubilização desses compostos para o óleo a temperaturas acima de 180 °C por períodos superiores a 10 min. O ácido trans-cinâmico, composto intermediário de todos os outros compostos apareceu em níveis

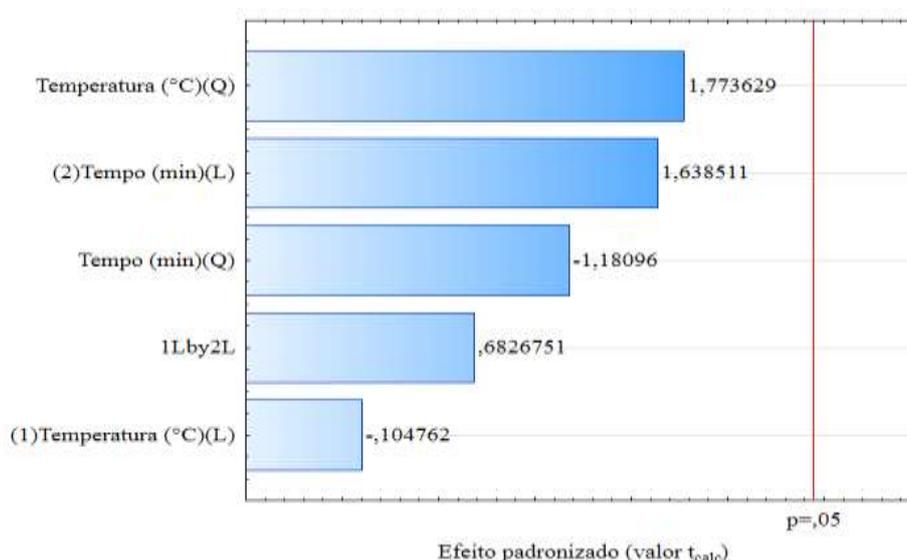
traços, possivelmente devido à sua conversão enzimática em outros compostos durante o estágio de desenvolvimento das sementes.

A transferência de compostos fenólicos da semente para o óleo é de grande importância, pois além de exercer atividade antioxidante, eles podem exercer atividade anticarcinogênica e antiaterogênica (FRUHWIRT et al., 2003). Assim, no presente trabalho, pode-se observar que a torrefação auxilia na transferência desses compostos para o óleo, embora isso não ocorra com todos os compostos. Vujasinovic et al. (2012) mencionaram em seu trabalho que, embora os compostos fenólicos sejam desejáveis no óleo para consumo, apenas uma pequena quantidade é transferida para o óleo. Resultados semelhantes foram observados por Haiyan et al. (2008) que no resíduo da extração do óleo de abóbora o conteúdo fenólico foi superior ao do óleo.

5.4 Capacidade antioxidante radical ABTS

Os resultados para a avaliação da capacidade antioxidante pelo radical ABTS são apresentados na Tabela 6. Os resultados sugerem uma variação de 237,26 (Teste 7) a 2834,11 μmol de TE/g de óleo (Teste 5). De Pareto (Figura 11), pode-se inferir que a região de otimização utilizada para avaliação da capacidade antioxidante pela captura do radical ABTS não teve efeito significativo ($p > 0,05$) pela temperatura e tempo de torrefação. Embora não tenha havido efeito significativo, notou-se que em temperaturas acima de 180 °C e tempos superiores a 10 min foram importantes para obter maior atividade antioxidante.

Figura 11 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre a captura do radical ABTS do óleo de babaçu.



Assim, de acordo com os resultados, foi possível verificar que o tratamento de torrefação aplicado às sementes pode aumentar ou diminuir a capacidade antioxidante, podendo estar relacionado aos compostos polares que passam para o óleo quando as sementes são torradas devido à liberação de compostos ligados à estrutura ou mesmo alteração química de fenólicos a temperaturas e tempos mais longos (DURMAZ E GOKMEN, 2011). Também pode ser devido à formação de compostos intermediários da reação de Maillard com atividade antioxidante (AÇAR et al., 2009).

As observações no presente estudo foram semelhantes às observadas por outros autores, por exemplo para o óleo de pistache foi observada uma variação de 9,91 (controle) a 34,91 (180 °C/20 min) µg de TE/mL de extrato metanólico (DURMAZ E GOKMEN, 2011), óleo de germen de trigo a variação foi de 6,43 (controle) a 14,6 (180 °C/20 min) µmol TE/100g de óleo (ZOU et al., 2018), para sementes de pistache, os resultados variaram entre 4,11 e 17,12 mM TE/kg de torrefação para as variedades “Ohadi” e “Uzun”, respectivamente, após na torrefação a 160 °C/20min, a capacidade antioxidante do radical ABTS foi de 5,95 e 35,02 mM TE/kg de semente para as variedades “Ohadi” e “Uzun”, respectivamente (SONMEZDAG et al., 2019).

5.5 Captura do radical oxigênio – ORAC

Os resultados (Tabela 6) mostram uma faixa de 15,6 µmol/100 g de óleo (Teste 2) a 397,35 µmol/100 g de óleo de babaçu (Teste 4) para o teste ORAC. O modelo para ORAC foi significativo ($F = 55,7414$, $p < 0,0001$). A confiança do modelo foi confirmada pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9829$), o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado = 0,9696) e a probabilidade do teste de falta de ajuste ($p = 0,0016$).

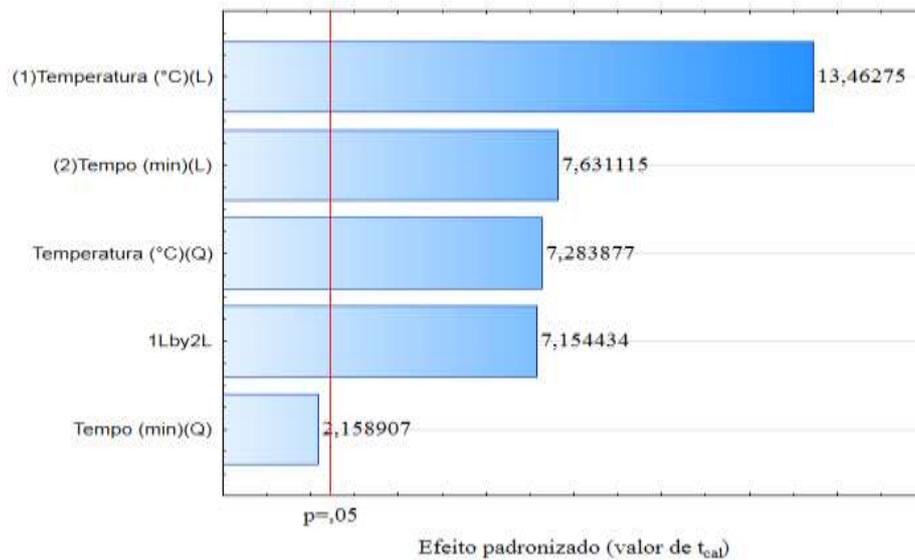
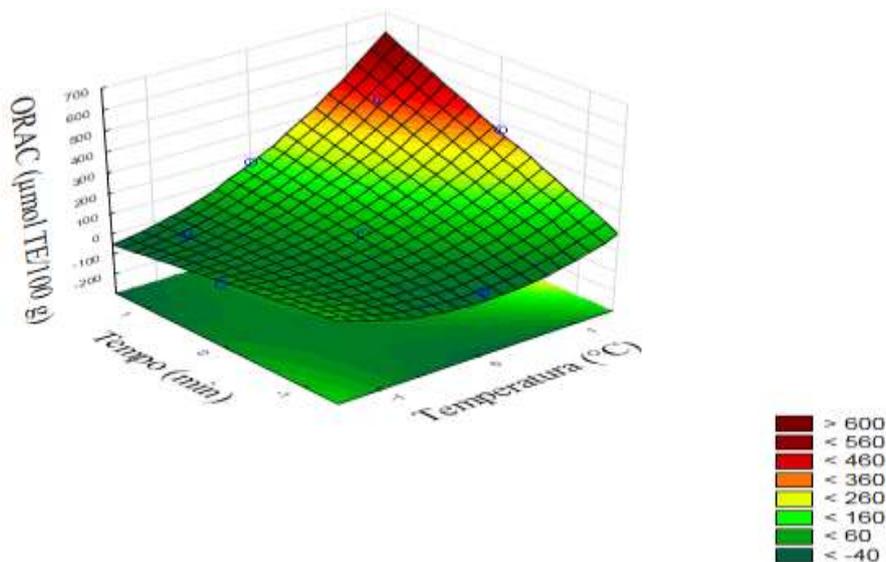


Figura 12 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre a captura do radical ORAC do óleo de babaçu.

Os parâmetros significativos (Figura 12) encontrados em termos lineares (T, t), o termo quadrado (T²) e a interação dos termos (Tt) ($p < 0,05$). Portanto, para a variável ORAC, o modelo preditivo é quadrático. A temperatura teve o maior efeito no modelo, apresentando o maior valor de F (6590,35) com valor de p ($< 0,0001$), seguido pelo efeito quadrático da temperatura ($F = 2117,47$, $p < 0,0001$). O modelo RSM (Figura 13) para estimativa ORAC foi obtido na Equação 8:

$$\text{ORAC} = 59.2822 + 112.8743T + 64.2309T^2 + 63.9807t + 84.83Tt \quad (8)$$

Figura 13 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre a captura do radical ORAC do óleo de babaçu.



A partir da análise estatística, foi possível verificar que a torrefação afeta o

aumento da atividade do ORAC, o que pode estar relacionado à formação de compostos intermediários da reação de Maillard (DURMAZ et al. 2011, MANZOCCO et al. 2000).

Os dados obtidos no presente estudo foram semelhantes aos obtidos por outros autores na avaliação da atividade ORAC de produtos de matérias-primas que utilizaram a etapa de torrefação. Para sementes de amendoim ORAC torradas, variou de 290 (controle) a 1460 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ de semente de amendoim (166 °C/77min) (DAVIS et al., 2010). As sementes de nozes apresentaram 17,5 (controle) a 20,7 mmol de TE/100 g de sementes de nozes (KELLETT et al, 2019). Embora alguns estudos tenham um efeito positivo na atividade do ORAC quando as sementes foram torradas como observado anteriormente. Outros estudos têm o efeito oposto, por exemplo, observou-se que a condição aplicada à atividade do ORAC na torrefação do café variou de 480,78 (200 °C/17 min) para 941,13 $\mu\text{mol TE/g}$ de extrato de café (180 °C/15 min) extraído a 98 °C/10 min (KWAK et al., 2017).

5.6 Valor de Acidez

Os resultados para o valor de acidez do óleo de babaçu obtido nos 12 testes são apresentados na Tabela 6. O valor de acidez do presente estudo variou de 1,10 mg de KOH / g de óleo de babaçu a 2,03 mg de KOH/g de óleo de babaçu. A partir dos dados obtidos da ANOVA (Tabela 7) e do gráfico de Pareto (Figura 14), é possível verificar se o modelo quadrático foi significativo ($p = 0,0204$) para a acidez em função do tempo. Assim, o tempo teve um efeito positivo significativo ($p = 0,0143$) no aumento do valor da acidez, ou seja, quanto maior o tempo de torrefação, maior a acidez do produto final. A Equação 8 obtida do MSR (Figura 15) para o modelo está sendo ajustada da seguinte forma:

$$AV = 1.9625 + 0.2995y^2 \quad (9)$$

Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o índice de acidez do óleo de babaçu.

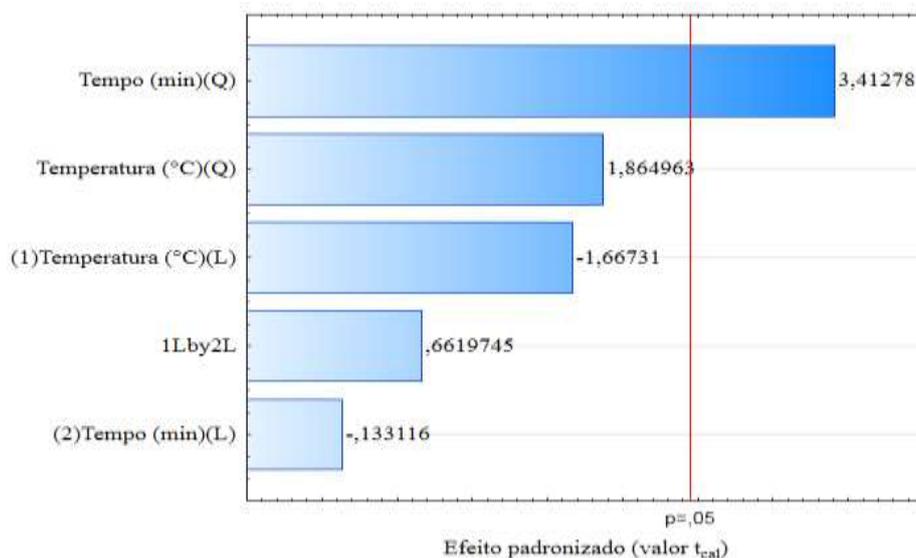
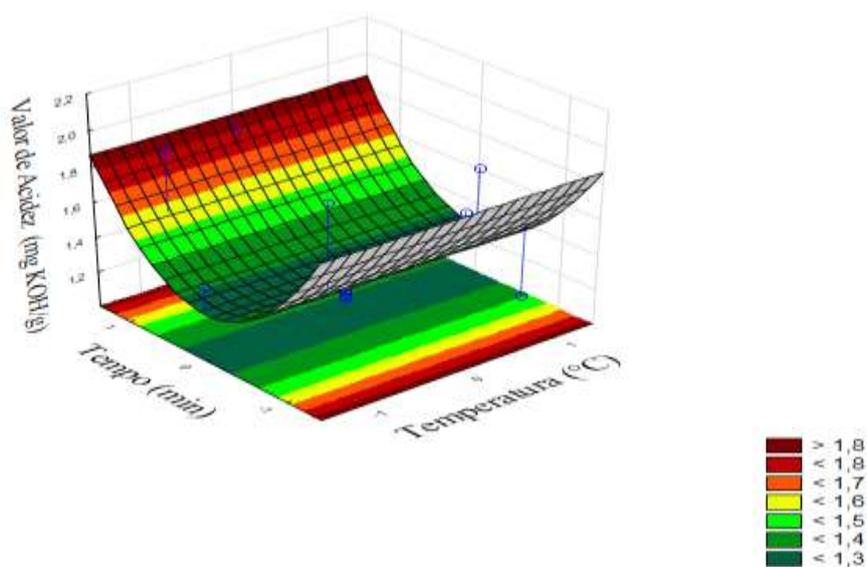


Figura 15 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o índice de acidez do óleo de babaçu.



