



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**



REBECA DE LIMA DANTAS

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA:
QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO**

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
AGOSTO/2019**

REBECA DE LIMA DANTAS

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA:
QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA E ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de processos

ORIENTADORES:

Prof^a. Dra. Maria Elita Martins Duarte

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

AGOSTO/2019

D192m Dantas, Rebeca de Lima.
Estudo do processamento das sementes de abóbora: qualidade físico-química e estabilidade oxidativa do óleo / Rebeca de Lima Dantas. – Campina Grande, 2019.
102 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte, Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata".

Referências.

1. Óleo. 2. Sementes. 3. Abóbora. I. Duarte, Maria Elita Martins. II. Mata, Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti . III. Título.





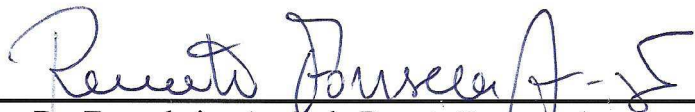
CDU 631.531(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **REBECA DE LIMA DANTAS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Tese de Doutorado apresentada em 26 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA

PARECER

 Prof. ^a . Dr. ^a . Maria Elita Martins Duarte (UFCG/CTRN/ UAEAli – Orientadora)	<u>APROVADA</u>
 Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata (UFCG/CTRN/ UAEAli – Orientador)	<u>APROVADA</u>
 Prof. ^a . Dr. ^a . Deyzi Santos Gouveia (UFCG/CTRN/ UAEAli – Examinador Interno)	<u>APROVADA</u>
 Prof. ^a . Dr. ^a . Severina de Sousa (UFCG/CTRN/ UAEAli – Examinadora Interno)	<u>APROVADA</u>
 Dr. Engenheiro Agrícola Renato Fonseca Aragão (Examinador Externo)	<u>APROVADA</u>

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

AGOSTO/2019

Segundo a letra da música “*mais uma vez*”, composta por Renato Russo e Flávio Venturini (1986), quem acredita em seus sonhos sempre irá alcançá-los e que confiar em si mesmo é essencial na espera de um novo amanhã (DANTAS, 2019).

AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço a Deus, todos os dias, e, especialmente hoje, por me permitir concluir com êxito este trabalho.
- ✓ Aos meus orientadores, Prof^ª. Dra. Maria Elita Martins Duarte e Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, pela eficiente orientação e incentivo no desenvolvimento de todas as etapas do trabalho.
- ✓ À banca examinadora pelas contribuições nas etapas: Seminário I, Qualificação, Seminário II e Defesa Final.
- ✓ Ao Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti e Cleciane Monteiro da Universidade Federal de Pernambuco, pelo apoio nas análises de cromatografia gasosa e estabilidade oxidativa.
- ✓ Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Alimentos – LEA: Paulo Almeida, querido Paulinho, que sempre esteve à disposição atendendo meus pedidos na execução do trabalho experimental, minha eterna gratidão; a Renato Fonseca, Gustavo Villarim, Deyzi Gouveia, Severina de Sousa, Mércia Melo e Renata Duarte, pelo apoio, contribuições e participação na execução do trabalho.
- ✓ Às alunas de graduação Juliana Morais e Rebeca Diniz pelo auxílio durante a prática experimental deste trabalho.
- ✓ Aos amigos de Doutorado: Vansostenes Miranda pelo apoio, parceria e amizade construída ao longo destes anos. À Ruth, Anastácia, Joselito, Luan, Maria José e Nubênia: foi muito bom poder compartilhar esta etapa da minha vida com vocês.
- ✓ E por fim, e não menos importante, a minha família, aqueles a quem eu agradeço e dedico este trabalho: Meu marido, Rodrigo Dantas de Andrade, pelo companheirismo, incentivo e apoio em todos os momentos. Aos meus filhos, Rodrigo e Rafael Dantas de Andrade, minha fonte de energia e motivação de todos os dias.

RESUMO

A pesquisa desenvolvida apresentou caráter experimental, tanto para o que envolve a caracterização das sementes de abóbora como para a análise do óleo oriundodessas sementes. A metodologia utilizada no trabalho foi subdividida em três partes: a primeira deteve-se à análise das propriedades físicas e cinética de secagem das sementes para a determinação das particularidades de processamento e armazenamento. Pela determinação do tamanho e da forma das sementes de abóbora, foi possível verificar que, com a diminuição do teor de água, os valores de esfericidade e circularidade também diminuíram. Quanto as curvas de cinética de secagem, observou-se que, quando se aumenta a temperatura ocorre uma diminuição do tempo de secagem. O modelo de Cavalcanti Mata foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as temperaturas estudadas. Os valores de difusividade aumentaram com a elevação da temperatura de secagem, apresentando valores entre $1,03 \times 10^{-10}$ a $12,25 \times 10^{-10}$ m²/s. Para a energia de ativação, os resultados obtidos foram iguais a 42,80, 30,53 e 41,69 kJ.mol⁻¹. O aumento de temperatura de secagem promoveu o aumento da energia livre de Gibbs e reduziu os valores das propriedades entalpia e entropia. A segunda parte baseou-se nas características físico-químicas das sementes de abóbora e avaliação da influência dos fatores: temperatura de secagem e teor de água, por meio de um planejamento experimental 2² +3 no processo de extração e na qualidade físico-química dos óleos. Analisando os resultados, constatou-se que as sementes de abóbora apresentaram elevadas quantidade de proteínas (35,13%) e lipídios (32,54%), o que confere grande potencial para utilização na indústria. O rendimento máximo da extração foi de 21,7% para as sementes secas a 70°C com teor de água de 10% em base úmida, observou-se que para a qualidade dos óleos extraídos, a temperatura de secagem foi a variável de maior influência no aumento dos índices de acidez, peróxido, e saponificação, conferindo maior possibilidade de oxidação aos óleos estudados. No entanto, o índice de iodo e o perfil de ácidos graxos não sofreram alterações significativas. Verificou-se que a maior estabilidade oxidativa, cerca de 6,71 horas, foi obtida para o óleo extraído das sementes secas a 30°C com teor de água de 6% em base úmida. Já, a terceira parte envolveu a avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos das sementes de abóbora, submetidos ao armazenamento acelerado em estufa a 63°C (teste de schaal) e em câmara de luz. Observou-se que, para os óleos armazenados em estufa, os índices de acidez apresentaram pouca variabilidade apresentando tendência a estabilidade, para os índices

de peróxidos e absorvidade específica a 232nm, o tempo de exposição a 63°C provocou aumento gradativo em todos os óleos. Para os óleos expostos a luminosidade, verificou-se que os índices de acidez, peróxido e absorvidade aumentaram ao longo de 12 dias de fotoxidação para todos os óleos. O óleo mais oxidado foi o ensaio 5 (70°C e 10%) e o menos oxidado, o ensaio 1 (30°C e 6%).

ABSTRACT

The research presented an experimental aspect, both for the characterization of pumpkin seeds and for the analysis of oil from these seeds. The methodology used was subdivided into three parts: the first was to analyze the physical and kinetic properties of drying the seeds to determine particularities of processing and storage. By determining the size and shape of the pumpkin seeds, it was possible to verify that, with the decrease in the water content, the sphericity and circularity values also decreased. As for the drying kinetics curves, it was observed that, when the temperature is increased, the drying time decreases. The Cavalcanti Mata model was the one that best fitted the experimental data for all temperatures studied. The diffusivity values increased with the increase of the drying temperature, presenting values between $1,03 \times 10^{-10}$ to $12,25 \times 10^{-10}$ m²/s. For the activation energy, the results obtained were equal to 42,80, 30,53 and 41,69 kJ.mol⁻¹. The increase in drying temperature promoted an increase in Gibbs free energy and reduced the values of the enthalpy and entropy properties. The second part was based on physicochemical characteristics of pumpkin seeds and the evaluation of the influence of factors: drying temperature and water content, by means of an experimental planning 2² +3 in the extraction process and physical-chemical quality of the oils. Analyzing the results, it was found that pumpkin seeds showed high amounts of proteins (35.13%) and lipids (32.54%), which gives great potential for use in the industry. The maximum extraction yield was 21.7% for seeds dried at 70° C with a water content of 10% on a wet basis, it was observed that for the quality of the extracted oils, drying temperature was the variable of greatest influence in the increase of the acidity, peroxide, and saponification indexes, giving a greater possibility of oxidation to the studied oils. However, the iodine index and fatty acid profile did not change significantly. It was found that the highest oxidative stability, about 6.71 hours, was obtained for oil extracted from dry seeds at 30° C with a water content of 6% on a wet basis. The third part, on the other hand, involved the evaluation of the oxidative stability of pumpkin seed oils, submitted to accelerated storage in an oven at 63° C (schaal test) and in a light chamber. It was observed that, for the oils stored in a greenhouse, acidity indices showed little variability, showing a tendency to stability, for the peroxide indices and specific absorptivity at 232nm, the exposure time at 63° C caused a gradual increase in all oils. For oils exposed to light, it was found that acidity, peroxide and absorptivity rates increased over 12 days of photooxidation for all

oils. The most oxidized oil was test 5 (70° C and 10%) and the least oxidized, test 1 (30° C and 6%).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
APRESENTAÇÃO	xv
CAPÍTULO I: PROPRIEDADES FÍSICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE ABÓBORA	
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
I.1- INTRODUÇÃO	1
I.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
I.2.1 -Abóbora.....	3
I.2.2-Propriedades físicas das sementes de abóbora.....	5
I.2.3-Secagem.....	6
I.2.4-Propriedades termodinâmicas.....	8
I.3- MATERIAL E MÉTODOS	9
I.3.1-Matéria-prima.....	9
I.3.2- Processamento dos frutos.....	9
I.3.3- Propriedades físicas das sementes de abóbora.....	9
I.3.3.1-Tamanho das sementes.....	10
I.3.3.2–Massa.....	10
I.3.3.3-Volume por deslocamento de massa.....	10
I.3.3.4-Massa específica real.....	10
I.3.3.5- Massa específica aparente.....	11
I.3.3.6-Porosidade.....	11
I.3.3.7-Circularidade.....	12
I.3.3.8-Esfericidade.....	12
I.3.4-Cinética de secagem.....	12
I.3.5-Energia de ativação, entalpia, entropia e energia de Gibbs.....	14
I.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
I.4.1-Propriedades físicas das sementes de abóbora.....	16
I.4.2- Cinética de secagem.....	18
I.4.2.1 - Taxa constante.....	19

I.4.2.2 - Taxa decrescente.....	21
I.4.3 -Análise da difusividade pelos modelos matemáticos.....	24
I.4.4 -Propriedades Termodinâmicas.....	27
I.5- CONCLUSÃO.....	32
I.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA NA EXTRAÇÃO E QUALIDADE DO ÓLEO	
RESUMO.....	37
ABSTRACT.....	38
II.1- INTRODUÇÃO.....	39
II.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
II.2.1- Composição físico-química das sementes de abóbora.....	41
II.2.2-O óleo das sementes do gênero <i>Cucurbita</i>	43
II.2.3-Processo de extração do óleo.....	44
II.2.3.1-Extração por prensagem.....	44
II.2.4-Composição físico química do óleo da semente de abóbora.....	45
II.2.4.1-Índice de ácidos graxos livres.....	45
II.2.4.2-Índice de peróxido.....	45
II.2.4.3-Índice de iodo.....	46
II.2.4.4-Índice de saponificação.....	46
II.2.4.5- Perfil de ácidos graxos do óleo das sementes de abóbora...	47
II.2.4.6-Estabilidade oxidativa de óleos vegetais.....	47
II.3- MATERIAL E MÉTODOS.....	49
II.3.1-Characterização físico-química das sementes de abóbora.....	49
II.3.1.1-Teor de água.....	49
II.3.1.2-Cinzas.....	49
II.3.1.3-Proteína Bruta.....	49
II.3.1.4-Lipídios.....	49
II.3.1.5-Carboidratos.....	50
II.3.2- Planejamento Experimental.....	50
II.3.2.1-Análise dos dados e avaliação do modelo.....	51
II.3.3-Extração de óleo da semente de abóbora.....	51
II.3.3.1-Rendimento da extração.....	52

II.3.4 -Caracterização físico - química do óleo.....	52
II.3.4.1-Índice de acidez.....	52
II.3.4.2-Índice de peróxido.....	52
II.3.4.3-Índice de iodo.....	53
II.3.4.4-Índice de saponificação.....	53
II.3.4.5-Perfil de ácidos graxos.....	53
II.3.4.6-Índice de estabilidade oxidativa -Rancimat.....	54
II.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
II.4.1-Composição físico-química das sementes de abóbora.....	55
II.4.2-Análise estatística.....	56
II.4.2.1-Rendimento da extração.....	57
II.4.2.2-Índice de acidez.....	60
II.4.2.3-Índice de Peróxido.....	63
II.4.2.4-Índice de Iodo.....	65
II.4.2.5-Índice de saponificação.....	66
II.4.2.6-Perfil de ácidos Graxos.....	69
II.4.2.7-Estabilidade Oxidativa.....	70
II.5- CONCLUSÃO.....	74
II.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
CAPÍTULO III: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO	
DAS SEMENTES DE ABÓBORA (<i>Curcubita moschata</i>)	
RESUMO.....	80
ABSTRACT.....	81
III.1- INTRODUÇÃO.....	82
III.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	84
III.2.1 -Oxidação lipídica em óleos vegetais.....	84
III.2.2 -Métodos de determinação da estabilidade oxidativa.....	85
III.2.2.1 -Termoxidação em estufa.....	85
III.2.2.2 -Fotoxidação acelerada em câmara de luz.....	86
III.2.3 -Indicadores da oxidação lipídica.....	87
III.3- MATERIAL E MÉTODOS.....	89
III.3.1-Obtenção dos óleos das sementes de abóbora.....	89
III.3.2-Armazenamento acelerado.....	89

III.3.2.1-Termoxidação em estufa.....	89
III.3.2.2- Fotoxidação em câmara de luz.....	90
III.3.3-Parâmetros físico-químicos do óleo da semente de abóbora.....	91
III.3.3.1-Aspecto.....	91
III.3.3.2-Índice de acidez.....	91
III.3.3.3-Índice de peróxido.....	91
III.3.3.4-Absorbância específica no UV – 232 e 270 nm.....	91
III.3.4-Teste de Kreis.....	92
III.3.5-Análise estatística.....	92
III.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
III.4.1-Aspecto.....	93
III.4.2-Termoxidação em estufa.....	93
III.4.3- Fotoxidação em Câmara de luz.....	95
III.4.4-Teste de Kreis.....	98
III.5- CONCLUSÃO.....	99
III.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: PROPRIEDADES FÍSICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE ABÓBORA

Figura I.1-	Variedades de abóbora com relação a tamanho, formato, cor e espessura da polpa e da epiderme.....	4
Figura I.2-	Processamento das abóboras: seleção e armazenamento das sementes.....	9
Figura I.3-	Dimensões da semente de abóbora.....	10
Figura I.4-	Curvas de secagem: valores dos dados experimentais das sementes de abóbora temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C.....	18
Figura I.5-	Período de taxa constante de secagem das sementes de abóbora nas temperaturas de secagem 30, 40, 50, 60 e 70°C.....	19
Figura I.6-	Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Fick nas temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C.....	22
Figura I.7-	Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Page nas temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C.....	22
Figura I.8-	Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Cavalcanti Mata nas temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C.....	23
Figura I.9-	Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelo de Fick.....	28
Figura I.10-	Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelo de Page.....	28
Figura I.11-	Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelo de Cavalcanti Mata.....	29

CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA NA EXTRAÇÃO E QUALIDADE DO ÓLEO

Figura II.1-	Sementes de abóbora.....	41
Figura II.2-	Prensa hidráulica utilizada para extração do óleo da semente de abóbora.....	51
Figura II.3-	Cromatógrafo Gasoso HP 5890 séries II.....	53

Figura II.4-	Equipamento Rancimat.....	54
Figura II.5-	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o Rendimento da extração.....	58
Figura II.6-	Superfície de resposta e curva de contorno para o Rendimento da extração.....	59
Figura II.7-	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de acidez.....	62
Figura II.8-	Superfície de resposta e curva de contorno para o índice de acidez.....	63
Figura II.9-	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de peróxido.....	64
Figura II.10	Superfície de resposta e curva de contorno para o índice de peróxido.....	65
Figura II.11	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de saponificação.....	68
Figura II.12	Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa dos óleos da semente de abóbora....	72
Figura II.13	Superfície de resposta e curva de contorno para a estabilidade oxidativa.....	73

CAPÍTULO III: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DAS SEMENTES DE ABÓBORA (*Curcubita moschata*)

Figura III.1-	Óleo da semente de abóbora.....	89
Figura III.2-	Amostras dos óleos em estufa a 63°C.....	90
Figura III.3-	Amostras dos óleos em Câmara de luz.....	90
Figura III.4-	Óleos das sementes de abóbora, submetidos a fotoxidação e termoxidação.....	93
Figura III.5-	Teste de Kreis - Óleos das sementes de abóbora submetidos a oxidação em estufa e câmara de luz por 12 dias.....	98

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I: PROPRIEDADES FÍSICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE ABÓBORA

Tabela I.1-	Valores médios das propriedades físicas das sementes de abóbora.....	16
Tabela I.2-	Coefficiente de Transferência de massa convectiva (h'D) das sementes de abóbora nas temperaturas de secagem de 30,40,50, 60 e 70°C.....	20
Tabela I.3-	Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R ²), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Fick.....	24
Tabela I.4-	Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R ²), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Page.....	25
Tabela I.5-	Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R ²), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Cavalcanti Mata.....	25
Tabela I.5 -	Propriedades termodinâmicas das sementes de abóbora nas temperaturas de 30° a 70°C, para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata.....	30

CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA NA EXTRAÇÃO E QUALIDADE DO ÓLEO

Tabela II. 1-	Composição centesimal de sementes secas de abóboras.....	41
Tabela II.2-	Mudanças na composição química da semente de abóbora (<i>curcubita moschata</i>) durante o amadurecimento.....	42
Tabela II.3 -	Planejamento experimental para as variáveis em estudo.....	50
Tabela II.4 –	Planejamento experimental completo 2 ³ +3, valores codificados e reais.....	50

Tabela II.5-	Valores médios da composição físico-química das sementes de abóbora.....	55
Tabela II.6-	Resultado do Rendimento da extração dos óleos das sementes de abóbora para cada condição experimental.....	57
Tabela II.7-	Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração.....	58
Tabela II.8 –	Parâmetros da análise de variância para o rendimento da extração.....	59
Tabela II.9-	Resultado da caracterização química dos óleos das sementes de abóbora.....	60
Tabela II.10-	Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de acidez.....	61
Tabela II.11–	Parâmetros da análise de variância para o índice de acidez.....	62
Tabela II.12-	Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de peróxido.....	64
Tabela II.13 –	Parâmetros da análise de variância para o índice de peróxido.....	65
Tabela II.14 –	Parâmetros da análise de variância para o índice de iodo.....	66
Tabela II.15 –	Coefficientes de regressão para o índice de saponificação.....	67
Tabela II.16-	Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de saponificação.....	67
Tabela II.17–	Parâmetros da análise de variância para o índice de saponificação.....	68
Tabela II.18-	Resultado do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de abóbora.....	69
Tabela II.19--	Parâmetros da análise de variância para o perfil de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados (SFA,MUFA e PUFA).....	70
Tabela II.20-	Resultado da estabilidade oxidativa dos óleos das sementes de abóbora.....	71

Tabela II.21-	Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para a estabilidade oxidativa.....	72
Tabela II.22 –	Parâmetros da análise de variância para a estabilidade oxidativa.....	73
CAPÍTULO III: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DAS SEMENTES DE ABÓBORA (<i>Curcubita moschata</i>)		
Tabela III.1-	Valores médios do índice de acidez dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias.....	94
Tabela III.2-	Valores médios do índice de peróxidos dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias.....	94
Tabela III.3-	Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 232nm, dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias.....	95
Tabela III.4-	Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 270 nm, dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias.....	95
Tabela III.5-	Valores médios do índice de acidez dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias.....	96
Tabela III.6-	Valores médios do índice de peróxidos dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias.....	97
Tabela III.7-	Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 232nm, dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias.....	98
Tabela III.8-	Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 270 nm, dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias.....	98

APRESENTAÇÃO

A pesquisa desenvolvida apresentou caráter experimental, tanto para o que envolve a caracterização das sementes de abóbora como para a análise do óleo oriundo dessas sementes. A metodologia utilizada no trabalho foi subdividida em três partes: a primeira deteve-se à análise das propriedades físicas das sementes para a determinação das particularidades de processamento e armazenamento, como circularidade, esfericidade e cinética de secagem. A segunda parte baseou-se nas características físico-químicas das sementes de abóbora e avaliação da influência dos fatores: temperatura de secagem e teor de água, por meio de um planejamento experimental $2^2 + 3$ no processo de extração e na qualidade físico-química dos óleos das sementes de abóbora. Já, a terceira parte envolveu a avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos das sementes de abóbora, submetidos ao armazenamento acelerado em estufa a 63°C (teste de schaal) e em câmara de luz.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO ENGENHARIA EM
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Estudo do processamento das sementes de abóbora: qualidade físico-química e estabilidade oxidativa do óleo**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CAPÍTULO I

PROPRIEDADES FÍSICAS E CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE ABÓBORA

RESUMO

As sementes de abóbora podem ser utilizadas na forma *in natura* ou processadas a fim de minimizar a suscetibilidade de deterioração. Para melhor conhecer o comportamento deste produto, o presente estudo objetivou determinar experimentalmente as propriedades físicas, assim como estudar a cinética de secagem, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C e aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, além de obter as propriedades termodinâmicas durante o processo de secagem. Pela determinação do tamanho e da forma das sementes de abóbora, foi possível verificar que, com a diminuição do teor de água, os valores de esfericidade e circularidade também diminuíram. Quanto as curvas de cinética de secagem, observou-se que, quando se aumenta a temperatura ocorre uma diminuição do tempo de secagem. O modelo de Cavalcanti Mata foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as temperaturas estudadas. O modelo Fick, Page e Cavalcanti Mata apresentaram valores de difusividade que aumentaram com a elevação da temperatura de secagem, apresentando valores entre $1,03 \times 10^{-10}$ a $12,25 \times 10^{-10}$ m²/s. Para a energia de ativação, os resultados obtidos foram iguais a 42,80, 30,53 e 41,69 kJ.mol⁻¹. Para todos os modelos analisados, o aumento de temperatura de secagem promoveu o aumento da energia livre de Gibbs e reduziu os valores das propriedades entalpia e entropia.

Palavras-chave: secagem, sementes, propriedades.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO ENGENHARIA EM
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Study of pumpkin seed processing: physicochemical quality and oxidative stability of oil**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CHAPTER I

PHYSICAL AND KINETIC PROPERTIES FOR DRYING PUMPKIN SEEDS

ABSTRACT

Pumpkin seeds can be used fresh or processed to minimize susceptibility to spoilage. To better understand the behavior of this product, the present study aimed to experimentally determine physical properties, as well as to study the drying kinetics at temperatures of 30, 40, 50, 60 and 70° C and to apply different mathematical models to experimental data, besides obtaining thermodynamic properties during the drying process. By determining the size and shape of pumpkin seeds, it was found that with decreasing water content, sphericity and circularity values also decreased. As for the drying kinetics curves, it was observed that when the temperature increases, the drying time decreases. The Cavalcanti Mata model was the best fit to the experimental data for all temperatures studied. The effective diffusivity of pumpkin seeds, estimated by the Fick, Page and Cavalcanti Mata models, increased with increasing drying temperature, showing values between $1,03 \times 10^{-10}$ a $12,25 \times 10^{-10}$ m²/s. The activation energy was 42,80, 30,53 e 41,69 kJ.mol⁻¹. and the increase in drying temperature promoted the increase of Gibbs free energy and reduced the values of enthalpy and entropy properties.

Keywords: drying, seeds, properties

I.1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos e o uso de resíduos estão sendo intensivamente explorados em diferentes segmentos do setor agrícola brasileiro e mundial devido à grande variedade de matéria-prima disponível.

Assim, a abóbora (*Cucurbita moschata*), popularmente conhecida como jerimum de leite, é um fruto amplamente cultivado no Brasil, especialmente na região Sul. Segundo o IBGE (2018) em 2017, o Brasil produziu cerca de 516 toneladas de abóbora. O aumento observado no processamento por indústrias que comercializam, cortam e embalam abóbora, gera grandes quantidades de resíduos, como talos, conchas e principalmente sementes.

Estudos mostram que as sementes de abóbora têm um alto teor de fibra alimentar, além de ser fonte de proteína e apresentam alta porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados (Naves et al., 2010; Del-Vechio et al., 2005); portanto, elas podem ser usadas na preparação de novos produtos alimentícios.

A secagem das sementes de abóbora é uma parte importante do processamento pós-colheita, preparando para processamento adicional. As sementes, de acordo com seu teor de água, mudam suas propriedades físicas, cujo conhecimento é necessário para projetar máquinas e equipamentos agrícolas utilizados na secagem e processamento das sementes, incluindo moagem e compressão (HORABIK, 2011; SOSINSKA et.al., 2012). O amplo conhecimento das características geométricas da matéria-prima permite a seleção de soluções de projeto que contribuem para o aumento da eficiência dos processos tecnológicos associados à obtenção do produto final.

O processo de secagem, além de diminuir o teor de água do produto, dificulta o crescimento microbiano e a ocorrência de reações químicas e bioquímicas, possibilitando a armazenagem segura por períodos longos, além de reduzir o volume e a massa a ser transportada.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nas etapas de secagem de produtos agrícolas também é importante fonte de informação para projetar secadores, calcular a energia requerida na etapa, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos e estudar os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (OLIVEIRA et al., 2014).

Com base na necessidade de informações teóricas a respeito dos fenômenos que ocorrem durante o processo de secagem das sementes de abóbora, objetivou-se com este

estudo, determinar as propriedades físicas, bem como, a cinética de secagem nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C e aplicar diferentes modelos matemáticos aos dados observados e obter as propriedades termodinâmicas.

I.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.2.1 - Abóbora

As abóboras compreendem um total de 27 espécies conhecidas, tendo por nome científico *Cucurbita spp.*, pertencendo à Família das *Cucurbitaceae* (CPRA, 2018).

Na região Nordeste do Brasil, a abóbora (*C. moschata*) é popularmente conhecida como abóbora de leite ou jerimum de leite, apreciada por toda a população, tem grande potencial para cultivos comerciais, além de grande valor nutricional, por ser vista como uma rica fonte de nutrientes essenciais à saúde humana.