O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,4309$) apresenta correlação moderada, mas a falta de ajuste não foi significativa ($p = 0,9740$), demonstrando que o modelo pode prever o resultado da acidez. Com o MSR (Figura 15), pode-se concluir que, independentemente da temperatura usada na torrefação, tanto em menor quanto em maior tempo, a acidez do óleo de babaçu obtida das sementes torradas será alta. Este resultado pode estar relacionado a rançidez hidrolítica liberar ácidos graxos livres. Esta informação está de acordo com os resultados obtidos por Potocnic et al., (2018), que observaram um aumento significativo na acidez do óleo de abóbora ao assar sementes

de abóbora para obter óleo cuja acidez variou de 2,14 - 2,7 mg KOH/g de óleo. Resultado semelhante foi observado por Mildner-Szkudlarz et al. (2019) que, ao assar sementes de diferentes frutas, concluíram que a etapa de torrefação tem um efeito significativo no aumento da acidez do óleo obtido como produto final e quantificaram acidez de 5,28 mg KOH/g e 4,65 mg KOH / g de óleo de framboesa e morango, respectivamente. Para Ozcan et al. (2019) a torrefação causou um aumento muito alto da acidez, que variou de 0,34 mg de KOH / g de óleo de semente de chia não tratado a 23,58 mg de KOH / g de óleo de semente de chia torrada, microondas a 900 W parâmetro, com base nos valores do International Codex Alimentarius estabelecidos em até 4 mg KOH / g de óleo para consumo, exceto no azeite, pode ser de até 15 mg KOH/g, pode-se concluir que o óleo de babaçu obtido a partir de sementes torradas pode ser destinado ao consumo de alimentos.

5.7 Valor de Peróxido

A avaliação do valor de peróxido é uma maneira de avaliar o hidroperóxido resultante da oxidação primária produzida como resultado da oxidação lipídica (Tenyang et al., 2017). O índice de peróxido variou de acordo com a condição aplicada do DCCR, com os dados (Tabela 6). Pode-se observar que a variação de 0,22 meq O₂ / kg de óleo de babaçu (Teste 7) a 1,01 meq O₂/kg de óleo de babaçu (Teste 6). Assim, a temperatura e o tempo de torrefação afetam a alteração no valor do peróxido. A partir dos dados estatísticos, observou-se que o modelo linear ($p = 0,0001$) é adequado para prever o resultado do peróxido. Assim, o gráfico de Pareto e dados da ANOVA (Tabela 6) sugerem que a interação temperatura/tempo ($p = 0,0256$), temperatura ($p < 0,0001$) e tempo ($p = 0,0016$) tiveram influência positiva significativa, aumentando a temperatura e o tempo de torrefação, conseqüentemente, o teor de peróxido será aumentado. Esse aumento pode ser devido ao acúmulo de hidroperóxidos resultante de um ataque de radicais livres em ácidos graxos insaturados (Tenyang et al. 2017) e a formação desses compostos pode ser acelerada pelo binômio tempo-temperatura usado durante o processamento. O modelo ajustado da MSR (Figura 16) para o índice de peróxido é apresentado na Equação 10.

$$PV = 0.4917 + 0.2504T + 0.1388t + 0.115Tt \quad (10)$$

Figura 16 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de torrefação sobre o índice de peróxido do óleo de babaçu.

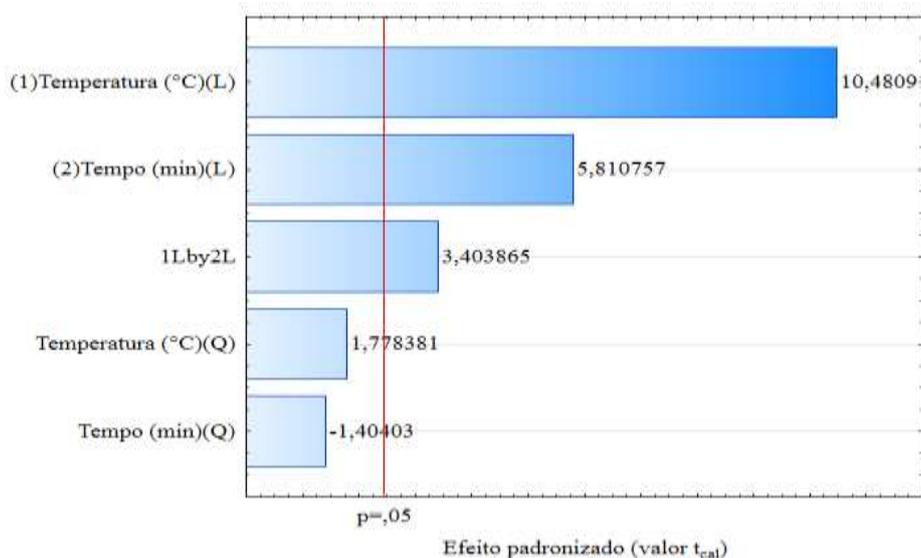
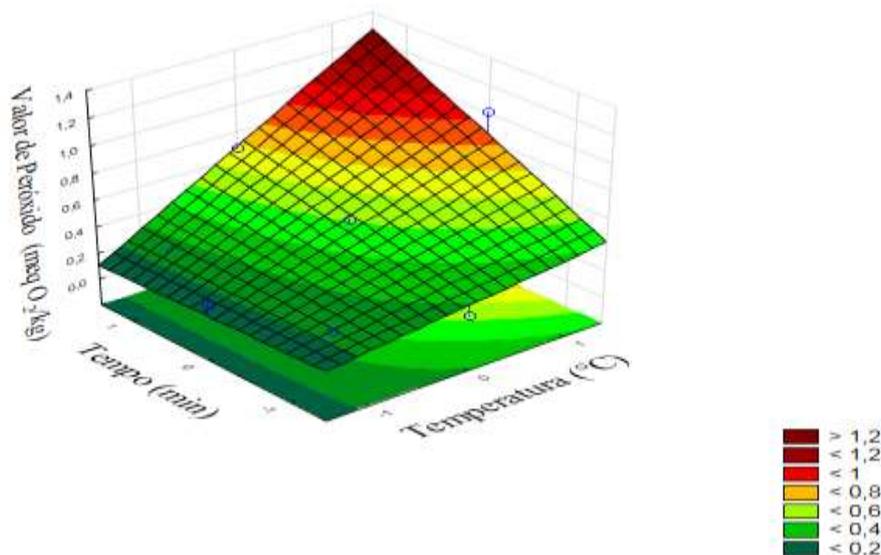


Figura 17 - Superfície de resposta para os efeitos das temperaturas e tempos de torrefação sobre o índice de peróxido do óleo de babaçu.



Com significância de 5%, o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9261$) mostra que o modelo pode prever até 92,61% do resultado real do valor de peróxido e pode ser confirmado pela falta de ajuste que não foi significativa ($p = 0,0799$).

Observações semelhantes foram reportados para o óleo de chia com 1,17 meq O₂/kg (controle) -27,46 meq O₂/kg de óleo chia (900W) (OZCAN et al. 2019), óleo de papoula variando de 1,03 meq O₂/kg (controle) a 2,69 meq O₂/kg e 6,48 meq O₂/kg microondas e sementes de papoula torradas no forno, respectivamente (GHAFOOR et

al, 2019), óleo de soja variando de 1,71 meq O₂/kg a 4,03 meq O₂/kg de óleo de soja torrado em uma bandeja aquecida eletricamente (OZCAN E JUHAIMI, 2014), óleo de semente de abóbora de 0,11 e 0,19 meq O₂/kg para as variedades Gleisdorf e Rustikal sem torrefação, respectivamente, a 1,22 meq O₂/kg e 3,09 meq O₂/kg de óleo de abóbora para as variedades Gleisdorf e Rustikal, respectivamente (POTOCNIK , CIZEJ E KOSIR, 2018), óleo de gergelim variando de 1,31 e 1,83 meq O₂/kg de óleo branco e marrom, respectivamente, a 1,96 e 3,44 meq O₂/kg de óleo de gergelim branco e marrom, respectivamente (TENYANG et al., 2019). Assim, foi possível concluir que a torrefação acelera o processo de oxidação e, conseqüentemente, o aumento de hidroperóxidos. Portanto, como esperado, os maiores valores de peróxido estavam sob condições em que as temperaturas eram maiores ou iguais a 180 °C. Apesar das alterações no valor de peróxido fornecidas pela condição de torrefação aplicada às sementes, os óleos de todos os testes podem ser destinados à preparação de produtos alimentares, pois estão dentro das recomendações do Codex Alimentarius, que consideram o óleo comestível com valor de peróxido menor ou igual a 10 meq O₂/kg de óleo.

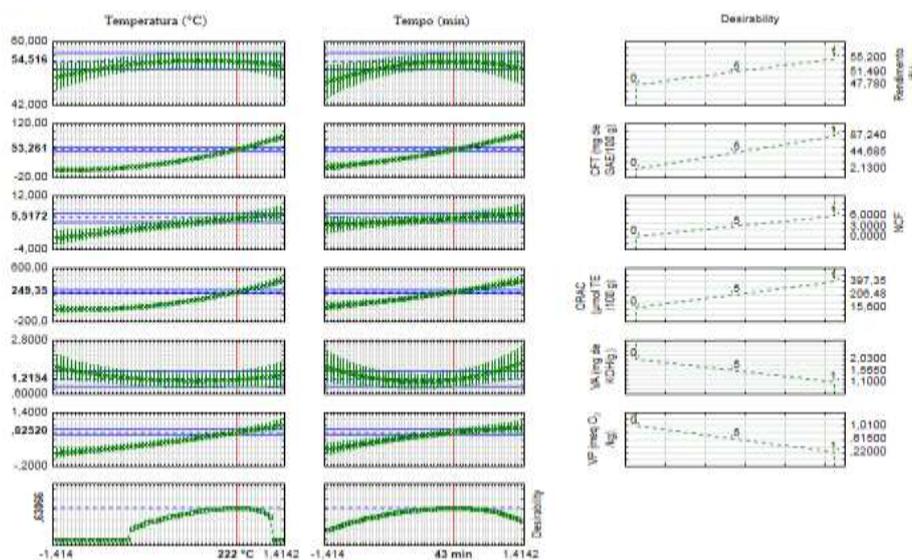
5.8 Função *Desirability*

A interpretação dos resultados pode ser limitada quando, em um projeto experimental, há várias respostas, geralmente sendo uma condição ideal para uma resposta dada, enquanto para outra a mesma condição não é favorável. Por exemplo, a partir das superfícies de resposta Figuras 6(A), 8, 10, 13, 15 e 17, o processo de torrefação de sementes de babaçu melhorou a qualidade bioativa do óleo obtido. No entanto, quando atingiu a maior condição de tempo e temperatura de torrefação, o rendimento foi diminuído. Assim, é necessário o uso de técnicas estatísticas adicionais na análise dos dados. Na literatura, a conveniência é amplamente utilizada combinando modelos individualmente ajustados para cada resposta em uma única resposta univariada (REZENDE, 2017).

Na Figura 18 estão mostrados os dados da função desejável, mostrando as condições ideais de torrefação da semente de babaçu para obter óleo com melhor qualidade biótica. No presente trabalho, a função de *desirability* máxima global, $D = 0,6307$, é alcançada quando a torrefação de sementes de babaçu ocorre a 222 °C / 43 min. Assim, o uso de tais condições experimentais resultará em óleo com rendimento

(54,52%), TPC (53,26 mg GAE/100 g), NPC (número 5,5172 de compostos fenólicos), ORAC (249,35 $\mu\text{mol TE} / 100 \text{ g}$), AV (1,2154 mg KOH) / g) e PV (0,8252 meq O_2 / kg).