Por ser nutritiva, a polpa da abóbora é muito utilizada na culinária, contendo em média, 0,2% de lipídios, 1,3% de proteínas, 20 mg de cálcio e 4,6% de carboidratos totais, sendo que 2,7% correspondem a fibras. Possui ainda vitamina A, numa média de 540 mg/100 g. Suas sementes são conhecidas por possuir efeitos farmacológicos, como por exemplo, na prevenção de afecções da próstata (RODRIGUEZ et al., 2008)

De acordo com Ramos et al. (2010), o plantio da abóbora é predominantemente de sequeiro, disperso em todos os Estados da região Nordeste e com utilização de sementes selecionadas pelos próprios agricultores. Em algumas áreas da região Nordeste, o plantio tem sido feito em consórcio com fruteiras como coco, banana, *citrus*. Há também plantios em vazantes e, em menor escala, em áreas irrigadas como, por exemplo, nos Estados da Bahia e Pernambuco, notadamente no Vale do São Francisco, e no Estado do Ceará, no Projeto de Irrigação Tabuleiro de Russas). Os agricultores classificam os plantios como de “inverno” disperso em todos os municípios de modo extensivo ou de “verão” em áreas irrigadas.

As formas da abóbora variam de esférico a alongado e entre as variedades, a maioria pesa 4-8 kg. As abóboras têm uma longa vida útil de mais de 6 meses sem adição de qualquer produto químico se armazenado em um local fresco e seco de temperaturas entre 13-15°C (ECHESSA, et al. 2013).

As variedades locais de abóbora cultivadas na região Nordeste caracterizam-se por apresentar ampla variabilidade fenotípica com relação ao formato, cor, tamanho e peso dos frutos. Apresentam ainda, frutos com polpa mais doce e com coloração laranja intenso, quando comparada com as variedades comerciais. (Figura I.1).



Figura I.1- Variedades de abóbora com relação ao tamanho, formato, cor e espessura da polpa e da epiderme (RAMOS et al., 2010).

Além do valor econômico e alimentar, o cultivo de cucurbitáceas no Brasil, em especial as abóboras, tem grande importância social na geração de empregos diretos e indiretos, pois demanda grande quantidade de mão-de-obra, desde o cultivo até a comercialização. O censo agropecuário, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e estatística - IBGE (2018), concluiu que, em 2017, o Brasil produziu cerca de 516 toneladas de abóbora, sendo a região Sul a maior produtora, seguida da região Sudeste e Nordeste.

I.2.2- Propriedades físicas das sementes de abóbora

De acordo com Pessoa (1998), a qualidade do beneficiamento das sementes de abóbora pode ser influenciada pelos diferentes materiais que constituem o lote, como sementes mal formadas, deterioradas, quebradas e de diferentes tamanhos, bem como restos do fruto. Tais elementos podem afetar a pureza física e a qualidade fisiológica do lote. Os princípios básicos utilizados na separação das impurezas das sementes são: tamanho (largura, espessura e comprimento), forma, peso específico, cor e textura do tegumento, cabendo ao operador a escolha dos equipamentos adequados de acordo com as características apresentadas pelo lote de sementes.

A extração das sementes é feita abrindo-se os frutos de abóbora ao meio e removendo-se manualmente as sementes aderidas à placenta. A extração manual é simples e apresenta alto rendimento, além de permitir o aproveitamento da polpa dos frutos para alimentação humana ou ração animal. Em seguida, as sementes são lavadas em água corrente e saem do processo de lavagem com elevado grau de umidade, geralmente próximo a 40%, devendo ser secadas imediatamente.

Estudos envolvendo secagem, sobretudo no transporte de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares, requerem o conhecimento de algumas características físicas dos produtos, sejam grãos ou sementes. Segundo Resende et al; (2005), a redução do teor de água das sementes influencia diretamente suas propriedades físicas durante o processo de secagem, além de provocar seu encolhimento.

Siqueira et al. (2012) afirmam que cada produto comporta-se de forma diferente durante o processo de secagem devido a suas características particulares de geometria e composição química, fazendo com que estes comportem-se de forma diferente durante o processo de secagem. Logo, informações teóricas a respeito desta singularidade são de suma importância para auxiliar no desenvolvimento de equipamentos e adaptações daqueles já existentes.

A massa específica e a porosidade são parâmetros básicos para o estudo das condições de secagem e armazenagem de produtos agrícolas (GONELI et al., 2011). A aplicação do conceito de massa específica de um material é a razão entre sua massa e seu volume. Existem diferenças entre massa específica aparente e massa específica real. A massa específica aparente compreende não só o volume dos produtos, mas também o volume ocupado pelo ar nos espaços intergranulares. Quando considerado apenas o

volume ocupado pela massa granular do material, tem-se a massa específica real. (OLIVEIRA et al., 2014).

De acordo com Silva et al. (2008), a porosidade está associada à resistência que a camada de produtos oferece à movimentação do ar, sendo largamente utilizada nos projetos de equipamentos para secagem e armazenamento de grãos e sementes. A sua determinação é importante, pois tem grande influência sobre a pressão de ar que atravessa determinada massa de produto e, conseqüentemente, no dimensionamento de ventiladores e potência de motores, sistemas de secagem e aeração.

I.2.3- Secagem

A secagem é usada como um pré-tratamento da extração do óleo, pois auxilia na redução da umidade e no aumento da temperatura do material a ser prensado, facilitando sua extração. A redução da quantidade de água disponível até níveis seguros possibilita a diminuição da atividade de água, a velocidade das reações químicas na semente e o desenvolvimento de microrganismos. Desta forma, a secagem constitui uma operação fundamental entre as técnicas envolvidas na conservação das qualidades desejáveis de produtos vegetais colhidos com alto teor de água (RESENDE et al., 2011).

O fenômeno de redução do teor de água das sementes envolve simultaneamente processos de transferência de calor e massa que podem alterar de forma substancial sua qualidade, dependendo do método e das condições de secagem (YILBAS et al., 2003). São vários os fatores que influenciam a secagem, velocidade do ar, umidade e tempo de secagem. A falta de controle destes fatores pode comprometer a qualidade do produto final. (MENDONÇA, 2015).

A secagem que ocorre no interior dos produtos biológicos pode ser dividida em dois períodos distintos, denominados taxa de secagem constante e taxa de secagem decrescente. Durante o período de taxa de secagem constante, os produtos biológicos apresentam teor de água inicialmente elevados, a superfície do sólido apresenta-se com uma fina camada de água que evapora do produto. Neste processo, a pressão de vapor d'água na superfície é igual à pressão de vapor de água livre a mesma temperatura de bulbo úmido no ar. Segundo Cavalcanti Mata et al. (2006), este período pode ser observado nos produtos para os quais a resistência interna ao transporte de água é muito menor que a resistência externa de remoção do vapor de água na superfície do produto.

Para obter a taxa de secagem constante de produtos biológicos como sementes, utiliza-se a seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{h_m A}{R_v T_{abs}} (P_{vs} - P_v) = \frac{h_c A}{h_{fg}} (T_{bs} - T_{bu}) \quad (I.1)$$

em que,

$\frac{dX}{dt}$ - taxa de secagem, kg/h

h_m -coeficiente de transferência de massa convectiva, $m m s^{-1}$

A -área da superfície da semente, m^2

R_v -constante dos gases de vapor d'água, $J kg^{-1} K^{-1}$

T_{abs} - temperatura absoluta, K

P_{vs} -pressão de vapor saturado, Pa

P_v -pressão de vapor do ar, Pa

h_c -coeficiente de transferência de calor, $W m^2 K^{-1}$

h_{fg} -calor latente de vaporização da água, $J kg^{-1}$

T_{bs} -temperatura de bulbo seco, $^{\circ}C$

T_{bu} - temperatura de bulbo úmido, $^{\circ}C$.

O primeiro período de taxa de secagem decrescente começa no instante em que o produto atinge o teor de água crítica, neste instante o movimento da água do interior do produto para a superfície é insuficiente para manter a fina camada de água sobre a superfície do sólido, onde a transferência de calor não é mais compensada pela transferência de massa e a temperatura do produto aumenta, chegando muito próximo à temperatura do bulbo seco o ar de secagem. Desta forma, a superfície do produto torna-se cada vez mais seca, e este período se prolonga até que não existir mais nenhuma região coberta pela fina camada de água na superfície, quando então começa o segundo período de taxa de secagem decrescente até atingir o teor de água de equilíbrio. A partir desse ponto, o produto não seca mais, pois o equilíbrio foi atingido (SOUSA, 2017).

Segundo Aquino et al., (2009) no processo de secagem de oleaginosas, a temperatura é um dos fatores mais importantes, podendo afetar as propriedades físico-químicas do óleo, levar à rancificação de gorduras e alterar pigmentos, tais como os carotenoides, quando submetidos a altas temperaturas. Dessa forma, a seleção das

condições de operação (tipo de secagem e tempo) que minimizam essas alterações é importante para obtenção de produtos de qualidade.

A secagem de produtos agrícolas pode ser descrita por modelos matemáticos teóricos, semiteóricos e empíricos. Os modelos teóricos consideram as transferências de calor e massa na interface produto-ar de secagem e no interior do produto, sendo que, é possível considerar transferências somente no interior do produto (difusão), baseada na segunda Lei de Fick, que estabelece uma relação entre as taxas de variação temporal e espacial da concentração de água, por meio do coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão efetivo é uma variável da equação de difusão líquida que descreve a velocidade da saída de água do grão (RESENDE et al., 2011).

Já os modelos semiteóricos e os empíricos consideram somente a resistência externa à temperatura e a umidade relativa do ar (FARIA et al., 2012). São encontrados na literatura, diversos modelos empíricos e semi-empíricos para descrever a cinética de secagem, com o objetivo de oferecer melhor ajuste aos dados experimentais e assim, obter as equações de taxa de secagem.

I.2.4- Propriedades termodinâmicas

O conhecimento das propriedades termodinâmicas, em processos de secagem de produtos agrícolas, é importante para projetar equipamentos de secagem, estudar as propriedades da água adsorvida, calcular a energia requerida neste processo e, ainda, avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (CORRÊA et al., 2010).

A entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser usadas para compreender a energia associada com a transferência de calor e massa em um processo de secagem de produtos biológicos. A entalpia consiste no calor liberado ou absorvido pelo alimento à pressão constante. Mudanças na entalpia fornecem uma medida da variação de energia quando ocorre uma interação entre as moléculas de água com os constituintes do grão durante o processo de sorção (RODOVALHO et al., 2015). Já a entropia está associada com o arranjo espacial da relação água-grão, caracterizando o grau de ordem ou desordem existente (JIDEANI; MPOTOKWANA, 2009). Por outro lado, a energia livre de Gibbs representa a afinidade do grão pela água, por ser a energia requerida para a transferência das moléculas de água em estado de vapor para o ar ou para o grão (CORRÊA et al., 2010).

I.3- MATERIAL E MÉTODOS

I.3.1 - Matéria-prima

Nesta pesquisa foram utilizadas sementes de abóbora, os frutos foram adquiridos de um único fornecedor pertencente a Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviço Agrícola- EMPASA, situada na cidade de Campina Grande - PB.

I.3.2 – Processamento dos frutos

Inicialmente, as abóboras foram armazenadas em câmara de refrigeração e submetidas a um processo de sanitização com solução de hipoclorito de sódio a 200ppm, objetivando eliminar as sujidades presentes. Após abertura dos frutos, as sementes foram extraídas e selecionadas manualmente, embaladas em sacos plásticos de polietileno, seladas a vácuo e armazenadas em freezer até o momento das análises. O processamento das abóboras pode ser visualizado na Figura I.2.

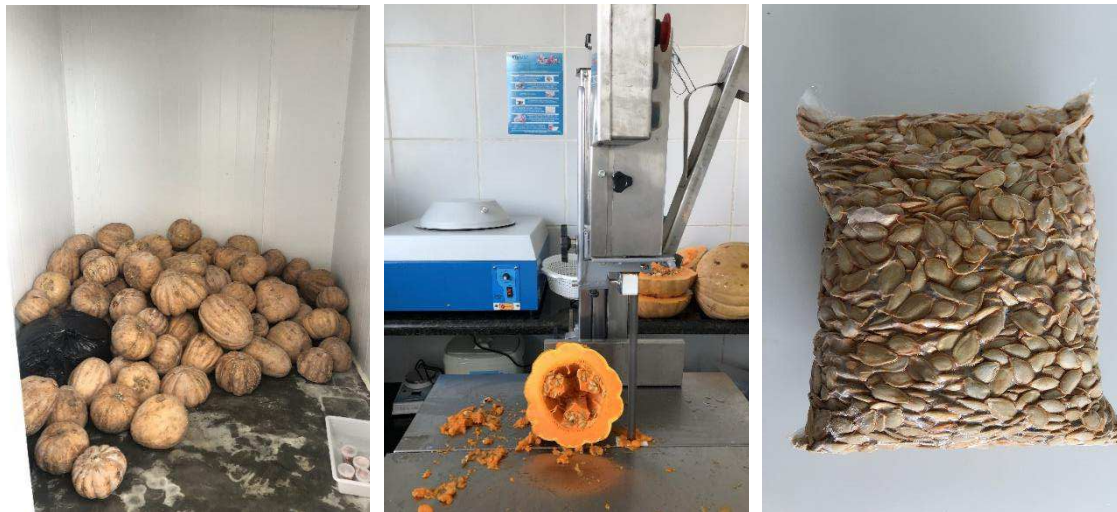


Figura I.2- Processamento das abóboras: seleção e armazenamento das sementes

I.3.3 Propriedades físicas das sementes de abóbora

As sementes de abóbora com diferentes teores de água (40, 35, 30, 25 e 5% em base úmida) foram caracterizadas quanto as suas dimensões, massa, volume, massa específica real e aparente, porosidade, circularidade e esfericidade.

I.3.3.1- Tamanho das sementes

A avaliação das dimensões foi realizada para um grupo de 30 sementes de abóbora enumeradas, cada semente foi medida em seus três eixos mutuamente perpendiculares comprimento (a), largura (b) e espessura (c), com o auxílio de paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. Conforme, Figura I.3.

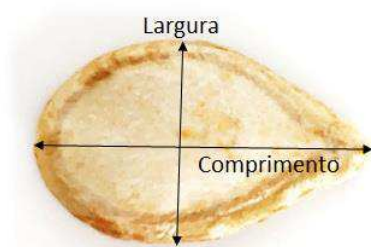


Figura I.3- Dimensões da semente de abóbora

I.3.3.2- Massa

A massa da semente foi determinada através de pesagem em balança analítica de precisão 0,0001g.

I.3.3.3- Volume por deslocamento de massa

Consistiu na pesagem de um becker contendo água, considerando a massa específica da água 1g/cm^3 . Foi realizada uma segunda pesagem contendo o becker + água + a semente submersa. Para fins de cálculo foi utilizada a Equação I.2.

$$V (\text{cm}^3) = \frac{\text{massa de fluido deslocado (g)}}{\text{massa específica do fluido (g.cm}^3)} \quad (\text{I.2})$$

I.3.3.4- Massa específica real

A determinação da massa específica real foi obtida pela Equação I.3.

$$\rho_r = \frac{m(\text{g})}{V_r (\text{cm}^3)} \quad (\text{I.3})$$

Em que:

ρ_r - massa específica real,

m- massa em gramas,

V_r - volume real (cm^3)

I.3.3.5- Massa específica aparente

Para determinação da massa específica aparente foi utilizada um becker graduado, inseriu-se a massa de sementes até que este ficasse completamente cheio. Em seguida, o material foi pesado, em uma balança com precisão de três casas decimais, desconsiderando-se o peso do becker. Para o cálculo da massa específica aparente, foi utilizada a Equação I.4.

$$\rho_a = \frac{m(\text{g})}{V_a(\text{cm}^3)} \quad (\text{I.4})$$

Em que:

ρ_r - massa específica aparente,

m- massa em gramas que ocupam um certo recipiente,

V_a - volume do recipiente que contém a amostra de sementes.

I.3.3.6- Porosidade

A porosidade intergranular é definida como sendo a percentagem de espaços vazios existentes na massa de sementes, sendo obtida pela Equação I.5.

$$\varepsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} \right) \right] \times 100 \quad (\text{I.5})$$

Em que:

ε - porosidade granular (%),

ρ_a - massa específica aparente (g.cm^{-3}),

ρ_r -massa específica real (g.cm^{-3}).

I.3.3.7- Circularidade

É um fator que indica o quão próximo estar a área de uma semente de um círculo, determinada através da Equação (I.6)

$$C_r = \left(\frac{A_p}{A_c} \right) \times 100 \quad (I.6)$$

Em que:

C- circularidade, em percentagem

A_p- área projetada da semente na posição de repouso

A_c- área do menor círculo que circunscribe a projeção da semente na posição de repouso

I.3.3.8- Esfericidade

A esfericidade é um fator que indica o quão próximo estar a semente de uma esfera. Calculada pela equação (I.7)

$$\varphi = \frac{(abc)^{\frac{1}{3}}}{a} \times 100 \quad (I.7)$$

Em que:

(a,b,c)- média geométrica dos diâmetros (mm)

a- maior diâmetro (mm)

I.3.4- Cinética de secagem

Na cinética de secagem, o teor de água inicial das sementes de abóbora foi determinado seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2010). Em seguida, aproximadamente 50 g de semente de abóbora foram pesadas e submetidas à secagem em secador de bandeja com circulação de ar, nas temperaturas de (30, 40, 50, 60 e 70°C).

As sementes de abóbora foram dispostas em bandejas de tela de aço inox e levadas para o secador, marca Quimis, modelo Q314M, composto de três compartimentos, com circulação forçada de ar, em cada compartimento. Para cada temperatura estudada, a secagem foi realizada até atingir massa constante, onde foi determinado o teor de água de equilíbrio em estufa a 105 °C por 24 h.

A partir dos dados de perda de massa das sementes durante as secagens e dos teores de água de equilíbrio, foram calculadas as razões de água (Equação I.8) e construídas as curvas de razão de teor de água em função do tempo de secagem.

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} \times 100 \quad (\text{I.8})$$

Em que:

RX - razão do teor de água (adimensional)

X_t - teor de água no tempo t em base úmida (%)

X_e - teor de água de equilíbrio em base úmida (%)

X_i - teor de água inicial em base úmida (%)

Para análise dos ajustes dos dados experimentais da cinética de secagem das sementes de abóbora, foi utilizado o programa STATISTICA, versão 7.0, em que foi calculado o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), a partir do modelo matemático da difusão líquida descrito por Fick (Equação I.9), considerando a forma geométrica do produto como uma placa plana e com a aproximação de cinco termos da série, além dos modelos de Page e Cavalcanti Mata, Equações (I.10. I.11).

$$\text{Fick} \quad RX = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(2n+1 \right)^2 \frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} t \right] \quad (\text{I.9})$$

$$\text{Page} \quad RX = \exp \left(- \frac{\pi}{4L^2} D_{ef} t^n \right) \quad (\text{I.10})$$

$$\text{Cavalcanti} \quad RX = a_1 \exp \left(- \frac{\pi}{4L^2} D_{ef} t^{n_1} \right) + a_2 \exp \left(- \frac{9\pi^2}{4L^2} D_{ef} t^{n_2} \right) + a_3 \quad (\text{I.11})$$

Mata

Em que:

RX- Razão de teor de água (Adimensional)

Def- difusividade efetiva m². s⁻¹;

t- tempo, s;

L- dimensão característica, meia espessura da placa, mm;

n, n₁, n₂, a₁, a₂ e a₃ - parâmetros dos modelos.

Para avaliar o modelo que melhor representou o processo de secagem, foram considerados a magnitude do coeficiente de determinação (R²), do erro estimado (SE) e do erro médio relativo (P) e do desvio quadrático médio (DQM), que correspondem às (Equações I.12 e I.13 e I.14).

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GRL}} \quad (I.12)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (I.13)$$

$$DQM = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{(RX_{exp} - RX_{pred})^2}{N} \right)} \quad (I.14)$$

Em que:

SE- Erro estimado

Y - Valor observado experimentalmente,

\hat{Y} - Valor calculado modelo,

GRL- número de graus de liberdade,

P - Erro médio relativo, %

n - Número de dados observados,

DQM - Desvio quadrático médio,

RX_{exp} - Razão de teor de água experimental,

RX_{pred} - Razão de teor de água predito pelo modelo.

I.3.5-Energia de ativação, entalpia, entropia e energia de Gibbs

A energia de ativação foi obtida pela equação de Arrhenius, descrita pela equação I.15.

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.15})$$

Os coeficientes da expressão de Arrhenius podem ser obtidos linearizando a equação I.16 com a aplicação do logaritmo neperiano da seguinte forma:

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{I.16})$$

Em que:

D_0 – fator pré-exponencial, ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

T- temperatura absoluta, K

R- Constante universal dos gases, $8,314 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

E_a - energia de ativação $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Determinada a energia de ativação foi possível obter as propriedades termodinâmicas entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, pelo método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009), de acordo com as seguintes equações (I.17, I.18, I.19):

$$\Delta H = E - R T \quad (\text{I.17})$$

$$\Delta S = R \left[\ln D_0 - \ln \left(\frac{k_b}{k_p} \right) - \ln T \right] \quad (\text{I.18})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.19})$$

em que:

ΔH - entalpia, J mol^{-1} ;

ΔS - entropia, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$;

ΔG - energia livre Gibbs, J mol^{-1} ;

k_b - constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$;

h_p - constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$.

I.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.4.1- Propriedades físicas das sementes de abóbora

Na Tabela I.1 tem-se os valores médios das propriedades físicas das sementes de abóbora para cada teor de água estudado.

Tabela I.1– Valores médios das propriedades físicas das sementes de abóbora

Teor de água (%)	Dimensões (mm)			Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa específica (Kg.m ⁻³)		Porosidade (%)	Circularidade (%)	Esfericidade (%)
	a	b	c			ρ_r	ρ_a			
40	16,18 ^a	9,90 ^a	2,82 ^a	0,169 ^a	0,209 ^a	812,4 ^a	260,80 ^b	67,77 ^a	79,68 ^a	50,05 ^a
35	14,91 ^b	9,27 ^{ab}	2,79 ^a	0,179 ^a	0,204 ^a	881,9 ^a	264,85 ^b	67,72 ^a	75,84 ^a	48,83 ^a
30	14,92 ^b	9,29 ^{ab}	2,78 ^a	0,174 ^a	0,199 ^a	881,1 ^a	267,12 ^{ab}	68,21 ^a	75,81 ^a	48,78 ^a
25	14,47 ^b	9,24 ^{ab}	2,82 ^a	0,189 ^a	0,230 ^a	828,1 ^a	265,61 ^{ab}	68,04 ^a	75,98 ^a	47,48 ^a
5	14,41 ^b	8,73 ^b	2,43 ^a	0,132 ^b	0,158 ^b	838,2 ^a	271,87 ^a	69,26 ^a	74,22 ^b	46,50 ^b
CV(%)	5,72	6,62	6,85	7,70	8,78	8,45	3,96	3,72	5,14	5,66

CV- Coeficiente de variação, Dimensões: a-comprimento, b-largura, c-espessura. As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Na análise dos resultados das dimensões (comprimento e largura) das sementes de abóbora, foi possível observar que para o teor de água de 40% em base úmida, obteve-se valores máximos de (16,18 e 9,90 mm) e para o teor de água de 5%, valores mínimos de (14,41 e 8,73mm), sendo estes resultados estatisticamente significativos. No entanto, a espessura não sofreu grandes variações (2,82 a 2,43mm) não diferindo estatisticamente entre os tratamentos.

Resultados aproximados aos encontrados no presente estudo foram revelados por Vidal et al. (2008), em que as médias obtidas variaram para o comprimento (16,85 a 13,56mm), largura (10,61 a 7,87mm) e espessura (3,10 a 2,11mm), para quatro variedades de sementes de abóbora (menina brasileira, caserta, caravela e de tronco), com teor de água de (7,0% b.u).

As sementes de abóbora (*Curcubita máxima*) classificadas por Joski et. al. (2003), foram consideradas de porte médio, com valores máximos de comprimento (16,17mm), largura (9,54mm), espessura (2,93mm) e massa (0,196g).

Obteve-se os valores mínimos para as propriedades massa e volume para o teor de água de 5%, os resultados diferiram significativamente entre os demais tratamentos, podendo considerar que as sementes sofreram contração de seu volume.

Os resultados obtidos para os parâmetros: massa específica real, aparente e porosidade variaram de (812,4 a 881,9 kg/m³), (260,80 a 271,87 kg/m³), (67,72 a 69,26%), valores reportados por Altuntas (2008), para sementes de abóbora (*Curcubita pepo L.*) com teor de água de 9,87% b.u., foram de 784,3 kg / m³, 321,3 kg / m³, 58,46%. Essa divergência entre os valores pode ser atribuída às diferentes características típicas de variedade de abóbora.

Quanto à característica geométrica circularidade e esfericidade, os valores médios observados (79,68 a 74,22 %) e (50,05 a 46,50 %) descrevem a forma como as sementes variaram para os teores de água de (40 a 5%). Segundo Ogrodowska et al. (2016), para as sementes de abóbora (*curcubita máxima*) dependendo do teor de água e cultivar das sementes, a circularidade obteve 0,75% (cultivar Gaboor com teor de água de 4%) a 0,81% (cultivar Zaria com um teor de água de 20%). Para a esfericidade, Altuntas et al., (2007) encontrou valores entre (44,10 e 49,17%) para sementes de abóbora (*Curcubita pepo L.*) com teor de água de 9,87%.

I.4.2- Cinética de secagem

O teor de água inicial das sementes de abóbora foi de 40% em base úmida. A cinética de secagem foi realizada nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, com velocidade do ar de 1m/s, até atingir o teor de água de equilíbrio. Na Figura I.4, tem-se as curvas de secagem nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C, em que se observa a presença bastante significativa de dois períodos de secagem, em que o tempo necessário para a transição da taxa de secagem constante para decrescente foi igual a 50 minutos.