Figura 18 - Função desirability global proposta por Derringer & Suich (1980), para as variáveis estudadas em função da temperatura e do tempo de torrefação das sementes de babaçu para obtenção de óleo e os valores preditivos para rendimento, conteúdo de compostos fenólicos, número de compostos fenólicos, captura do radical ORAC, índice de acidez e índice de peróxido.



5.9 Validação experimental das condições otimizadas

A Tabela 9 apresenta os dados dos valores obtidos experimentalmente, previstos em testes de validação da condição ideal de torrefação de sementes. Os coeficientes de variação variaram de 0,1% a 58,9%. Com exceção do TPC e ORAC que apresentaram valores experimentais mais altos do que o previsto, todas as outras respostas foram semelhantes às previstas. Esses resultados demonstram a utilidade e validade do uso do delineamento experimental, MSR e *desirability* na torrefação de sementes de babaçu para obter óleo com maior quantidade de compostos bioativos e capacidade antioxidante.

Tabela 9 - Dados experimentais da validação dos valores estimados em condições otimizadas de torrefação.

Variáveis dependenes	Valor Preditivo	Valor Experimental	% Diferença (CV)
Rendimento (%)	54.52	54.47 ± 4.78	0.1
CFT (mg GAE/100 g)	53.26	91.53 ± 2.41	37.4
NCF (número de compostos fenólicos)	6	7 ± 0.0	16.8
ORAC (µmol TE/100 g)	249.35	605.43 ± 24.95	58.9
VA (mg KOH/g)	1.22	1.08 ± 0.01	8.3
VP (meq O ₂ /kg)	0.83	0.93 ± 0.04	8.2

5.10 Perfil de compostos voláteis do óleo extraído das sementes de babaçu

5.10.1 Identificação da fibra ótima para isolamento de compostos voláteis do óleo de babaçu

Nas Tabelas 10, 11, 12 e 13 estão apresentados os resultados da ANOVA para o número total de compostos, abundância da área total do cromatograma, abundância de ésteres e abundância de lactonas e nas Tabelas 14, 15, 16 e 17 estão apresentados os resultados do Tukey para o número total de compostos, abundância da área total do cromatograma, abundância de ésteres e abundância de lactonas, respectivamente.

Tabela 10 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME no número total de compostos (NTC) adsorvidos.

Fonte	G.L	SQ	SQM	F	pF
Fibra	3	708.00	236.00	∞	<.0001
Resíduo	4	0	0		
Total	7	708.00			
R²	1.0000				

Tabela 11 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na área total de compostos (AT) adsorvidos.

Fonte	G.L	SQ	SQM	F	pF
Fibra	3	8.1317	2.7106	90.56	0.0004
Resíduo	4	1.1973	2.9932		
Total	7	8.2514			
R²	0.9855				

Tabela 12 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na porcentagem da área total de ésteres (%ATE) adsorvidos.

Fonte	G.L	SQ	SQM	F	pF
Fibra	3	1.1712	0.3904	35.35	0.0024
Resíduo	4	0.0442	0.0110		
Total	7	1.2153			
R²	0.9636				

Tabela 13 - ANOVA do experimento sobre o uso de diferentes fibras SPME na porcentagem da área total de lactonas (%ATL) adsorvidos.

Fonte	G.L	SQ	SQM	F	pF
Fibra	3	51.5094	17.1698	5227.30	<.0001
Resíduo	4	0.0131	0.0033		
Total	7	51.5225			
R²	0.9997				

Tabela 14 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração no número total de compostos (NTC) adsorvidos.

Fibra	NTC*
DVB/CAR/PDMS	34.00 ^a
CAR/PDMS	31.00 ^b
PDMS/DVB	29.00 ^c
PDMS	10.00 ^d

*Médias com letra em comum, não diferem entre si a $p \leq 0.05$

NTC - Número Total de Compostos

Tabela 15 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na área total (AT) de compostos adsorvidos.

Fibra	AT*
CAR/PDMS	244569114 ^a
DVB/CAR/PDMS	227907391 ^a
PDMS/DVB	77700210 ^b
PDMS	5390821 ^c

*Médias com letra em comum, não diferem entre si a $p \leq 0.05$

Tabela 16 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na porcentagem de área total de ésteres (%ATE) de compostos adsorvidos.

Fibra	%ATE*
PDMS/DVB	0.9765 ^a
DVB/CAR/PDMS	0.2936 ^b
CAR/PDMS	0.0894 ^b
PDMS	0.0000 ^b

*Médias com letra em comum, não diferem entre si a $p \leq 0.05$

Tabela 17 - Teste de tukey sobre o impacto da fibra de extração na porcentagem de área total de lactonas (%ATL) de compostos adsorvidos.

Fibra	%ATL*
PDMS	8.7516 ^a
PDMS/DVB	7.6730 ^b
DVB/CAR/PDMS	4.1455 ^c
CAR/PDMS	2.5136 ^d

*Médias com letra em comum, não diferem entre si a $p \leq 0.05$

A abundância da área total do cromatograma obtida para cada fibra SPME está apresentada na Tabela 18. Conforme o teste de Tukey, as fibras revestidas com DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS e PDMS/DVB foram as que extraíram a maior quantidade de compostos voláteis com 34, 31 e 29 compostos, respectivamente (Tabela 14). O número total de compostos extraído com fibra revestida com PDMS foram os mais baixos. Portanto, a fibra revestida com PDMS pode ser descartada pelas baixas contagens da área total de compostos e ao menor número de compostos extraídos.

As fibras revestidas com DVB/CAR/PDMS e CAR/PDMS tem sido reportadas em diversos estudos com melhor absorvedoras de compostos voláteis nas mais diferentes matrizes alimentares. A falta de estudos sobre aplicação de diferentes fibras, incluindo DVB/CAR/PDMS e CAR/PDMS, nos voláteis de óleos, sugerem a comparação com outras matrizes alimentares. Yu et al., (2008) reportaram que o revestimento CAR/PDMS e DVB/CAR/PDMS extraíram melhor os compostos voláteis

do bacon tradicional chinês (CSCB). Lorenzo (2014) reportou que o tempo de extração em compostos voláteis de lombo de porco curado foi melhor extraído pelos revestimentos DVB/CAR/PDMS e CAR/PDMS. Ceva-Antunes et al., (2006) verificaram, em seu estudo sobre o uso de diferentes fibras na composição volátil de seriguela que as fibras revestidas com DVB/CAR/PDMS e CAR/PDMS se mostraram mais eficientes na captura de compostos voláteis.

Foram detectados 39 compostos voláteis no óleo de babaçu utilizando diferentes fibras (Tabela 18). Destes, 31 foram identificados com base em seus espectros de massas e índices de retenção linear em coluna polar (VF-23-MS) e 8 foram identificados apenas com base em seus espectros de massas. A Tabela 18 apresenta os compostos voláteis identificados, seus respectivos índices de retenção linear na coluna VF-23-MS (polar) seus percentuais de área relativa no cromatogramas e a qualidade de seus aromas como relatado na literatura científica.

No presente estudo a fibra DVB/CAR/PDMS foi escolhida por absorver o maior número de compostos voláteis (Tabela 14) e também por apresentar maior abundância de lactonas, responsáveis pelo aroma de coco, comparada a abundância de CAR/PDMS.

Considerando a fibra revestida por DVB/CAR/PDMS da Tabela 18, a classe majoritária do óleo de babaçu (*in natura*) foram as cetonas, representando aproximadamente 72.51% da área total do cromatogramas, seguido de álcoois (~22%) e lactonas (~4.14%). Ésteres (~0.48% da área total do cromatograma), aldeídos (~0.34%), compostos aromáticos (0.29%) e terpenos (0.22%) representaram a classe de compostos minoritários no óleo de babaçu.

Os compostos voláteis quantitativamente majoritários do óleo extraído da semente de babaçu foram das classes das cetonas, álcoois e lactonas. Da classe das cetonas destacam-se 2-heptanone, representando 44.95% da área total do cromatograma, 2-nonanone (~16.23%) e 2-dodecanone (~8.14%). Da classe dos álcoois destacam-se 2-heptanol (~16.43%) e 2-nonanol (~2.51%). Das lactonas destacam-se a 2(5H)-furanone, 4-hydroxy-3,5-dimethyl- (~3.93% da área total do cromatograma) e 2(3H)-furanone, 5-butyldihydro- (~0.12%).

Tabela 18 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa das fibras DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS e PDMS e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR exp	IR lit	DVB/CAR/PDM	PDMS/DV	CAR/PDM	PDMS	Odor
			S	B	S		
Álcoois							
Ethanol	971	959	0	ND	0.42	ND	alcolico
Isopropyl Alcohol	973	975	0	ND	0.21	ND	alcolico
2-Pentanol	1102	1121	1.03	0.14	5.4	ND	verde
1-Butanol, 3-methyl-	1183	1190	0.14	ND	0.48	ND	fermentado gorduroso,
2-Hexanol	1214	1216	0.1	ND	0.24	ND	frutado
1-Pentanol	1228	1244	0.08	ND	0.35	ND	fermentado
2-Heptanol	1324	1234	16.43	8.07	16.59	6.48	cítrico
1-Hexanol	1342	1352	0.39	0.13	0.56	ND	herbal
1-Heptanol	1457	1445	0.14	0.08	0.07	ND	verde
2-Nonanol	1543	1538	2.51	4.23	0.55	2.54	ceroso, verde
1-Octanol	1571	1573	0.85	1.39	0.25	ND	ceroso
1-Nonanol	1685	1685	0.03	0.11	ND	ND	floral
Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	1692	1636	0	1.27	0.02	ND	
Citronellol	1702	1735	0.02	0.58	ND	ND	floral
2-Undecanol	1761	1738	0.3	0.84	0.09	1.41	cera

Tabela 18 – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa das fibras DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS e PDMS e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	Ircal	Irlet	DVB/CAR/PDMS	PDMS/DVB	CAR/PDMS	PDMS	Odor
Aldeídos							
Hexanal	1150	1123	0.11	0.05	0.29	ND	verde, gordo
Octanal	1382		0.03	ND	ND	ND	ceroso, cítrico
Nonanal	1497		0.2	0.32	0.03	ND	ceroso, cítrico,
Cetonas							
2-Butanone	988	930	ND	ND	0.12	ND	frutado
2-Pentanone	1045	1005	1.88	ND	7.77	ND	frutado
2-Hexanone	1165		0.19	ND	0.66	ND	amanteigado
2-Heptanone	1280		44.95	18.63	56.81	13.93	queijo, fruta
2-Octanone	1393		1.03	0.74	0.54	ND	queijo mofado
2-Nonanone	1510		16.23	26.67	4.81	16.29	frutado, doce
2-Dodecanone	1741	1698	8.14	26.64	0.85	49.17	cítrico
2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-	1824		0.06	0.09	0.02	ND	ervas
2-Pentadecanone	1964	1998	0.02	0.19	ND	1.04	floral
Esteres							
Octanoic acid, methyl ester	1447	1417	0.32	0.52	0.06	ND	ceroso, doce
Octanoic acid, ethyl ester	1502	1451	0.09	0.2	0.03	ND	doce, frutado
Decanoic acid, methyl ester	1667	1628	0.04	0.14	ND	ND	fermentado
Decanoic acid, ethyl ester	1718	1665	0.03	0.11	ND	ND	doce

Tabela 18 – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa das fibras DVB/CAR/PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS e PDMS e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	Ircal	Irlit	DVB/CAR/PDM S	PDMS/DV B	CAR/PDM S	PDMS	Odor
Compostos aromáticos							
Benzaldehyde	1612	1558	0.18	0.24	0.17	ND	amêndoa, frutado
Naphthalene	1848		0.12	0.72	0.01	0.37	alcatrão
Compostos terpênicos							
3-Carene	1140	1142	ND	ND	0.07	ND	cítrico
Limonene	1196	1188	0.14	0.08	ND	ND	cítrico, laranja
trans- β -Ocimene	1234	1250	0.06	0.12	ND	ND	floral
Lactonas							
2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro-	1922	1924	0.12	0.2	0.17	0.78	coco verde
2(3H)-Furanone, 5-hexyldihydro-	2047	2090	0.1	0.17	0.07	ND	
2(5H)-Furanone, 4-hydroxy-3,5-dimethyl-	2200	2225	3.93	7.31	2.28	7.97	doce, caramélico

5.10.2 Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis do óleo de babaçu

Na Tabela 19, estão apresentados os efeitos que as variações da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME ao headspace da amostra, provocaram sobre as abundâncias total dos picos de: i – todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação lipídica (Att); ii – classe química de terpenos (At); iii – classe química de ésteres (Ae); iv – classe química de lactonas (Al); v – classe química de produtos da oxidação lipídica (Ao).

Os gráficos de Pareto mostrado nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23 demonstraram que os efeitos quadráticos (Q) da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME foram significativos a $p < 0,05$ para a abundância de compostos terpênicos, abundância de ésteres e abundância de compostos voláteis oriundos da oxidação enquanto, os efeitos lineares da temperatura foram significativos a $p < 0,05$ para abundância da área total de compostos voláteis exceto oriundos da oxidação e abundância de lactonas.

Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto aqueles oriundos da oxidação.

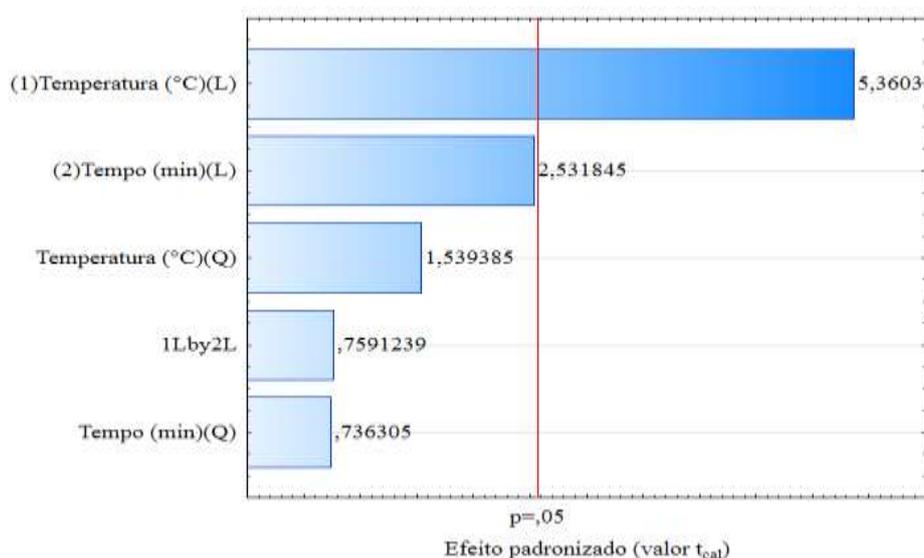


Tabela 19 - Efeito do tempo e exposição da fibra SPME sobre a abundância total dos grupos e classes químicas de compostos voláteis de interesse.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes				
	Temperatura de adsorção (°C)	Tempo de adsorção (min)	Att (x10 ⁶)	At (x10 ⁶)	Ae (x10 ⁶)	Al (x10 ⁶)	Ao (x10 ⁶)
1	44,4(-1)	24,4(-1)	92,28	0,14	0	1,79	0,24
2	44,4(-1)	45,6(+1)	134,21	0,45	0	2,35	0,13
3	65,6(+1)	24,4(-1)	236,12	1,59	1,99	6,56	0,71
4	65,6(+1)	45,6(+1)	337,24	1,3	3,26	9,77	1,02
5	40(-1,41)	35(0)	90,28	0	0	1,61	0,08
6	70(+1,41)	35(0)	262,96	0,68	2,12	7,39	0,74
7	55(0)	20(-1,41)	102,14	0	0	2,25	0
8	55(0)	50(+1,41)	198,4	2,26	0	4,47	0
9	55(0)	35(0)	101,89	0	0	2,25	0
10	55(0)	35(0)	186,85	0	0	4,08	0
11	55(0)	35(0)	144,37	0	0	3,16	0

Figura 20 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância terpenos.

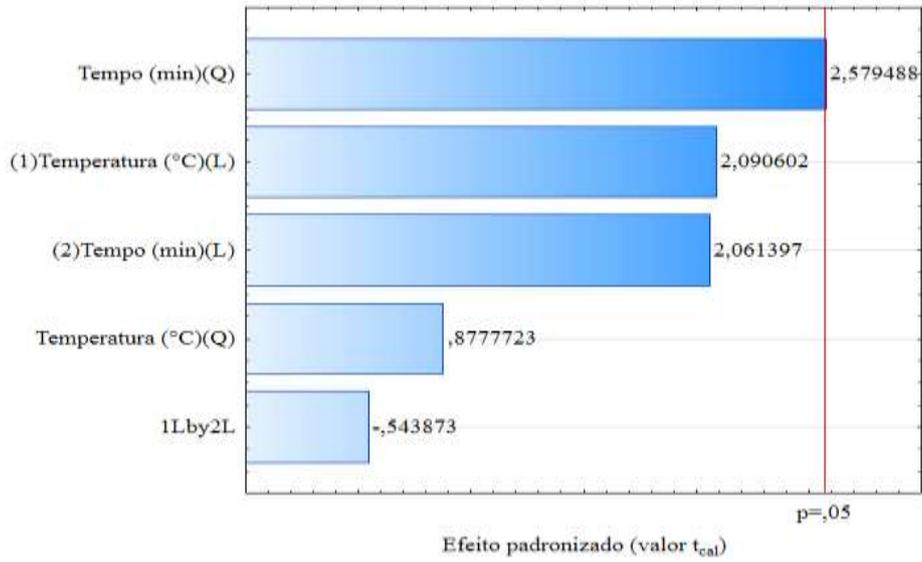


Figura 21 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância ésteres.

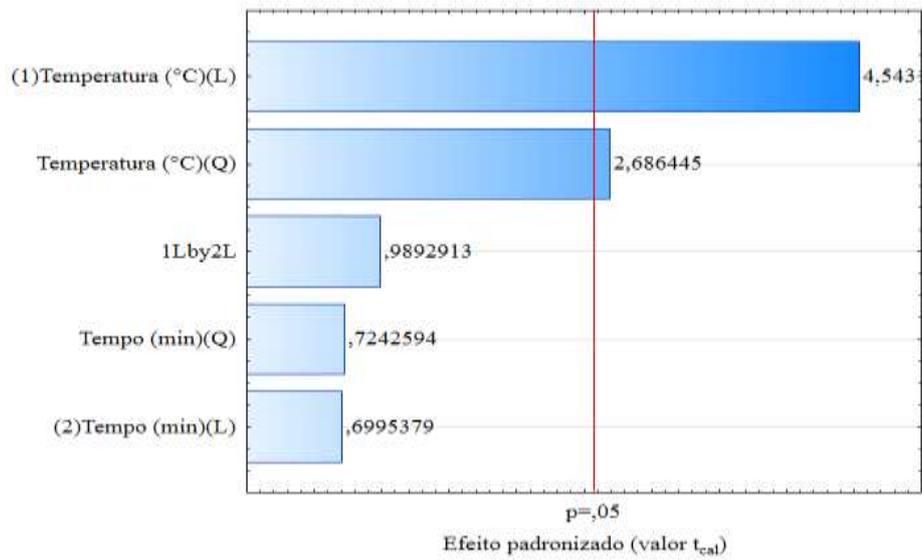


Figura 22 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância lactonas.

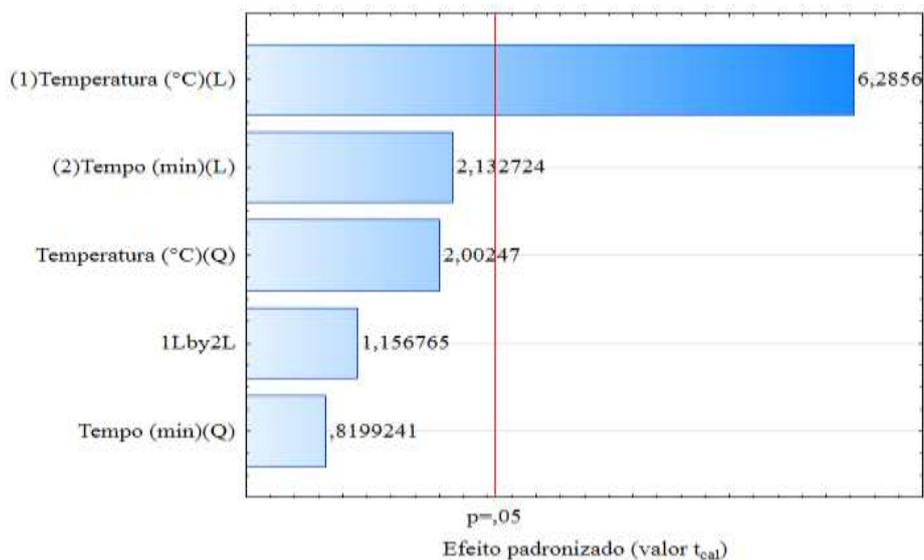
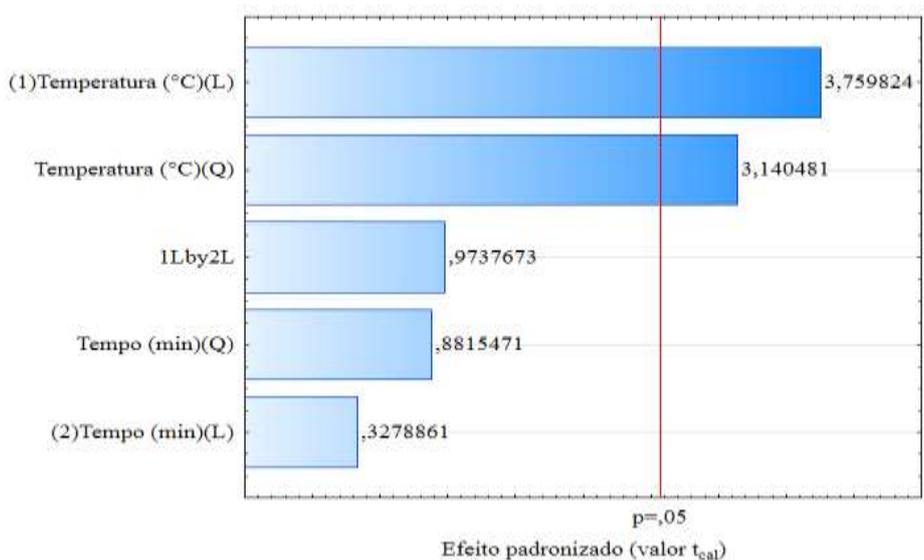


Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME sobre a abundância de voláteis oxidados.



Na Tabela 20 é apresentada os modelos ajustados para cada classe de voláteis estudadas, bem como os coeficientes de determinação dos modelos (R^2), com suas probabilidades de significâncias (pR^2) e os valores de F e correspondentes probabilidades de significância (pF) do teste do lack-of-fit de cada modelo.

Tabela 20 - Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando aos efeitos da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de semente de babaçu, sobre a abundância total de cada grupo de voláteis estudados.

Grupo de voláteis	Modelo¹	R²	pR²	F_{lack-of-fit}	pF_{lack-of-fit}
Todos os voláteis (exceto da oxidação)	Att = $171,52 \times 10^6 + 73,88 \times 10^6 X_1$	0,67	0.0022	1,4522	0,4666
Terpenos	At = $0,19 \times 10^6 + 0,54 \times 10^6 X_2$	0,29	0,0897	3,0139	0,1161
Ésteres	Ae = $0,18 \times 10^6 + 1,03 \times 10^6 X_1 + 0,67 \times 10^6 X_1^2$	0,80	0.0017	7.7175	0.0219
Lactonas	Al = $4,15 \times 10^6 + 2,54 \times 10^6 X_1$	0,73	0.0009	3.0622	0.2682
Oxidação	Ao = $0,07 \times 10^6 + 0,29 \times 10^6 X_1 + 0,26 \times 10^6 X_1^2$	0,77	0.0026	14.6225	0.0049

Analisando os dados da Tabela 20, verifica-se que os coeficientes de determinação da regressão (R^2) para os modelos foram válidos para fins preditivos, destacando-se o valor de 0,73 para o modelo de abundância de lactonas, indicando que o modelo pode explicar 73% da variação da extração dos compostos. Os modelos de regressão para as variáveis estudadas foram satisfatórios, visto que o pR^2 foram inferiores a $p < 0,05$, com exceção para abundância de terpenos com $p > 0,05$. Além disso, os modelos, para abundância total de compostos voláteis (exceto oriundos da oxidação) e lactonas, apresentaram ajuste adequado, uma vez que os valores do $pF_{\text{lack-of-fit}}$ não foram significativos ao nível de significância de 5%. Esses modelos foram utilizados para gerar as superfícies de respostas, mostradas nas Figuras 24, 25, 26, 27 e 28.

Figura 24 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a somatória da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os oriundos da oxidação (A e B).