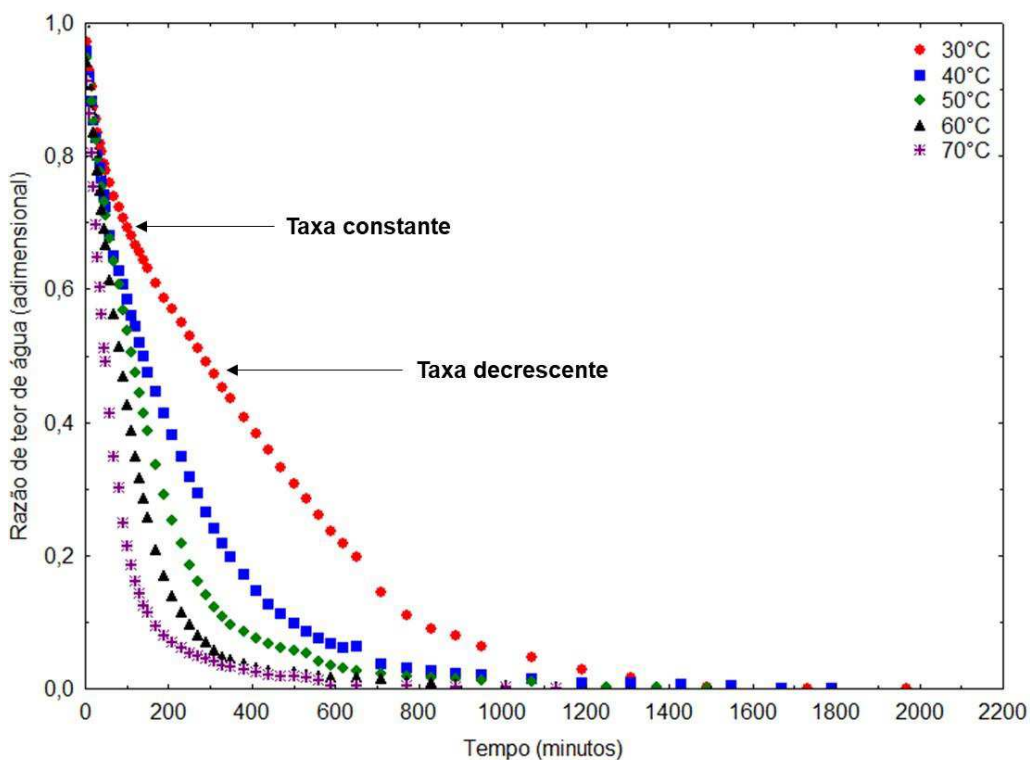


Figura I.4- Curvas de secagem: valores dos dados experimentais das sementes de abóbora temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C

I.4.2.1- Taxa constante

A taxa de secagem é definida como a quantidade de umidade removida em unidade de tempo a partir de um material seco por unidade da superfície de secagem. Ou seja, é a derivada do teor de umidade total (X) pelo tempo (t) de secagem, dX/dt (AHMED, 2011).

Segundo Sfredo (2006), o período de secagem à taxa constante está associado com a remoção da água não ligada no produto. Neste período, a água comporta-se como se o sólido não estivesse presente. Para materiais porosos, a remoção da água na superfície é compensada pelo suprimento da água do interior do sólido. O período à taxa constante permanece enquanto a água evaporada na superfície for compensada pela água interna.

Devido à grande quantidade de água presente nos frutos de abóbora, foi observado que, após a extração, as sementes apresentaram teor de água elevado, em torno de 40% em b.u. e que durante a cinética de secagem verificou-se a presença do período de taxa constante para todas as temperaturas estudadas, conforme pode ser visualizado na Figura I.5.

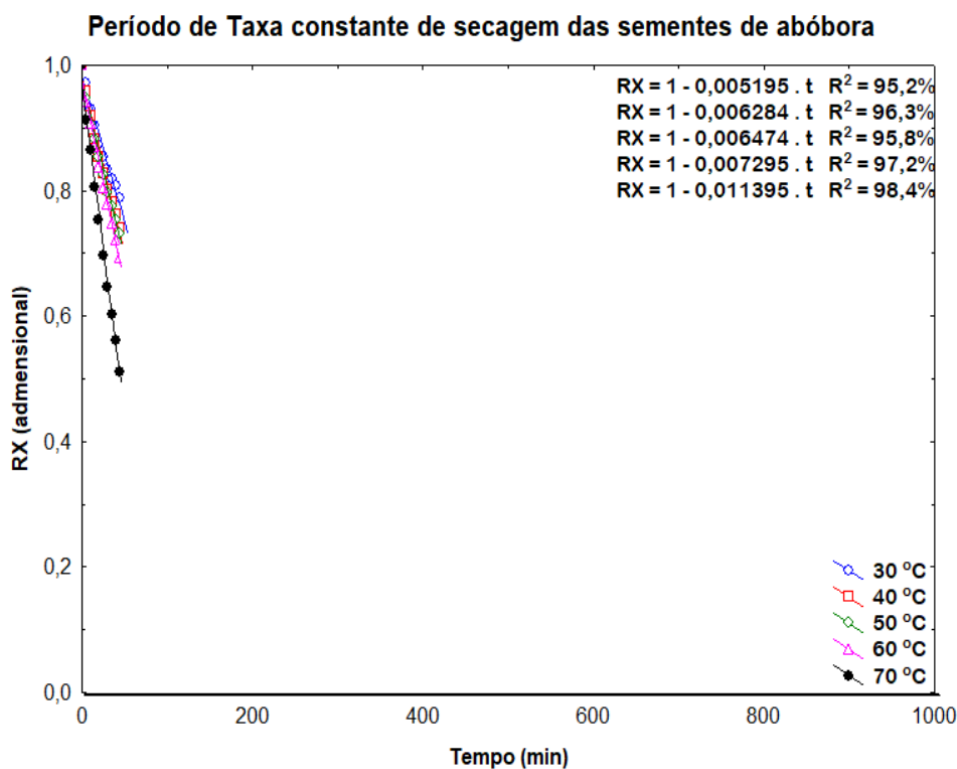


Figura I.5-Período de taxa constante de secagem das sementes de abóbora nas temperaturas de secagem 30, 40, 50, 60 e 70°C

Fiorentin et al. (2010) realizaram a cinética de secagem de bagaço de laranja, que foi observado nas temperaturas de 33 e 50°C, o período de taxa constante, no entanto, para temperaturas 66 e 92 °C houve a formação somente do período decrescente. Segundo os autores, provavelmente, em temperaturas elevadas, toda a água livre presente na superfície do bagaço de laranja, evapora rapidamente, impossibilitando a formação de um período de taxa constante.

Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência de calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de matéria (massa) para o ar. Esta última se faz na forma de vapor de água (PARK, 2014).

Durante o período de taxa constante de secagem obteve-se os valores dos coeficientes de transferência de massa convectiva (Tabela I.2), calculados conforme a equação (I.1).

Tabela I.2 - Coeficiente de Transferência de massa convectiva (h'_D) das sementes de abóbora nas temperaturas de secagem de 30,40,50, 60 e 70°C

As	Pvs	Pv	T	Rv	mx	(h'_D)
(m²)	(Pa)	(Pa)	(K)	J/Kg.K⁻¹	g.h⁻¹	(kg/h.m².kg.m³)
2,38x10 ⁻⁴	4,25	2,38	303,15	461,5	0,31	9,80x10 ⁻³
2,38x10 ⁻⁴	7,38	2,38	313,15	461,5	0,37	4,55 x10 ⁻³
2,38x10 ⁻⁴	12,34	2,38	323,15	461,5	0,38	2,44 x10 ⁻³
2,38x10 ⁻⁴	19,93	2,38	333,15	461,5	0,43	1,61 x10 ⁻³
2,38x10 ⁻⁴	31,18	2,38	343,15	461,5	0,68	1,58 x10 ⁻³

As- área superficial da semente de abóbora, Pvs- pressão de vapor saturado, Pv-Pressão de vapor, T- temperatura absoluta, Rv- constante dos gases do vapor de água, mx-massa de água evaporada

Observa-se na Tabela I.2 que, com a elevação da temperatura de secagem, houve o aumento quantidade de água evaporada (mx), os valores obtidos variaram entre 0,31 a 0,68 g de água por hora, e que os coeficientes de transferência de massa convectiva (h'_D) diminuíram, tal comportamento está relacionado com a menor quantidade de energia necessária para remoção da água superficial presente nas sementes.

I.4.2.2 – Taxa decrescente

Nas Figuras I.6 a I.8, tem-se as curvas de secagem das sementes de abóbora nas temperaturas de (30, 40, 50, 60 e 70°C) ajustados aos valores experimentais pelos modelos matemáticos de Fick, Page e Cavalcanti Mata. Observa-se que o processo de secagem ocorre no período de taxa decrescente, devido à maior resistência da transferência de água no interior do produto, tornando a taxa de evaporação superior à taxa de água na superfície do produto. Verifica-se também a redução do tempo de secagem com a elevação da temperatura para atingir o teor de água de equilíbrio das sementes das sementes de abóbora, que foi 1440, 1380, 1260, 1140 e 420min, para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente. O modelo de Cavalcanti Mata foi o que melhor representou os dados experimentais de secagem para as condições estudadas.

A cinética de secagem das sementes de abóbora (*Curcubita moschata duschene*) foi estudada por Diógenes et al. (2013) nas temperaturas de (40, 50, 60, 70 e 80 °C). Os autores verificaram que o tempo de secagem variou entre (1260 a 525 min), com teor de água inicial de 24% b.u., além disso, verificaram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Aproximação da Difusão.

Teixeira (2013) realizou estudo da cinética de secagem das sementes de abóbora submetidas a diferentes temperaturas de secagem (35, 45, 55, e 70°C), até que o teor de água atingisse 10% em base úmida, e constatou que o modelo da Aproximação da Difusão descreveu o melhor ajuste para o processo de cinética de secagem.

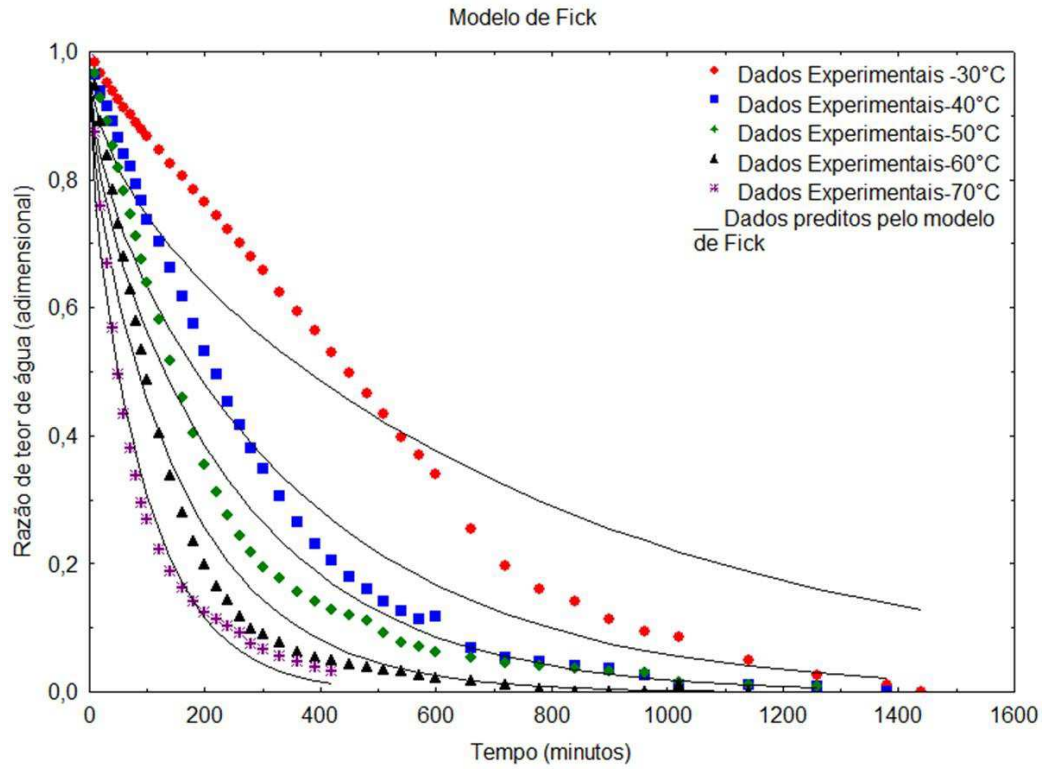


Figura I.6- Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Fick nas temperaturas de secagem 30,40, 50, 60 e 70°C

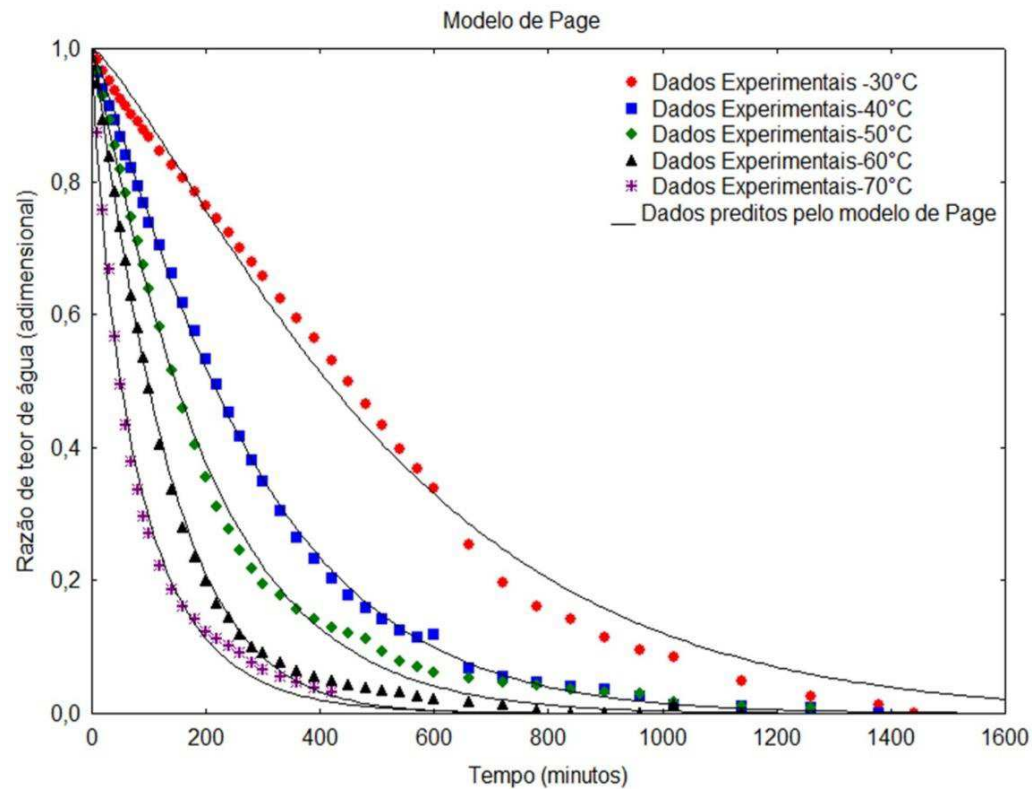


Figura I.7- Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Page nas temperaturas de secagem 30,40, 50, 60 e 70°C

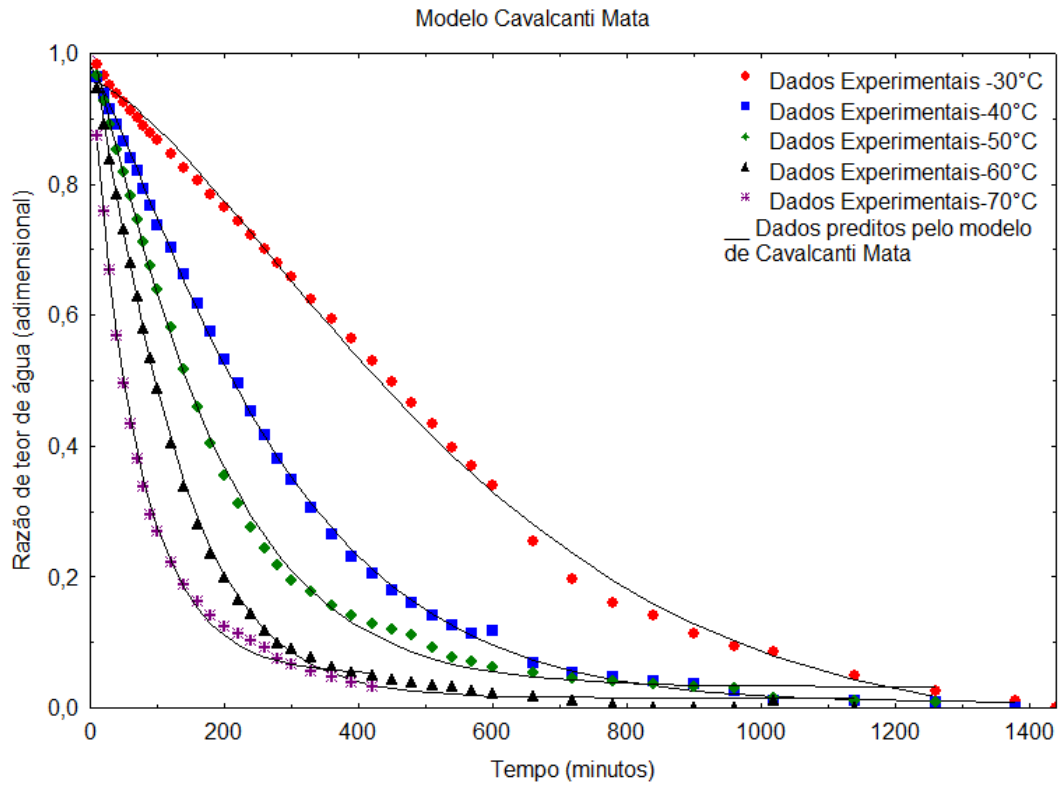


Figura I.8- Curvas de secagem: valores experimentais e preditos pelo modelo de Cavalcanti Mata nas temperaturas de secagem de 30,40, 50, 60 e 70°C

I.4.3- Análise da difusividade efetiva pelos modelos matemáticos

Na Tabela I.3 a I.5 encontram-se os valores de difusividade efetiva, parâmetros estatísticos e a tendências de distribuição dos resíduos (A = Aleatório e T = Tendencioso) para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata empregados para descrever a cinética de secagem das sementes de abóbora com teor de água inicial médio de 40%, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Tabela I.3 - Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R²), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Fick

Modelo de Fick														
$RX = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp \left[-(2n + 1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4L^2} \right]$														
T (°C)	1° Termo		2° Termo		3° Termo		4° Termo		5° Termo		DQM	SE	P (%)	Resíduo
	Def. (m ² /s)	R ² (%)	Def. (m ² /s)	R ² (%)	Def. (m ² /s)	R ² (%)	Def. (m ² /s)	R ² (%)	Def. (m ² /s)	R ² (%)				
30	1,05 x10 ⁻¹⁰	91,69	1,04 x10 ⁻¹⁰	94,06	1,03 x10 ⁻¹⁰	94,33	1,03 x10 ⁻¹⁰	94,39	1,03 x10 ⁻¹⁰	94,41	0,041	0,107	11,0	A
40	2,14x10 ⁻¹⁰	95,95	2,13 x10 ⁻¹⁰	97,23	2,13 x10 ⁻¹⁰	97,37	2,13 x10 ⁻¹⁰	97,40	2,13 x10 ⁻¹⁰	97,42	0,019	0,076	2,72	A
50	3,03 x10 ⁻¹⁰	96,68	3,02 x10 ⁻¹⁰	97,76	3,02 x10 ⁻¹⁰	97,89	3,02 x10 ⁻¹⁰	97,92	3,02 x10 ⁻¹⁰	97,94	0,006	0,066	5,06	A
60	4,69 x10 ⁻¹⁰	97,18	4,69 x10 ⁻¹⁰	98,02	4,69 x10 ⁻¹⁰	98,13	1,00 x10 ⁻¹⁰	99,10	4,69 x10 ⁻¹⁰	98,15	0,009	0,061	4,28	A
70	7,88 x10 ⁻¹⁰	97,87	7,88 x10 ⁻¹⁰	98,91	7,88 x10 ⁻¹⁰	99,07	7,87 x10 ⁻¹⁰	99,12	7,87 x10 ⁻¹⁰	99,14	0,006	0,036	1,79	A

Tabela I.4 – Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R^2), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Page

Modelo Page							
$RX = \exp\left(-\frac{\pi^2}{4L^2} Def t^n\right)$							
T (°C)	Def (m²/s⁻¹)	n	R²(%)	DQM	SE	P	Resíduo
30	1,49x10 ⁻¹⁰	0,819	96,38	0,024	0,086	9,61	A
40	3,10x10 ⁻¹⁰	0,804	98,34	0,007	0,061	2,28	A
50	4,72x10 ⁻¹⁰	0,833	99,01	0,008	0,046	3,79	A
60	6,94x10 ⁻¹⁰	0,878	99,15	0,003	0,041	3,02	A
70	8,30x10 ⁻¹⁰	0,814	99,71	0,013	0,021	1,09	A

Tabela I.5 – Valores da difusividade efetiva, coeficientes de determinação (R^2), desvio quadrático médio (DQM), erro estimado (SE), erro médio relativo (P) e tendências de distribuição dos resíduos, obtidos pela equação de Cavalcanti Mata

Modelo Cavalcanti Mata											
$RX = a_1 \exp\left(-\frac{\pi^2}{4L^2} Def t^{n_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{9\pi^2}{4L^2} Def t^{n_2}\right) + a_3$											
T (°C)	A₁	Def	n₁	A₂	n₂	A₃	R² (%)	DQM	SE	P	Resíduo
30	3,24	5,11x10 ⁻¹⁰	0,59	-0,26	0,68	-2,02	99,36	0,027	0,037	8,44	A
40	1,30	6,79x10 ⁻¹⁰	0,69	-0,18	1,04	-0,11	99,34	0,027	0,038	1,32	A
50	1,14	7,60 x10 ⁻¹⁰	0,77	-0,35	0,06	-0,04	99,37	0,004	0,037	2,86	A
60	1,21	9,88 x10 ⁻¹⁰	0,79	-0,21	1,37	0,03	99,52	0,008	0,031	2,22	A
70	1,17	12,25 x10 ⁻¹⁰	0,71	-0,19	2,04	0,02	99,92	0,023	0,036	1,77	A

Os dados contidos nas Tabelas I.3 a I.5, mostram que para todos os modelos estudados, os coeficientes de determinação (R^2), que determina o grau de ajuste do modelo aos dados observados, para a equação de Fick e Page foram inferiores aos obtidos para Cavalcanti Mata, além disso, os parâmetros estatísticos DQM, SE e P foram menores, sendo possível verificar melhor ajuste do modelo para os resultados obtidos.

Segundo Kashaninejad et al. (2007) os valores do erro médio relativo indicam desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo, enquanto Mohapatra e Rao (2005) consideram modelos com valores de erro médio relativo superiores a 10% inadequados para a descrição de um determinado fenômeno.

Verifica-se também nas Tabelas I.3 a I.5 que todos os modelos apresentaram distribuição aleatória dos resíduos em todas as temperaturas de secagem. Segundo Goneli et al. (2011), se as distribuições dos resíduos formam figuras geométricas ou tendem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada como tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

Observa-se ainda que com a elevação da temperatura, houve aumento do coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}). Segundo Uddin et al., (2016), o aumento da difusividade com a temperatura, sugere que, a água interna da semente se move mais rapidamente em direção a superfície para compensar a quantidade de água que sai por evaporação, das superfícies para o ambiente.

Os valores de difusividade efetiva para as sementes de abóbora obtidos pelo modelo de Fick variaram de 1,04 a $7,88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Estudos sobre a difusividade efetiva das sementes de abóbora pela aplicação da segunda lei de difusão de Fick foram abordados por Jittanit (2011), que variaram entre $7,69 \times 10^{-11}$ e $50,96 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Sacilik (2007) indicou que a difusividade efetiva das sementes de abóbora variaram entre $8,53 \times 10^{-11}$ e $17,52 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, nas temperaturas entre 40 a 60 °C. Mujaffar e Ramsumair (2019), realizaram a cinética de secagem das sementes de abóbora (*Curcubita máxima*), nas temperaturas de secagem de (50 a 80°C), e obtiveram valores de difusividade de 4,68 a $18,63 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Para o modelo de Page e Cavalcanti Mata os valores de difusividade variaram entre 1,49 a $8,49 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e 5,11 a $12,25 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, estando em acordo com valores encontrados para produtos biológicos. Oliveira et al., 2006, determinaram as difusividades efetivas da raiz de chicória para o modelo de Page que variaram entre $3,51 \times 10^{-10}$ e $10,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, os autores concluíram que o modelo foi

satisfatório para predizer o processo de secagem, que apresentou coeficientes de determinação acima de 99%.

A cinética de secagem do arroz vermelho em casca foi realizada por Sousa (2017), o autor concluiu que as equações propostas por Page e Cavalcanti Mata foram superiores a 99%, e que os valores da difusividade efetiva foram semelhantes. Para o modelo de Page, os valores do coeficiente de difusividade efetiva obtidos variaram entre 2,61 a $13,85 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Já no modelo Cavalcanti Mata os valores da difusividade efetiva ficaram entre 2,01 a $12,56 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

I.4.5 – Propriedades Termodinâmicas

A relação do coeficiente de difusividade efetiva das sementes de abóbora com as temperaturas de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius, (equação I.16). Nas Figuras I.9 a I.11, tem-se os valores do logaritmo neperiano dos coeficientes da difusividade efetiva $[\ln(D_{ef})]$ em função do inverso da temperatura absoluta, para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata. A inclinação da curva da representação de Arrhenius fornece a relação E/R, portanto ao multiplicar-se o valor do coeficiente angular da reta por 8,314 tem-se o valor da energia de ativação para cada faixa de temperatura estudada. Este comportamento também foi observado por Jittanit (2011) para secagem de sementes de abóbora.