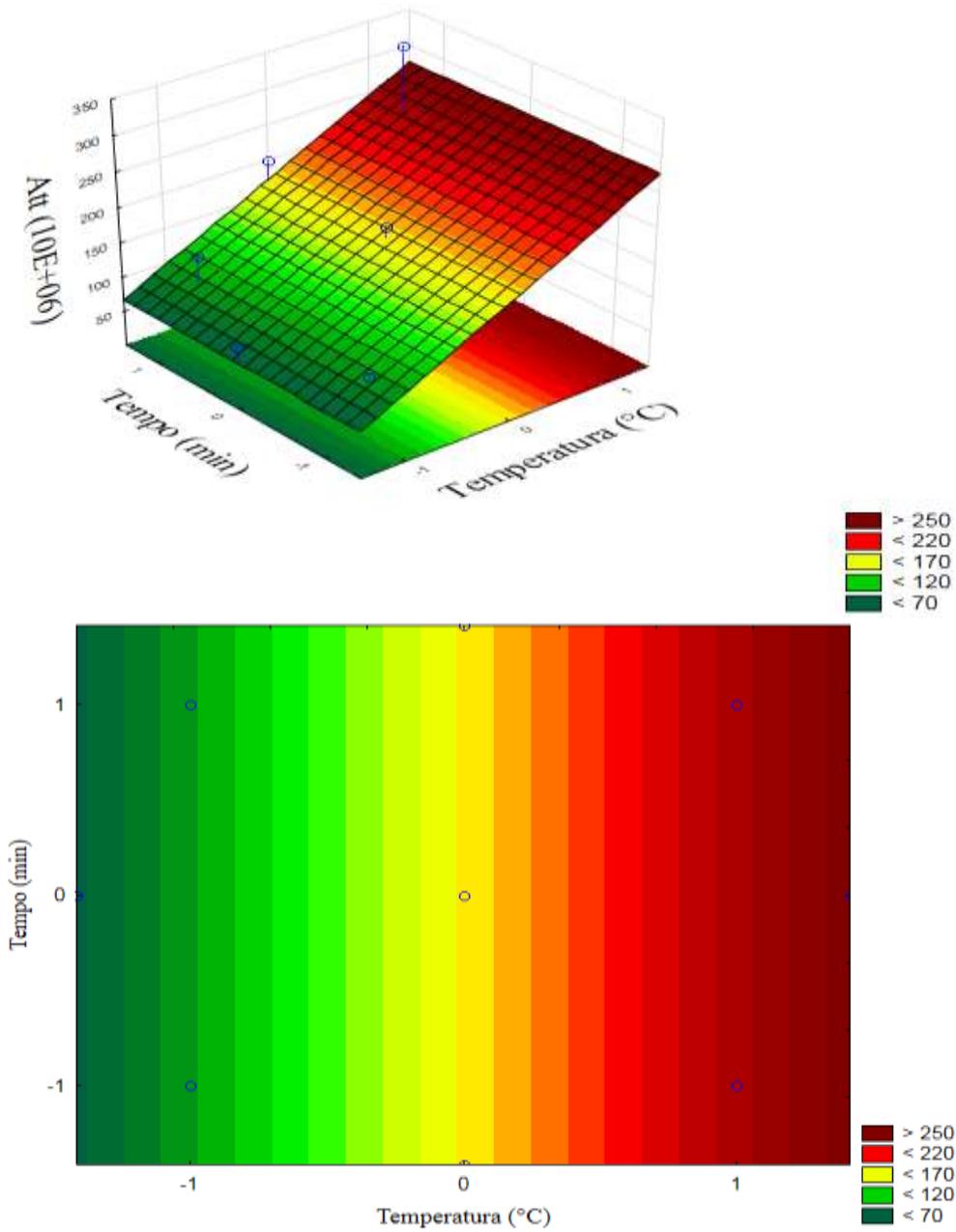


Figura 25 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os terpenos (A e B).

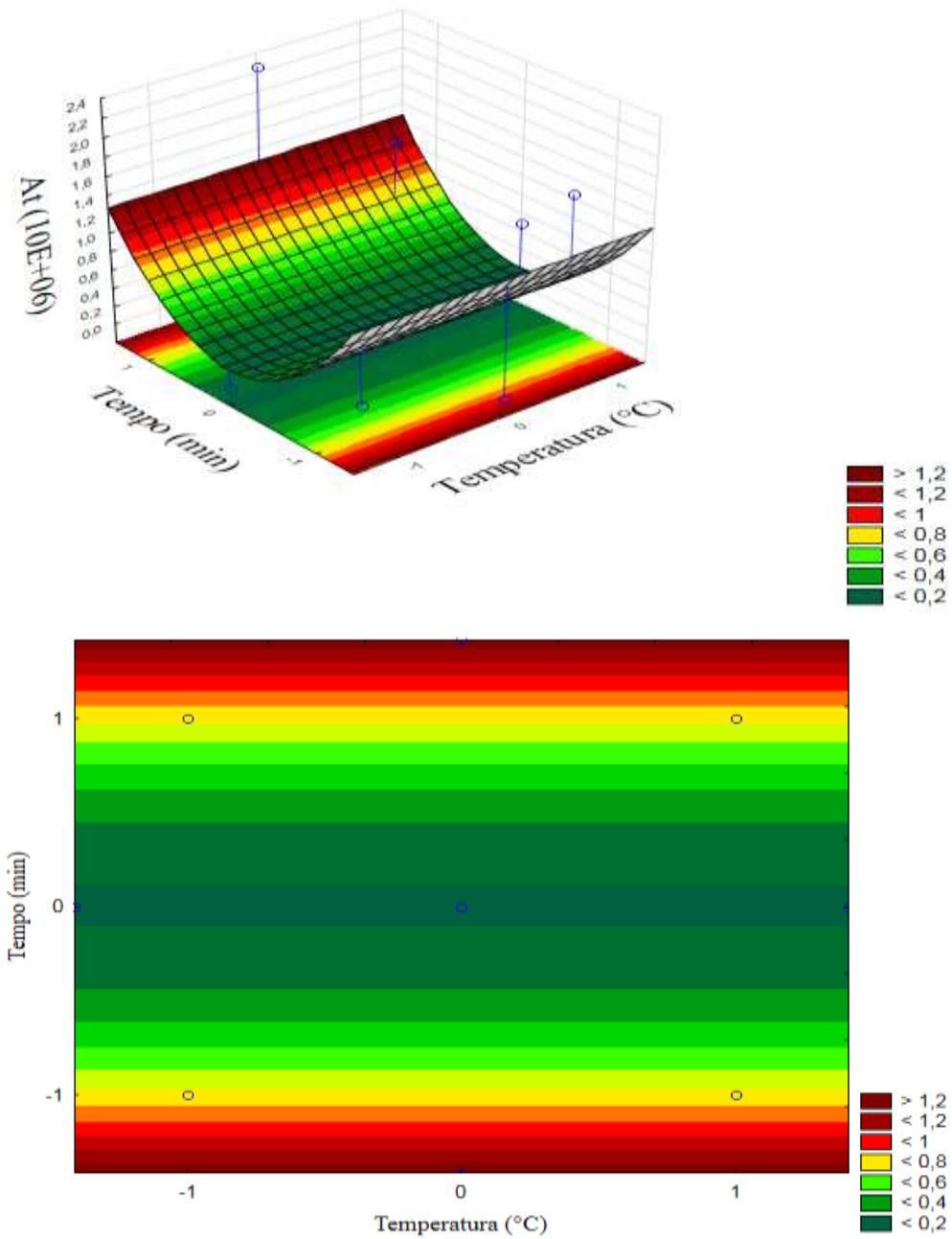


Figura 26 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os ésteres (A e B).

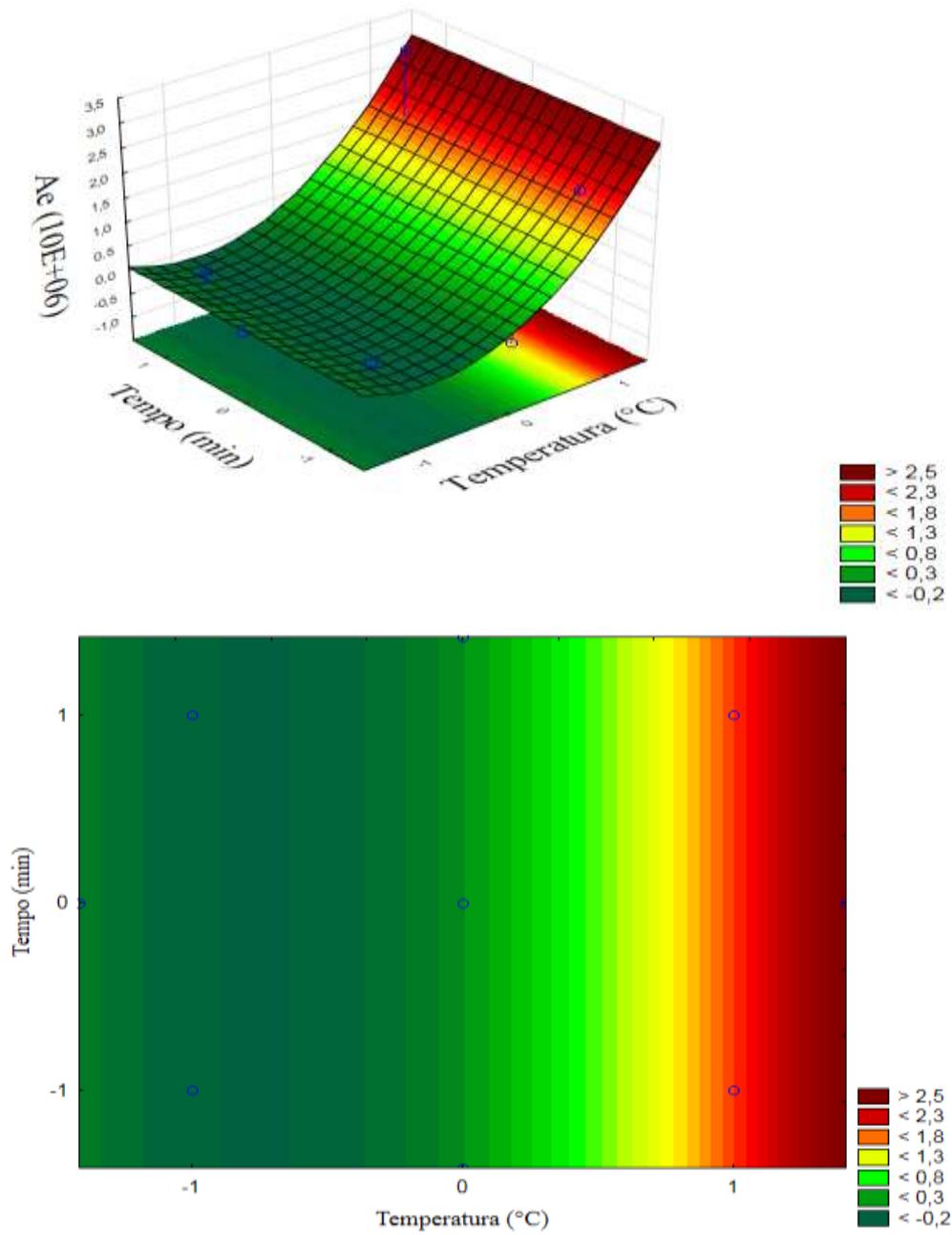


Figura 27 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos as lactonas (A e B).