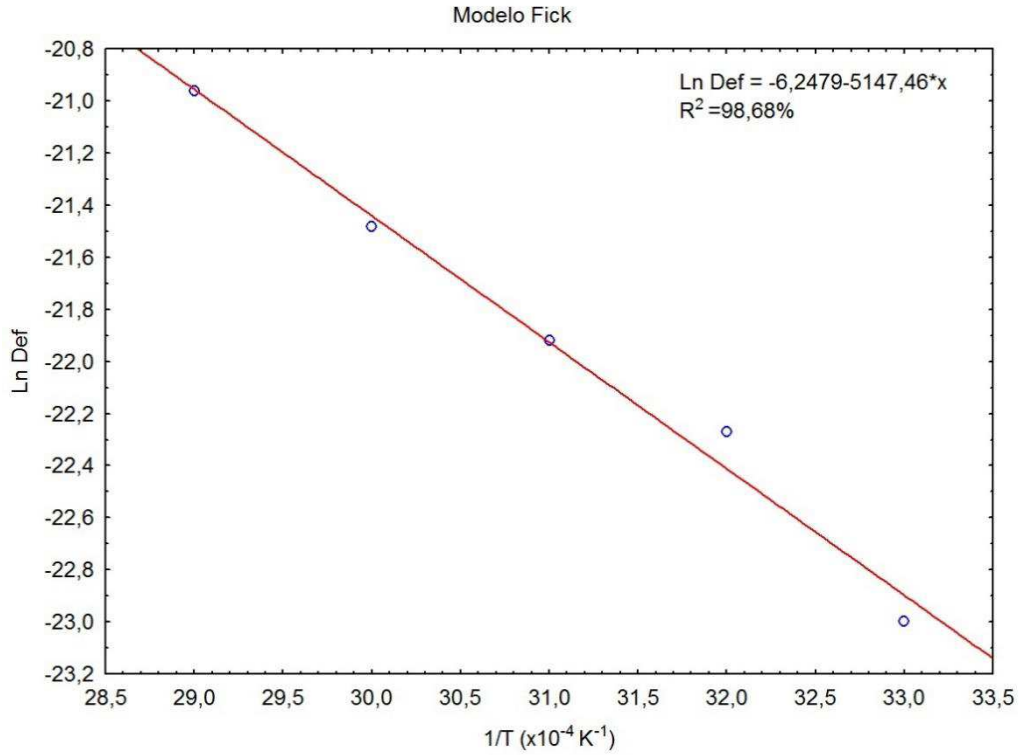


Figura I.9 – Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelos de Fick

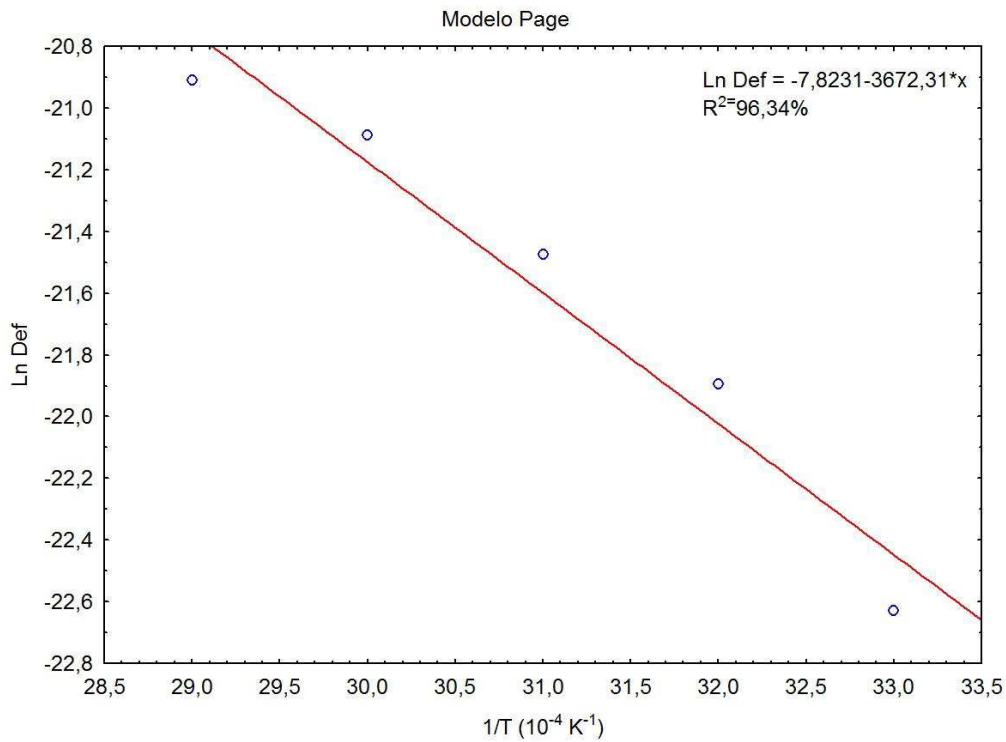


Figura I.10 – Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelos de Page

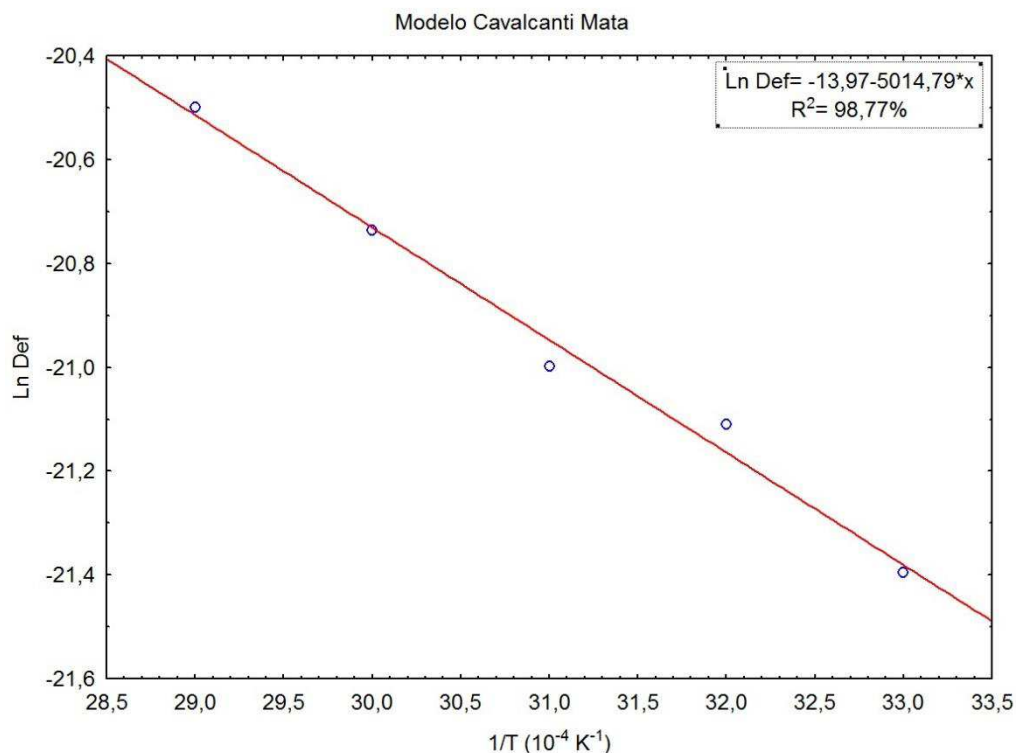


Figura I.11 – Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem pelo modelo de Cavalcanti Mata

A energia de ativação para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata foi igual a 42,80, 30,53 e 41,69 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Outros pesquisadores: Sacilik (2007), Mujaffar e Ramsumair (2019) e Jittanit (2011) encontraram valores iguais a (33,15, 43,9 e 62,12, kJ.mol⁻¹). Segundo Corrêa et al. (2010), nos processos de secagem, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto, ou seja, menor será a energia necessária para que a transformação física ocorra, nesse caso, a transformação da água livre líquida em vapor (secagem).

Na Tabela I.6 são apresentados os valores das propriedades termodinâmicas de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, das sementes de abóbora para cada modelo estudado.

Tabela I.6- Propriedades termodinâmicas das sementes de abóbora nas temperaturas de 30° a 70°C, para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata

Temperaturas (°C)	Entalpia (kJ.mol ⁻¹)		
	Modelos		
	Fick	Page	Cavalcanti Mata
30	40,28	28,01	39,17
40	40,19	27,93	39,09
50	40,11	27,84	39,01
60	40,03	27,76	38,92
70	39,94	27,68	38,84
Temperaturas (°C)	Entropia (kJ.mol ⁻¹)		
	Modelos		
	Fick	Page	Cavalcanti Mata
30	-103,24	-138,03	-97,12
40	-103,51	-138,30	-97,39
50	-103,77	-138,56	-97,65
60	-104,02	-138,82	-97,91
70	-104,27	-139,06	-98,15
Temperaturas (°C)	Energia de Gibbs (kJ.mol ⁻¹)		
	Modelos		
	Fick	Page	Cavalcanti Mata
30	71,57	69,86	69,28
40	72,61	71,24	70,25
50	73,64	72,62	71,23
60	74,68	74,01	72,20
70	75,72	75,40	73,19

Analisando a Tabela I.6, observa-se que para todas as propriedades termodinâmicas estudadas, os valores obtidos foram semelhantes para os modelos de Fick e Cavalcanti Mata. A entalpia diminuiu com a elevação da temperatura de secagem indicando que menor quantidade de energia é necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem. Comportamento semelhante foi observado por Correa et al., (2010) para secagem de grãos de café.

Verificou-se também, que a entropia se comportou de forma similar à entalpia, em que seus valores foram reduzidos com o aumento da temperatura. A entropia é uma grandeza

termodinâmica ligada ao grau de desordem, onde seus valores se elevam durante um processo natural em um sistema isolado (GONELI et al., 2011). Com a elevação da temperatura do ar de secagem e consequente aumento na pressão parcial de vapor da água no produto, também ocorre aumento na excitação das moléculas de água propiciando o aumento da velocidade do processo de difusão e redução da entropia no processo.

Os resultados obtidos para a energia livre de Gibbs foram iguais a (75,72, 75,40 e 73,19 kJ.mol⁻¹) para os modelos de Fick, Page e Cavalcanti Mata, sendo possível verificar que estas três equações se equivalem, já que a diferença dos valores foi semelhante.

A energia livre de Gibbs aumentou com a elevação da temperatura. De acordo com Oliveira (2015), a energia livre de Gibbs busca medir a totalidade de energia associada a um sistema termodinâmico e o seu valor positivo é explicado por uma adição de energia que envolve o produto para a ocorrência da mudança de fase (líquido para vapor), o que torna o processo de secagem uma operação não espontânea.

I.5 CONCLUSÃO

A investigação das propriedades físicas das sementes de abóbora revelou o seguinte:

- Para os teores de água estudados, à medida em que estes diminuem, as dimensões, a circularidade e esfericidade diminuíram e houve aumento da porosidade.

Para o estudo da cinética de secagem e obtenção das propriedades termodinâmicas durante a secagem das sementes de abóbora (*Curcubita moschata*) em cinco diferentes condições de temperatura (30, 40, 50, 60 e 70 °C), pode-se concluir que:

- O menor tempo de secagem foi obtido para a temperatura de 70 °C, com 420 minutos;
- Na modelagem matemática, baseando-se nos parâmetros estatísticos, o modelo com ajuste satisfatório para as temperaturas de secagem estudadas foi o modelo de Cavalcanti Mata.
- A difusividade efetiva das sementes de abóbora, estimada pelo modelo Fick, Page e Cavalcanti Mata aumentou com a elevação da temperatura de secagem, apresentando valores entre 1,03 a 12,25 x10⁻¹⁰ m²/s. A relação do coeficiente de difusividade efetiva com a temperatura de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, que apresentou valores de energia de ativação iguais a 42,80, 30,53 e 41,69 kJ.mol⁻¹.
- Para todos os modelos analisados, com o aumento da temperatura de secagem, os valores de entalpia e entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta, sendo a secagem uma operação não espontânea, requerendo-se a inserção de energia para que o processo ocorra.

I.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J. Drying of vegetables: principles and dryer design. Handbook of Vegetables and Vegetable Processing. Sinha, **N. K. Ed. Blackwell Publishing Ltd**, 279-298, 2011.

ALTUNTAS, E. Some physical properties of pumpkin (*Cucurbita pepo L.* and watermelon (*Citrullus lanatus L.*) seeds. **Tarim Bilimleri Dergisi**. v.14, p.62-69, 2008.

AQUINO, L. P., FERRUA, F. Q., BORGES, S. V., ANTONIASSI, R., CORREA, J. L. G., CIRILLO, M. A. Influence of pequi drying (*Caryocar brasiliense Camb.*) on the quality of the oil extracted. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v.29, n.2, p.354-357, 2007.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE- Resultados preliminares do censo agropecuário ano 2017. Disponível em: https://censoagro2017.ibge.gov.br/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura. Acesso em 12/fev/2018.

CPRA - Centro Paranaense de Referência em Agroecologia, “Abóbora”. Disponível em: <http://www.cpra.pr.gov.br/arquivos/File/Abobora.pdf>. Acesso em: 03/dez/2018.

CAVALCANTI, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M.; ALMEIDA, F. A. C. Secagem de sementes. In: ALMEIDA, F. A. C.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI, M. E. R. M. **Tecnologia de armazenamento em sementes**. Campina Grande, Área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Campina Grande, 2006, 271-370p.

CORRÊA, P. C. et al. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica L.*) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

DEL-VECHIO, G., CORRÊA, A. D., ABREU, C. M. P., SANTOS, C. D. Efeito do tratamento térmico em sementes de abóboras (*cucurbita spp.*) sobre os níveis de fatores antinutricionais e/ou tóxicos. **Ciência e Agrotecnologia**, v.29, n.2, p.369-376, 2005.

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

ECHESSA, A. C. P., NYAMBAKA, H., AONDIGI, N., OMUTEREMA, S., TOILI, W., SANDE, A. Variation of micronutrients in pumpkin fruit varieties grown within the Lake Victoria Basin. **Food Science and Quality Management**, v.17, p. 33–40, 2013.

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

FIORENTIN, L. D., MENON, B. T., ALVES, J. A., BARROS, S. T. D. DE, PEREIRA, N. C., & MÓDENES, A. N. Determinação da cinética e das isotermas de secagem do bagaço da laranja. **Acta Scientiarum. Technology**, 32(2), 147-152. 2010.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n. 11, p.64-73, 2009.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; MAGALHÃES, F. E. A.; BAPTESTINI, F. M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2011.

HORABIK, J. O estado da pesquisa no campo das propriedades físicas das matérias-primas vegetais no aspecto de seu processamento. Lubin, **Agroengenharia econômica**. 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2010. 1020 p.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, A, S.M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2 p. 182-188, 2009.

JITTANIT, W. Kinetics and temperature dependent moisture diffusivities of pumpkin seeds during drying. **Kasetsart J. (Nat. Sci.)**, v. 45, p. 147-158, 2011.