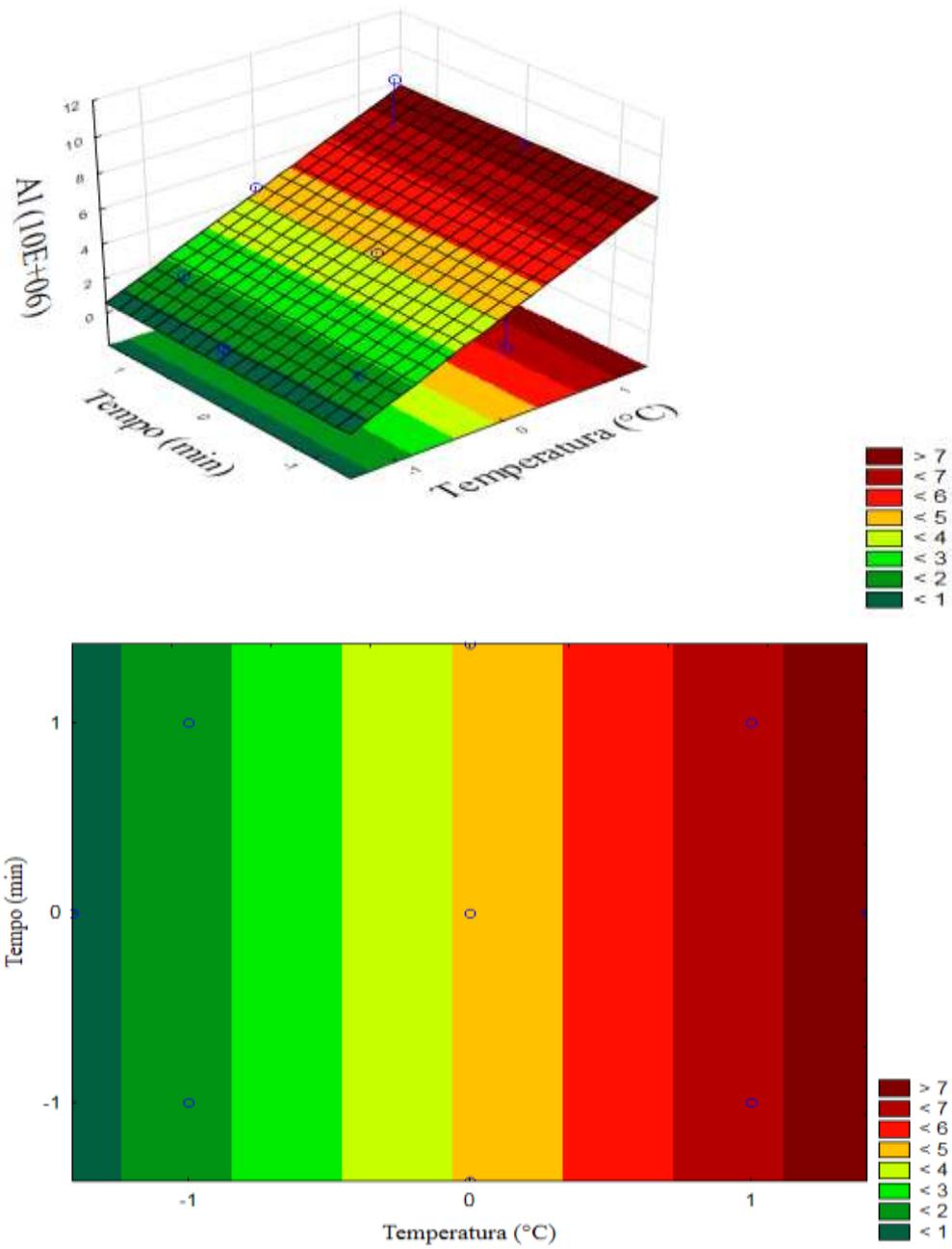
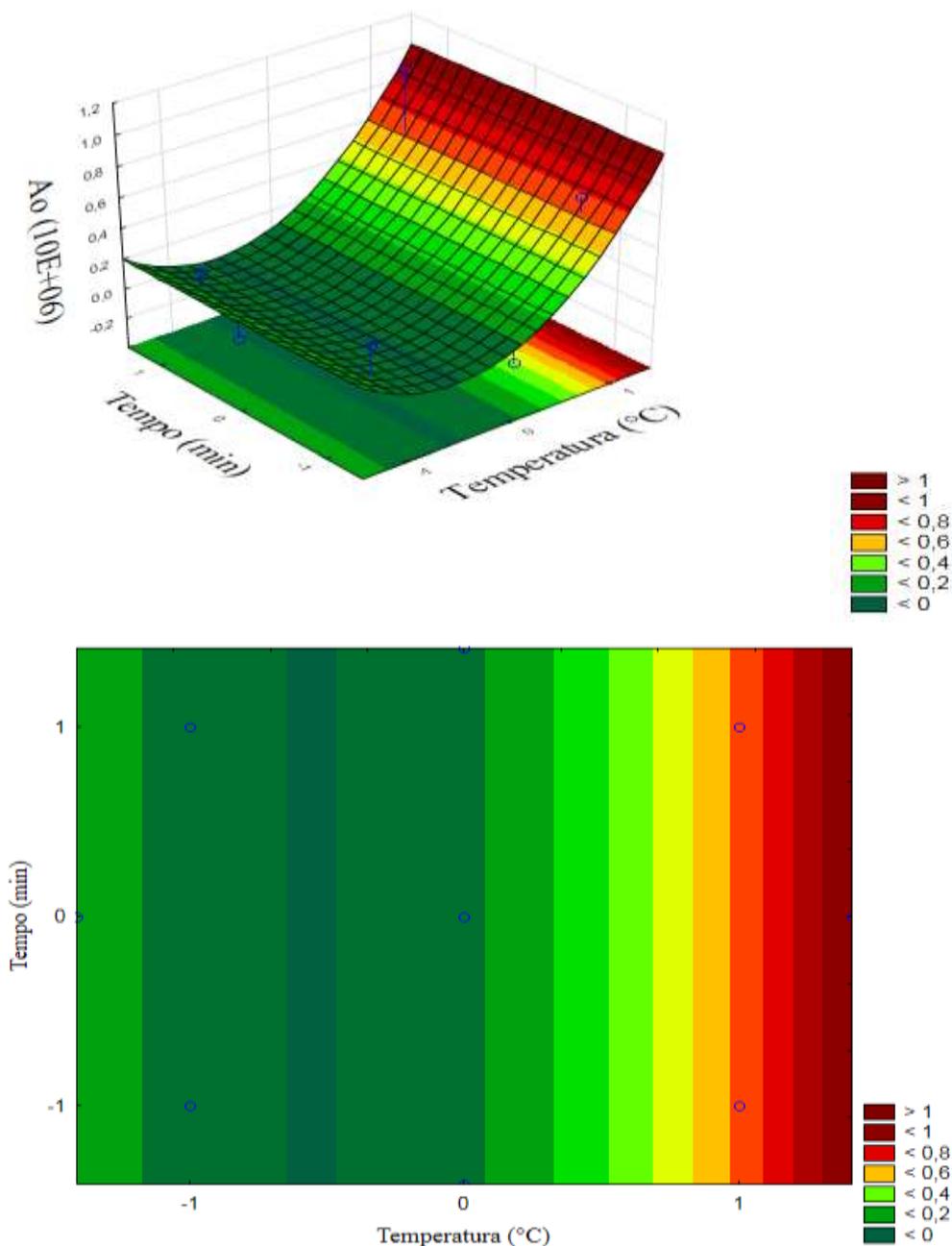


Figura 28 - Superfície de resposta e curva de contorno para os efeitos das temperaturas e dos tempos de exposição da fibra SPME sobre a abundância dos picos de todos os voláteis de oxidação (A e B).

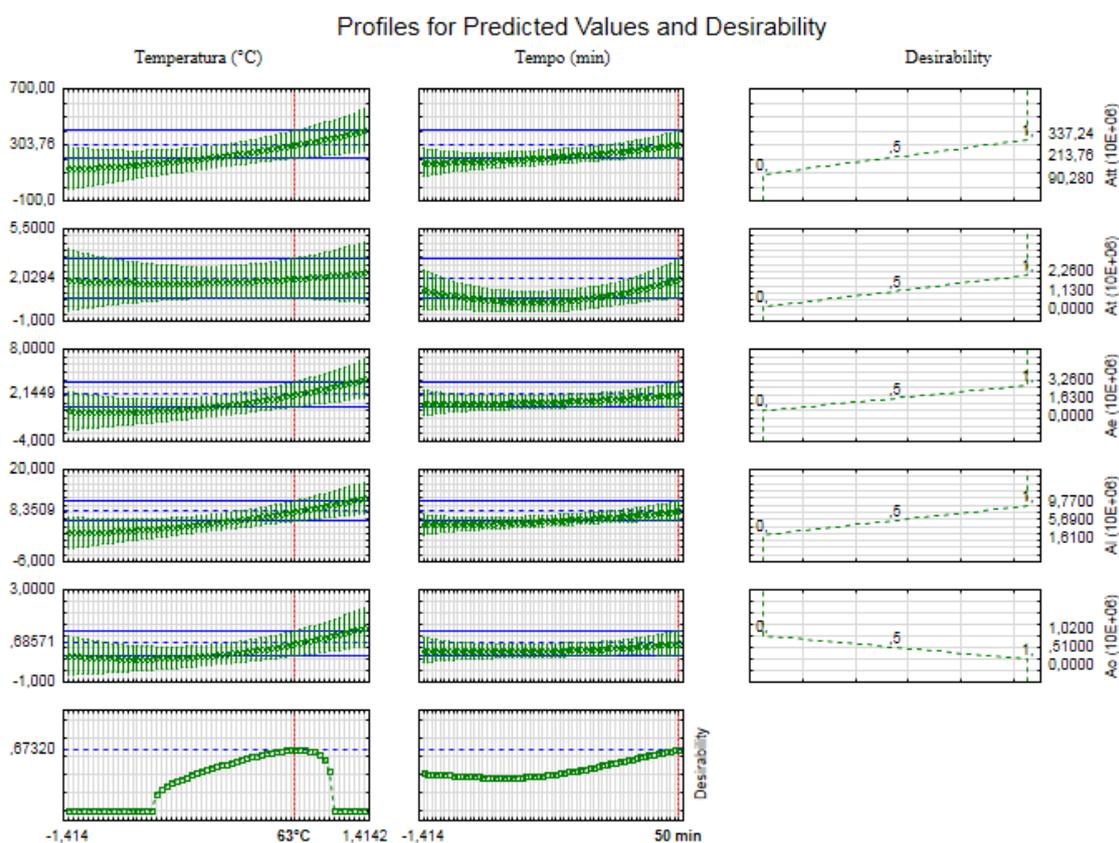


As superfícies de resposta e as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 24, 25, 26, 27 e 28 demonstram que temperaturas de extração mais elevadas e tempos maiores de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de babaçu aumentaram a adsorção de compostos voláteis pela fibra. No entanto, elevadas temperaturas podem favorecer a ocorrência de formação de compostos de oxidação lipídica, o que é indesejável, tornando a interpretação mais dificultada. Assim, faz-se necessária utilizar-

se de ferramenta adicional para analisar adequadamente os dados, no caso, a função *Desirability* proposta por Derringer & Suich (1980).

A função *Desirability*, (Figura 29) mostra as condições operacionais que levam a otimização do isolamento dos compostos voláteis do óleo de babaçu, que foram: temperatura de extração e tempo de exposição da fibra igual 63°C e 50 min, respectivamente, mostrando que nas condições ótimas de extração, as abundâncias de compostos voláteis serão iguais a: $303,76 \times 10^6$ para abundância total dos voláteis (exceto oriundos da oxidação); $2,03 \times 10^6$ para terpenos; $2,14 \times 10^6$ para ésteres; $8,35 \times 10^6$ para lactonas e $0,69 \times 10^6$ para compostos oriundos da oxidação.

Figura 29 - Função desirability global proposta por Derringer & Suich (1980), para as variáveis estudadas em função da temperatura e do tempo de exposição da fibra SPME ao headspace do óleo de babaçu para obtenção dos voláteis e os valores preditivos para abundância da área total dos voláteis do cromatograma (exceto os oriundos da oxidação), abundância de terpenos, de ésteres, lactonas e voláteis da oxidação.



5.11 Compostos voláteis do óleo de sementes (*in natura*) de babaçu e do óleo de sementes de babaçu obtido nas condições otimizadas da torrefação

Foram detectados 89 compostos voláteis no óleo extraído de babaçu de sementes sem tratamento e com torrefação (Tabela 21). Destes, 74 foram identificados com base em seus espectros de massas e índice de retenção linear em coluna DB-5MS (apolar); 1 foi identificado apenas com base em seu espectro de massas e 14 não puderam ser identificados. A Tabela 21 apresenta os compostos voláteis identificados, os respectivos índices de retenção na coluna DB-5MS (apolar), seus percentuais de área relativa no cromatograma.

No presente estudo foram detectados 42 compostos voláteis no óleo de babaçu obtidos de sementes sem tratamento térmico (Tabela 21). Conforme verificado na Tabela 20, a classe química majoritária no óleo de babaçu foi do terpeno, representando aproximadamente 36,30% da área total do cromatograma, sendo seguidos por cetonas (~35,59%), pelos ácidos (14,80%), álcoois (~7,85%), lactonas (2,95%), ésteres (~2,22%), compostos não identificados (0,22%) e hidrocarboneto (0,06%). Das diversas classes químicas presentes no óleo de babaçu, os compostos majoritários foram de diferentes classes. Destacam-se para terpenos o limoneno, representando ~33,46% da área total do cromatograma, seguido por 2-nonanona representando ~14,00% para cetona enquanto para a classe de lactonas, a 2H-pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl-representou ~2,34% do cromatograma.

Foram detectados 60 compostos voláteis no óleo de babaçu extraído de sementes torradas da condição otimizada. Conforme dados da Tabela 21, diversas classes químicas de compostos voláteis foram observadas, sendo os furanos a classe majoritária, representando aproximadamente 45,33% da área total do cromatograma, seguido por pirazinas (13,12%), pirano (~12,69%) e pirroles (~7,21%) e outros compostos não identificados que corresponderam a aproximadamente 5,63% do cromatograma total. Os compostos minoritários foram as cetonas (~4,57%), ácidos (~4,53%), lactonas (3,17%), ésteres (2,58%) e aldeídos (~0,42%).

Tabela 21 - Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Terpenos					
α -Pinene	927	927	0.93	ND	doce amadeirado
β -Pinene	970	970	0.65	ND	amadeirado, nota fresca de feno
3-Carene	1003	1005	0.85	ND	
o-Cymene	1020	1020	0.09	ND	
Limonene	1025	1025	33.46	ND	cítrico
(E)- β -Ocymene	1034	1033	0.04	ND	citrino tropical verde, amadeirado
cis- β -Ocimene	1044	1043	0.05	ND	floral
γ -Terpinene	1053	1054	0.13	ND	cítrico
Terpinolene	1080	1082	0.07	ND	citrus doce
Citronellal	1154	1154	ND	0.18	doce, ceroso
Caryophyllene	1408	1407	0.03	ND	

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Pirazinas					
Pyrazine	767	747	ND	0.37	noz torrada
Pyrazine, methyl-	819	819	ND	1.1	noz torrada
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	910	910	ND	4.88	noz, amendoim, levemente torrado
Pyrazine, ethenyl-	926	928	ND	0.7	
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	995	995	ND	1.67	batata torrada
Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	999	999	ND	2.09	amendoim torrado
Pyrazine, (1-methylethenyl)-	1102	1092	ND	0.39	torrado
5-Methyl -6,7-dihydrocyclopentapyrazine	1136	1139	ND	0.54	
Pyrazine, 2-methyl-5-(1-propenyl)-, (E)-	1183	1190	ND	1.16	
Pyrazine, 3,5-dimethyl-2-propyl-	1162	1152	ND	0.2	avelã queimada

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Furanos e Pirano					
Furfural	825	825	ND	10.15	doce, amadeirado, caramélico
2-Furanmethanol	854	854	ND	17.71	alcólico, amadeirado, café
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	902	900	ND	1.31	
2-Furanmethanol, 5-methyl-	951	953	ND	0.33	
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	960	962	ND	10.91	caramélico
Isomaltol	974	981	ND	1.63	caramélico
Ethanone, 1-(1,4,5,6-tetrahydro-2-pyridinyl)-	1036	1017	ND	0.35	
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	1089	1090	ND	2.72	caramélico
Maltol	1118	1112	ND	12.64	doce, caramélico
2-Butanone, 4-(5-methyl-2-furanyl)-	1169	1160	ND	0.2	amargo, torrado
5-Hydroxymethylfurfural	1227	1224	ND	0.54	caramelico, amanteigado, ceroso

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Cetonas					
2-Heptanone	887	889	10.82	0.63	cetônico, frutado, banana verde
Furyl hydroxymethyl ketone	1077	1070	ND	2.14	
2-Nonanone	1091	1091	14.01	1.01	frutado
2-Undecanone	1293	1293	10.69	0.71	frutado, ceroso
2-Tridecanone	1491	1489	0.05	0.07	
Ácido					
Octanoic acid	1209	1197	11.98	3.51	gorduroso, rançoso
Decanoic acid	1378	1380	1.63	0.73	
Dodecanoic acid	1563	1562	1.19	0.12	

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Álcool					
2-Heptanol	902	903	3.99	ND	frutado verde
1-Octanol	1071	1071	1.19	ND	ceroso, coco gorduroso
2-Nonanol	1103	1103	2.14	ND	ceroso, queijo
1-Nonanol	1172	1173	0.09	ND	floral
1-Octanol, 2-butyl-	1271	1277	0.05	ND	
2-Undecanol	1302	1307	0.38	ND	ceroso, oleoso
Pirrois					
Pyrrole-2-aldehyde	1023	1031	ND	3.76	café mofado
1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-ethyl-	1043	1046	ND	0.32	assado
2-Acetylpyrrole	1071	1072	ND	2.47	noz mofado
1H-Pyrrole, 1-(2-furanylmethyl)-	1175	1172	ND	0.67	café frutado

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Lactonas					
2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl- 2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-methyl-	946	958	0.03	ND	gorduroso
	1086	1084	0.27	ND	coco frutado cremoso
2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro- 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6- methyl-	1248	1261	0.08	ND	coco doce ceroso
	1148	1150	ND	1.36	
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl-	1276	1288	2.34	1.66	coco, cremoso
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl-	1482	1490	0.24	0.15	
Ésteres					
Hexanoic acid, methyl ester	922	922	0.02	ND	frutado gorduroso
Octanoic acid, methyl ester	1124	1123	1.6	1.09	ceroso, gordo
Octanoic acid, ethyl ester	1191	1193	ND	1.1	ceroso, doce, frutado
Acetic acid, nonyl ester	1310	1311	0.03	ND	
Decanoic acid, methyl ester	1323	1326	0.28	0.19	
Decanoic acid, ethyl ester	1394	1394	0.05	0.07	
Dodecanoic acid, methyl ester	1518	1521	0.13	ND	
Dodecanoic acid, ethyl ester	1591	1591	0.04	0.28	

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	IR lit	ST (% Área)	TO (% Área)	Aroma
Aldeído					
Benzeneacetaldehyde	1040	1040	ND	0.32	doce, floral
2-Propenal, 3-phenyl-	1315	1303	ND	0.1	
Outros					
Cyclotene	1027	1029	ND	0.84	caramélico, café
2-Hydroxymethylthiophene	1029	1000	ND	0.63	café torrado
Ethylamine, N-(1-butylpentylidene)-	1094	1107	ND	0.39	
Hydroxylamine, O-decyl-	1099	1100	ND	0.39	
Naphthalene	1175	1178	0.08	ND	alcatrão
Picolinamide	1258	1268	ND	0.18	
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	1319	1275	0.02	ND	
Vanillin	1389	1391	ND	0.19	

Tabela 21 (Continuação) – Compostos voláteis identificados no óleo extraído das sementes de babaçu de sementes não torradas (ST) e de sementes torradas (TO), agrupados de acordo com a classe química, com seus respectivos índices de retenção linear encontrados experimentalmente (IR exp.) e na literatura (IR lit.), % de área relativa (% Área) e descrição do aroma conforme consta na literatura.

Composto	IR cal	ST (% Área)	TO (% Área)
NI	781	ND	0.48
NI	1048	0.07	ND
NI	1119	0.06	ND
NI	1131	ND	0.34
NI	1159	ND	0.27
NI	1167	ND	0.22
NI	1173	ND	0.33
NI	1252	ND	0.84
NI	1281	ND	0.27
NI	1321	ND	0.05
NI	1404	ND	0.09
NI	1423	ND	0.07
NI	1472	0.02	ND
NI	1523	0.04	ND

Podemos observar que ocorreu mudança expressiva nos compostos voláteis quando comparados os voláteis do óleo da semente sem e com tratamento térmico. Pode-se observar que ocorreu o aparecimento de compostos furanos e piranos, que são conhecidos por serem gerados a partir da degradação e fragmentação do açúcar durante o processo térmico. Por exemplo, o maltol e o isomaltol são formados pela via da 1,2-enolização dos compostos de Amadori na reação de Maillard, enquanto o 5-(hidroximetil)furfural e o furfural são formados pela via da 2,3-enolização.

As pirazinas por sua vez são formadas a partir da condensação de carbonil-amina de dois amino-cetonas, que são gerados durante a degradação de Strecker o que pode ser observado no presente estudo em que houve a indução da formação de pirazinas durante o processo de torrefação das sementes pois no óleo de sementes sem tratamento térmico não foi observado a presença de tais compostos.

A torrefação é conhecida por ser um processo em que ocorrem reações complexas como reação de Maillard, oxidação, degradação térmica, degradação de Strecker e caramelização, levando à geração de inúmeros compostos voláteis.

Vale ressaltar que os compostos majoritários das classes dos furanos, 2-furanmetanol e 2-furancarboxaldeído, 5-metil são gerados pela degradação dos carboidratos.

6 CONCLUSÃO

A torrefação de sementes de babaçu antes da extração do óleo aumentou a quantidade de compostos fenólicos no óleo. A otimização da torrefação de sementes foi examinada com sucesso usando o MSR e a função *Desirability*. A temperatura de torrefação de 222 °C por 43 min foram as condições operacionais que levaram à otimização do processo de torrefação com o aumento máximo de compostos bioativos no óleo. Para as variáveis de resposta, os resultados experimentais são semelhantes aos preditivos, indicando que o DCCR foi satisfatório ao otimizar as várias respostas simultaneamente. A torrefação das sementes de babaçu se mostrou viável para melhorar a qualidade do óleo de babaçu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÇAR, O.Ç.; GOKMEN, V. PELLEGRINI, N.; FOGLIANO, V. Direct evaluation of the total antioxidant capacity of raw and roasted pulses, nuts and seeds. *European Food Research and Technology*. 229, 961-969, 2009.

AKOLADE, J. O.; OLOYEDE, H. O. B.; ONYENEKWE, P. C. Encapsulation in chitosan-based polyelectrolyte complexes enhances antidiabetic activity of curcumin. *Journal of Functional Foods*, v. 35, p. 584–594, 2017.

ALBARICI, T. R.; FREITAS, D. M.; PESSOA, J. D. C. Protocolos de análises para polpa de açaí: um guia prático de consulta. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 52 p. 2009.

AL-JUHAIMI, F.; OZCAN, M. M.; GHAOOR, K.; BABIKER, E. E. The effect of microwave roasting on bioactive compounds, antioxidant activity and fatty acid composition of apricot kernel and oils. *Food Chemistry*. 243, 414-419, 2018.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html
Acesso em 21 de outubro de 2018.

AOCS, 2008. *Official Methods and Recommended Practices*, sixth ed. AOCS Press, Champaign.

ARIYARATHNA, I. R.; NEDRA-KARUNARATNE, D. Use of chickpea protein for encapsulation of folate to enhance nutritional potency and stability. *Food and Bioproducts Processing*, v. 95, p. 76–82, 2015.

BAGHERI, H.; KASHANINEJAD, M.; ZIAIIFAR, A. M.; AALAMI, M. Novel hybridized infrared-hot air method for roasting of peanut kernels. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 37, p. 106–114, 2016.

BAGHERI, H.; KASHANINEJAD, M.; ZIAIIFAR, A. M.; AALAMI, M. 2019. Textural, color and sensory attributes of peanut kernels as affected by infrared roasting method. *Information Processing in Agriculture*. 6, 255-264, 2019.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, v. 99, p. 191–203, 2006.

BELTRAN, J.; LÓPEZ, F. J.; HERNÁNDEZ, F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 389–404, 2000.

BELVISO, S.; GHIRARDELLO, D.; GIORDANO, M.; SOUSA RIBEIRO, G.; SOUZA ALVES, J. DE; PARODI, S.; RISSO, S.; ZEPPA, G. Phenolic composition, antioxidant capacity and volatile compounds of licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) fruits as affected by the traditional roasting process. *Food Research International*, v. 51, p. 39–45, 2013.

BOLEK, S.; OZDEMIR, M. Optimization of roasting conditions of *Pistacia terebinthus* in a fluidized bed roaster. *LWT - Food Science and Technology*, v. 80, p. 67-75, 2017.

BOUARROUNDJ, K.; TAMENDJARI, A.; LARBAT, R. Quality, composition and antioxidant activity of Algerian wild olive (*Olea europae* L. subsp. *Oleaster*) oil. *Industrial Crops and Products*. 83, 484-491, 2016.

CARRAZA, L. R.; SILVA, M. L. D. A.; ÁVILA, J. C. C. Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do babaçu. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CEVA-ANTUNES, P. M. N.; BIZZO, H. R.; SILVA, A. S.; CARVALHO, C. P. S.; ANTUNES, O. A. C. Analysis of volatile composition of siriguela (*Spondias purpurea* L.) by solid phase microextraction (SPME). *LWT – Food Science of Technology*. v. 39, 437-443, 2006.

Codex Alimentarius Commission (FAO/WHO), 2008. Codex standard for named vegetable oils, CODEX STAN 210 (revision 2008). http://https://mvo.nl/media/voedselveiligheid/codex_standard_named_vegetable_oils.pdf (accessed 14.08.2019).

CREPALDI, I. C.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; RIOS, M. D. G.; PENTEADO, M. V. C.; SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). *Revista Brasileira de Botânica*. 24, 155-159, 2001.

CROFT, K. D.; YAMASHITA, Y.; O'DONOGHUE, H.; SHIRASAYA, D.; WARD, N. C.; ASHIDA, H. Screening plant derived dietary phenolic compounds for bioactivity related to cardiovascular disease. ***Fitoterapia***, v. 126, p. 22–28, 2017.

DAVIS, J. P.; DEAN, L. L.; PRICE, K. M.; SANDRES, T. H. Roast effects on the hydrophilic antioxidant capacities of peanuts flours, blanched peanut seed and peanut skins. *Food Chemistry*. 119, 539-547, 2010.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*. 12, 214–219, 1980.

DJIKENG, F. T.; TEYOMNOU, W. T.; TENYANG, N.; TIENCHEU, B.; MORFOR, A. T.; TOUKO, B. A. H.; HOUKETCHANG, S. N.; BOUNGO, G. T.; KARUNA, M. S. L.; NGOUFACK, F. Z.; WOMENI, H. M. Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. ***Heliyon***, v. 4, 2018.

DUAN, C.; SHEN, Z.; WU, D.; GUAN, Y. Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation. ***TrAC - Trends in Analytical Chemistry***, v. 30, p. 1568–1574, 2011.

DURMAZ, G.; GOMEN, V. Changes in oxidative stability, antioxidant capacity and

phytochemical composition of Pistacia terebinthus oil with roasting. Food Chemistry. 128, 410-414, 2011.

FAKAYODE, O. A.; AJAV, E. A. Process optimization of mechanical oil expression from Moringa (*Moringa oleifera*) seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 90, p. 142–151, 2016.

FARAH, D. M. H.; ZAIBUNNISA, A. H.; MISNAWI, J.; ZAINAL, S. Effect of Roasting Process on the Concentration of Acrylamide and Pyrazines in Roasted Cocoa Beans from Different Origins. **APCBEE Procedia**, v. 4, p. 204–208, 2012.

FARZANEH, V.; BAKSHABADI, H.; GHAREKHANI, M.; GANJE, M.; FARZANEH, F.; RASHIDZADEH, S.; CARVALHO, I. S. Application of an adaptive neuro_fuzzy inference system (ANFIS) in the modeling of rapeseeds' oil extraction. Journal of Food Process Engineering.

FAVATI, F.; CAPORALE, G.; BERTUCCIOLI, M. Rapid determination of phenol content in extra virgin olive oil. *Grasas y Aceites*. 45, 68-70, 1994.

FRUHWIRT, G. O.; WENZL, T., EL-TOUKHY, R.; WAGNER, F. S.; HERMETTER, A. Fluorescence screening of antioxidant capacity in pumpkin seed oils and other natural oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 105, 266-274, 2003.

Gao, P., Liu, R., Jin, Q., Wang, X., 2019. Comparative study of chemical compositions and antioxidant capacities of oils obtained from two species of walnut: *Juglans regia* and *Juglans sigillata*. *Food Chemistry*. 279, 279-287.

GARRUTI, D. S. Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju. 2001. p. 218. TESE (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos, Doutorado em Ciência de Alimentos, CAMPINAS.

GHAFOOR, K.; OZCAN, M. M.; AL-JUHAIMI, F.; BABIKER, E. E.; FADIMU, G. J. Changes in quality, bioactive compounds, fatty acids, tocopherols and phenolic

composition in oven- and microwave-roasted poppy seeds and oil. *LWT-Food Science and Technology*. 99, 490-496, 2019.

GRACKA, A.; JELEŃ, H. H.; MAJCHER, M.; SIGER, A.; KACZMAREK, A. Flavoromics approach in monitoring changes in volatile compounds of virgin rapeseed oil caused by seed roasting. *Journal of Chromatography A*, v. 1428, p. 292–304, 2016.

HAIAYAN, Z.; BEDGOOD-JUNIOR, D. R.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. *Food Chemistry*. 100, 1544-1551, 2007.

HU, D.; XU, Y.; XIE, J.; SUN, C.; ZHENG, X.; CHEN, W. Systematic evaluation of phenolic compounds and protective capacity of a new mulberry cultivar J33 against palmitic acid-induced lipotoxicity using a simulated digestion method. *Food Chemistry*, v. 258, p. 43–50, 2018.

IAL (INSTITUTO ADOLFO LUTZ). Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: IAL, 2008. 1018p.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Produção da extração vegetal e da silvicultura 2007-2017. Disponível em <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados> acesso em 06 de outubro de 2018.

JOGIHALLI, P.; SINGH, L.; SHARANAGAT, V. S. Effect of microwave roasting parameters on functional and antioxidant properties of chickpea (*Cicer arietinum*). *LWT - Food Science and Technology*, v. 79, p. 223–234, 2017.

KABIR, A.; FURTON, K. G.; MALIK, A. Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 45, p. 197–218, 2013.

KHAN, A.; SAINI, C. S. Effect of roasting on physicochemical and functional

properties of flaxseed flour. **Cogent Engineering**, v. 3, p. 345–352, 2016.

KWAK, H. S.; JI, S.; JEONG, Y. The effect of air flow in coffee roasting for antioxidant activity and total polyphenol content. **Food Control**, v. 71, p. 210–216, 2017.

LEE, S. J.; KIM, M. K.; LEE, K. G. Effect of reversed coffee grinding and roasting process on physicochemical properties including volatile compound profiles. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 44, p. 97–102, 2017.

LEE, Y. C.; OH, S. W.; CHANG, J.; KIM, I. H. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. **Food Chemistry**, v. 84, p. 1–6, 2004.

LEMOS, M. R. B.; SIQUEIRA, E. M. DE A.; ARRUDA, S. F.; ZAMBIAZI, R. C. The effect of roasting on the phenolic compounds and antioxidant potential of baru nuts [*Dipteryx alata* Vog.]. **Food Research International**, v. 48, p. 592–597, 2012.

LI, Y.; BAO, T.; CHEN, W. Comparison of the protective effect of black and white mulberry against ethyl carbamate-induced cytotoxicity and oxidative damage. **Food Chemistry**, v. 243, p. 65–73, 2018.

LIN, J. T.; LIU, S. C.; HU, C. C.; SHYU, Y. S.; HSU, C. Y.; YANG, D. J. Effects of roasting temperature and duration on fatty acid composition, phenolic composition, Maillard reaction degree and antioxidant attribute of almond (*Prunus dulcis*) kernel. **Food Chemistry**, v. 190, p. 520–528, 2016.

LORENZO, J. M. Influence of the type of fiber coating and extraction time on foal dry-cured loin volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME). **Meat Science**, v. 96, p. 179–186, 2014.

MAZAHERI, Y.; TORBATI, M.; AZADMARD-DAMIRCHI, S.; SAVAGE, G. P. Effect of roasting and microwave pre-treatments of *Nigella sativa* L. seeds on lipase activity and the quality of the oil. **Food Chemistry**, v. 274, p. 480–486, 2019.

METHA, P. K.; SOUSA GALVÃO, M. DE; SOARES, A.C.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Volatile constituents of jambolan (*Syzygium cumini* L.) fruits at three maturation stages na optimization of HS-SPME-GC-MS method using a Central Composite Design. **Food Analytical Methods**, 2017.

MILDNER-SZKUDLARZ, S.; ROZANSKA, M.; SIGER, A.; KOWALCZEWKI, P.L., RUDZINSKA, M. Changes in chemical composition and oxidative stability of cold-pressed oils obtained from by-product roasted berry seeds. *LWT – Food Science and Technology*. 111, 541-547, 2019.

MOUNJOUENPOU, P.; BELIBI, D.; ANDOSEH, B. K.; OKOUDA, A.; MOUANFON, K.; EHABE, E. E.; NDJOUENKEU, R. Temperature/duration couples variation of cocoa beans roasting on the quantity and quality properties of extracted cocoa butter. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 63, p. 19–24, 2018.

NASCIMENTO, P. M. Estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café conillon, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com café arábica. 2006. p. 103. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado em Química, UBERLÂNDIA.

OZCAN, M. M.; AL-JUHAIMI, F. Effect of sprouting and roasting processes on some physico-chemical properties and mineral contents of soybean seeds and oil. *Food Chemistry*. 154, 337-342, 2014.

OZCAN, M. M.; AL-JUHAIMI, F. Y.; AHMED, I. A. M.; OSMAN, M. A.; GASSEM, M. A. Effect of different microwave power setting on quality of chia seed oil obtained in a cold press. *Food Chemistry*. 278, 190-196, 2019.

PATIENCE, G. S.; BÉRARD, A. Experimental Planning. In: PATIENCE. **Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers**. Elsevier, 2 ed., 2018, p. 65-106.

PETISCA, C.; PÉREZ-PALACIOS, T.; FARAH, A.; PINHO, P; FERREIRA, I. M. P.

L. V. O. Furans and other volatile compounds in ground roasted and espresso coffee using headspace solid-phase microextraction: Effect of roasting speed. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 233–241, 2013.

POISSON, L.; BLANK, I.; DUNKEL, A.; HOFMANN, T. The Chemistry of Roasting - Decoding Flavor Formation. In: FOLMER. **The Craft and Science of Coffee**. Elsevier, 1 ed., 2017, p. 273-309.

POTOČNIK, T.; RAK CIZEJ, M.; KOŠIR, I. J. Influence of seed roasting on pumpkin seed oil tocopherols, phenolics and antiradical activity. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 69, p. 7–12, 2018.

PRIFTIS, A.; MITSIOU, D.; HALABALAKI, M.; NTASI, G.; STAGOS, D. Roasting has a distinct effect on the antimutagenic activity of coffee varieties. **Mutat. Res. Gen. Tox.**, v. 830, p. 33–42, 2018.

RABADÁN, A.; ÁLVAREZ-ORTÍ, M.; GÓMEZ, R.; ALVARRUIZ, A.; PARDO, J. E. Optimization of pistachio oil extraction regarding processing parameters of screw and hydraulic presses. **LWT - Food Science and Technology**, v. 83, p. 79–85, 2017.

RAJAN, M.; BARBOSA, P. F.; GUALBERTO, N. C.; OLIVEIRA, C. S.; LEITENETA, M. T. S.; NARAIN, N. Optimization and method validation of determining polyphenolic compounds by UFLC-DAD system using two biphenyl and pentafluorophenylpropyl columns. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 42, 351-357, 2019.

REKAS, A.; SCIBISZ, I.; SIGER, A.; WRONIAK, M. The effect of microwave pretreatment of seeds on the stability and degradation kinetics of phenolic compounds in rapeseed oil during long-term storage. *Food Chemistry*. 222, 43-52, 2017.

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue. *LWT – Food Science and Technology*. 85, 158-169. 2017.

RISTICEVIC, S.; DEELL, J. R.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for high-resolution metabolite profiling in apples: Implementation of structured separations for optimization of sample preparation procedure in complex samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1251, p. 208–218, 2012.

ROBBINS, R. J. Phenolic acids in food: An overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 2866-2887, 2003.

ROSTAMI, M.; FARZANEH, V.; BOUJMEHRANI, A.; MOHAMMADI, M.; BAKHSHABADI, H. Optimizing the extraction process of sesame seed's oil using response surface method on the industrial scale. **Industrial Crops & Products**, v. 58, p. 160–165, 2014.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. D.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉRES-JIMÉNEZ, J. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS⁺. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 4 p. (Embrapa. Comunicado Técnico, 128), 2007.

SANTANA, A. A. Obtenção da polpa de pequi e do leite de coco babaçu microencapsulados através da secagem por aspersão. 2013. p. 344. TESE (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Doutorado em Engenharia Agrícola, CAMPINAS.

SANTOS, A. M.; MITJA, D. Wooded cattle pasture in the benfica seetling project in Itupiranga. **Braz. Rev. Arvore** v. 35. p. 919- 930. 2008.

SARAJI, M.; JAFARI, M. T.; SHERAFATMAND, H. Sol-gel/nanoclay composite as a solid-phase microextraction fiber coating for the determination of organophosphorus pesticides in water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, p. 1241–1252, 2015.

SINGH, B.; PAL, J.; KAUR, A.; SINGH, N. Phenolic composition and antioxidant potential of grain legume seeds : A review. **Food Research International**, v. 101, p. 1–16, 2017.

SINGH, B.; SINGH, J. P.; KAUR, A.; SINGH, N. Bioactive compounds in banana and their associated health benefits - A review. **Food Chemistry**, v. 206, p. 1–11, 2016.

SONMEZDAG, A. S.; KELEBEK, H.; SELLI, S. Effect of hulling methods and roasting treatment on phenolic compounds and physicochemical properties of cultivars ‘Ohadi’ and ‘Uzun’ pistachios (*Pistacia vera* L.). **Food Chemistry**, v. 272, p. 418–426, 2019.

SURI, K.; SINGH, B.; KAUR, A.; YADAV, M. P.; SINGH, N. Impact of infrared and dry air roasting on the oxidative stability, fatty acid composition, Maillard reaction products and other chemical properties of black cumin (*Nigella sativa* L.) seed oil. *Food Chemistry*. 295, 537-547, 2019.

TEIXEIRA, M. A. Babassu — A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 857–864, 2008.

THOMKE, S.; VON-HIPPEL, E.; FRANKE, R. Modes of experimentation: an innovation process—and competitive—variable. **Research Policy**, v. 27, p. 315–332, 1998.

Tenyang, N., Ponka, R., Tiencheu, B., Djikeng, F.T., Azmeera, T., Karuna, M.S.L., Prasad, R.B.N., Womeni, H.M., 2017. Effects of boiling and roasting on proximate composition, lipid oxidation, fatty acid profile and mineral content of two sesame varieties commercialized and consumed in Far-North Region of Cameroon. *Food Chemistry*. 221, 1308-1316.

USLU, N.; Ozcan, M. M. 2019. Effect of microwave heating on phenolic compounds and fatty acid composition of cashew (*Anacardium occidentale*) nut and oil. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. 18, 344-347, 2019.

VITALI ČEPO, D.; MORNAR, A.; NIGOVIĆ, B.; KREMER, D.; RADANOVIĆ, D.; VEDRINA DRAGOJEVIĆ, I. Optimization of roasting conditions as an useful approach for increasing antioxidant activity of carob powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 58, p. 578–586, 2014.

VUJASINOVIC, V.; DJILAS, S.; DIMIC, E.; BASIC, Z.; RADOCAJ, O. The effect of roasting on the chemical composition and oxidative stability of pumpkin oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 114, 568-574, 2012.

WU, S.; XU, T.; AKOH, C. C. Effect of roasting on the volatile constituents of *Trichosanthes kirilowii* seeds. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, p. 310–317, 2014.

XU, J.; ZHENG, J.; TIAN, J.; ZHU, F.; ZENG, F.; SU, C.; OUYANG, G. New materials in solid-phase microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 47, p. 68–83, 2013.

YOUN, K. S.; CHUNG, H. S. Optimization of the roasting temperature and time for preparation of coffee-like maize beverage using the response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 305–310, 2012.

YU, H.; HO, T. D.; ANDERSON, J. L. Ionic liquid and polymeric ionic liquid coatings in solid-phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 219–232, 2013.

YU, Ai-N.; SUN, Bao-G.; TIAN, Da-T.; QU, Wan-Y. Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coating using SPME. *Food Chemistry*. v. 110, 233-238, 2008.

ZHANG, W.; WANG, R.; YUAN, Y.; YANG, T.; LIU, S. Changes in volatiles of palm kernel oil before and after kernel roasting. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 432–441, 2016.

ZOU, Y.; GAO, Y.; HE, H.; YANG, T. Effect of roasting on physico-chemical properties, antioxidant capacity, and oxidative stability of wheat germ oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, n. 118, p. 246–253, 2018.