JOSKI, D. C., DAS, S. K., MUKHERJEE, R. K., Physical properties of pumpkin seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.54, n. 3, p. 219-229, 2003.

MENDONÇA, A.P. Secagem e extração do óleo das sementes de andiroba (*Carapa surinamensis* Miq. e *Carapa guianensis* Aubl.). 2015. 88f. **Tese** (Doutorado em Ciências de Florestas Tropicais) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, Manaus, 2015.

MUJAFFAR, S., RAMSUMAIR, S. Fluidized Bed Drying of Pumpkin (*Cucurbita sp.*) Seeds. **Foods**. v.8, n.147, p. 1-13, 2019.

NAVES, L. P., CORRÊA, A. D., SANTOS, C. D., NATIVIDADE, M. A. E., ABREU, C. M. P. Nutrientes e propriedades funcionais em sementes de abóbora (*Cucurbita máxima*) submetidas a diferentes processamentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p.185- 190, 2010.

OGRODOWSKA, D., ROSZKOWSKA, B., TAŃSKA, M. Geometrical features of seeds of new pumpkin forms. **Agricultural Engineering**, v. 20, n.1, p. 111-118, 2016.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C SANTOS; F. L.; VASCONCELOS; W. L.; CALIL JÚNIOR; C.; BAPTESTINI; F. M.; ELÍAS G. A. V. Caracterização física de café após torrefação e moagem. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 4, p. 1813- 1828, 2014.

OLIVEIRA, G. H. H., ARAGÃO, D. M. S., OLIVEIRA, A. P. L. R., SILVA, M. G., GUSMÃO, A. C. A. Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. **Braz. J. Food Technol.**, v. 18, n. 4, p. 314-321, 2015.

- PARK, K. J. B., PARK, K. J., ALONSO, L. F. T., CORNEJO, F. E. P., FABBRO I. M. D., Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.16, n.1, p.93-127, 2014
- PESSOA, H.B.S.V. Produção de sementes híbridas de abóbora do tipo tetsukabuto. **Circular Técnica da Embrapa Hortaliças**, Brasília, n.12, p.1-9, 1998.
- RAMOS S.S. R; LIMA N.R.S; CARVALHO H.W.L.; OLIVEIRA I.R.; SOBRAL F.S.; CURADO, F.F. 2010. **Aspectos técnicos do cultivo da abóbora na região Nordeste do Brasil**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 36p. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 154).
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; CECON, P. R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) Durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 15-24, 2005.
- RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) durante a secagem. **Eng. Agríc., Jaboticabal**, v.31, n.6, p.1123-1135. 2011.
- RODOVALHO, R. S; SILVA, H. W.; SILVA, I. L.; ROSSETTO, C. A. V. Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. **Global Science and Technology**, Rio verde, v.8, n.2, p.128-142, 2015.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenóides**: Tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos. 2.ed. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 99p. 2008.
- SACILIK, K. Effect of drying methods on thinlayer drying characteristics of hull-less seed pumpkin (*Cucurbita pepo L.*). **J. Food Eng.** v. 79, p. 23-30. 2007.
- SFREDO, M. A. - Estudo da Dispersão na Secagem de Frutos de Café em Secador de Bandejas Vibradas, 2006. 319 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- SILVA, J.S.; AFONSO, A.D.L; DONZELLES, S.M.L; NOGUEIRA, R.M.: Secagem e secadores. IN: SILVA, J. S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa: Editora UFV, 2008, 560p.
- SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Propriedades físicas das sementes de pinhão-mansão ao longo da secagem em diferentes temperaturas. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, suplemento 1, p. 2705-2714, 2012.
- SOUSA, R. V. Secagem de grãos de arroz vermelho em casca em camada fina e espessa: avaliação experimental, modelagem e simulação. 212f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Processos), Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Campina Grande, 2017.
- SOSINSKA, E., PANASIEWICZ, M. Impacto da umidade das sementes de abóbora nas propriedades físicas. **Acta Scientiarum Polonorum**, v.11, n.4, p. 47-53, 2012.

TEIXEIRA, L. P. Caracterização física do óleo e grãos de abóbora (*Cucurbita moschata*) objetivando a produção de biocombustível. 2013. 131f. **Dissertação** (mestrado em Engenharia mecânica) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2013.

UDDIN Z., SUPPAKUL, P. & BOONSUPTHIP, W. Effect of air temperature and velocity on moisture diffusivity in relation to physical and sensory quality of dried pumpkin seeds, **Drying Technology**, v. 34, n.12, p. 1423-1433, 2016.

VIDAL, M. D., GARCIA, D.M., ANTONELLO, L.M., MUGNOL, D., BRAND, S.C., MUNIZ, M.F.B. Avaliação das características físicas de sementes de cultivares de abóbora. **Horticultura Brasileira** v.26, p.2047-2050, 2008.

YILBAS, B.S.; HUSSAIN, M.M.; DINCER, I. Heat and moisture diffusion in slab products to convective boundary condition. **Heat and Mass Transfer**, v.39, p.471–476. 2003.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Estudo do processamento das sementes de abóbora: qualidade físico-química e estabilidade oxidativa do óleo**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CAPÍTULO II

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO DAS SEMENTES DE ABÓBORA NA EXTRAÇÃO E QUALIDADE DO ÓLEO

RESUMO

O crescente interesse por fontes vegetais para a obtenção de matérias primas com fins na produção de alimentos, fármacos, cosméticos entre outros, tem impulsionado a investigação e o estudo de uma maior diversidade de vegetais e resíduos. Assim, este trabalho teve por objetivo analisar as características físico-químicas das sementes de abóbora e avaliar por meio de um planejamento experimental 2^2+3 , a influência dos fatores: temperatura de secagem e teor de água no processo de extração e na qualidade físico-química dos óleos das sementes de abóbora. Analisando os resultados, constatou-se que as sementes de abóbora apresentaram elevadas quantidade de proteínas (35,13%) e lipídios (32,54%), o que confere grande potencial para utilização na indústria. O rendimento máximo da extração foi de 21,7% para as sementes secas a 70°C com teor de água de 10% em base úmida, observou-se que para a qualidade dos óleos extraídos, a temperatura de secagem foi a variável de maior influência no aumento dos índices de acidez, peróxido, e saponificação, conferindo maior possibilidade de oxidação aos óleos estudados. No entanto, o índice de iodo e o perfil de ácidos graxos não sofreram alterações significativas. Verificou-se que a maior estabilidade oxidativa, cerca de 6,71 horas, foi obtida para o óleo extraído das sementes secas a 30°C com teor de água de 6% em base úmida.

Palavras-chave: processamento, sementes, óleo



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Study of pumpkin seed processing: physicochemical quality and oxidative stability of oil**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CHAPTER II

INFLUENCE OF PROCESSING ON THE EXTRACTION AND QUALITY OF PUMPKIN SEED OIL

ABSTRACT

The growing interest in plant sources to obtain raw materials for the production of food, drugs, cosmetics, among others, has driven research and studies on a diversity of plants and residues. Thus, this paper aimed to analyze physicochemical characteristics of pumpkin seeds and to evaluate, through an experimental design 22 + 3, the influence of: drying temperature and water content in the extraction process and on physicochemical quality of pumpkin seed oils. Analyzing the results, it was found that pumpkin seeds presented high amount of proteins (35.13%) and lipids (32.54%), which confers great potential for use in industry. The maximum extraction yield was 21.7% for seeds dried at 70 ° C with 10% water content on wet basis. It was observed that, for the quality of the extracted oils, the drying temperature was the variable that most influenced the increase of acidity, peroxide and saponification indices, giving greater possibility of oxidation to the studied oils. However, the iodine index and fatty acid profile did not change significantly. The highest oxidative stability, about 6.71 hours, was found to be obtained for oil extracted from seeds dried at 30° C with 6% water content on wet basis.

Keywords: processing, seeds, oil

II.1- INTRODUÇÃO

O aproveitamento das sementes de abóbora corresponde apenas a uma pequena parcela das sementes que são desperdiçadas cotidianamente (NAVES et al., 2010). As sementes de abóbora são ricas em óleo e proteína podendo tornar-se mais uma fonte de proteína e óleo vegetal. Teor de óleo de sementes de abóbora varia de 30 a 50%, dependendo da espécie, genótipo e ambiente de cultivo (LAURINDO, 2015).

Para minimizar esse desperdício e agregar benefícios econômicos ao produtor da abóbora, a extração do óleo presente nas sementes é uma alternativa viável (LAURINDO, 2015).

A secagem das sementes é uma prática usual que facilita o processo de extração de óleo, a temperatura de secagem e o teor de água das sementes podem influenciar em seu rendimento como matéria prima, assim como afetar as propriedades físico-químicas do óleo, levar à rancificação de gorduras e alterar pigmentos, tais como os carotenóides, quando submetidos a altas temperaturas.

A extração por prensagem é uma operação na qual é realizada a separação de líquidos dos sólidos pela aplicação de forças de compressão, neste processo, em relação aos demais métodos é uma ótima alternativa a ser empregada, pois este utiliza pouca energia elétrica ou até mesmo nenhuma, não utiliza solvente e não gera aquecimento nem no óleo nem na torta, sendo necessário apenas uma prensa e um cilindro extrator, porém, apresenta como desvantagem a retenção de óleo na torta (CARVALHO, 2011).

A incorporação dos resíduos à produção de óleos especiais de alta qualidade, na indústria de alimentos, farmacêutica, química ou de cosméticos pode ampliar a disponibilidade de produtos, para cobrir as necessidades emergentes de novas fontes de óleos (SILVA, 2014).

No que se refere ao aproveitamento das sementes para a produção de óleo, em meio a diferentes matérias primas com alta concentração de óleo, estudos demonstram que as sementes provenientes do fruto da abóbora apresentam um significativo potencial produtivo de óleo.

Diversos estudos, Cho et al. (2014), Nishimura et al. (2014), Teixeira (2013), Al-zuhair et al. (2000), Quanhong et al. (2003), relataram o aproveitamento da semente de abóbora visando à extração do óleo e aplicação em diversos segmentos.

O óleo da semente de abóbora ainda é pouco investigado, em razão disso, o presente trabalho tem por objetivo analisar as características físico-químicas das sementes

de abóbora (*Curcubita moschata*) e avaliar a influência dos fatores: temperatura de secagem (30, 50 e 70°C) e teor de água (6,0, 8,0, 10% b.u.), no processo de extração e na qualidade físico-química dos óleos obtidos.

II.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.2.1– Composição físico-química das sementes de abóbora

As sementes de abóbora (Figura II.1) são um resíduo industrial proveniente do processamento da abóbora fresca, muito utilizada na indústria para fabricação de minimamente processados, doces cristalizados e de compota (VERONEZI JORGE, 2012).



Figura II.1- Sementes de abóbora

Estudos demonstraram que estas sementes podem ser consideradas fontes de proteínas, lipídios e fibras por possuírem, em média, 32-40, 44-50 e 23-27% destes macronutrientes, respectivamente. São ricas em ácidos graxos mono e poliinsaturados, vitaminas E e do complexo B, além de terem baixos teores de açúcares livres e amido, grandes quantidades de minerais, como magnésio, potássio, zinco e ferro e outras substâncias ainda desconhecidas (VERONEZI, JORGE, 2012).

Veronezi, (2011) determinou a composição química de quatro variedades de semente secas de abóbora, a partir dos resultados verificou que as sementes são ricas em proteínas e lipídios. Os valores referentes à composição centesimal das sementes podem ser observados na Tabela II.1.

Tabela II. 1- Composição centesimal de sementes secas de abóboras

Nutrientes (%)	Variedades			
	Nova Caravela	Mini Paulista	Menina brasileira	Moranga de mesa
Umidade	6,80	6,04	7,38	5,16
Lipídios	40,63	33,52	30,68	42,29
Proteínas	32,98	29,56	34,89	32,09
Cinzas	4,11	4,46	4,53	3,39
Carboidratos totais	15,48	26,43	22,53	17,08

Fonte: VERONEZI (2011)

Ramoni et al. (2014) verificaram a composição química e nutricional da semente de abóbora (*Cucurbita spp.*) comercializadas salgadas, para comprovar dados da literatura em relação aos seus efeitos, e a quantidade de sódio presente. O elevado teor de fibras encontrado ($29,01g \pm 0,28$) sugere a eficácia das sementes de abóbora na ação hipoglicemiante e laxativa, além de baixo teor de carboidratos (5,36g) que sugere seu consumo como benéfico para diabéticos, visto que necessitam de dietas com baixos teores de carboidrato.

Petkova e Antova (2015) avaliaram as alterações químicas e lipídicas das sementes de abóbora (*Curcubita moschata*) durante o período de armazenamento de 90 dias, o estudo concluiu que durante o período de amadurecimento, as sementes tiveram seu valor nutricional aumentado em teor de óleo, proteína e fibra e diminuído em minerais e carboidratos, como pode ser observado na Tabela II.2.

Tabela II.2- Mudanças na composição química da semente de abóbora (*Curcubita moschata*) durante o amadurecimento

Composição (%)	Período de armazenamento (dias)		
	30	60	90
Proteínas	$26,0 \pm 0,3$	$35,9 \pm 0,2$	$38,2 \pm 0,1$
Lipídios	$10,7 \pm 0,2$	$41,1 \pm 0,1$	$47,1 \pm 0,3$
Carboidratos	$16,3 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
Fibras	$4,0 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,1$
Cinzas	$7,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$

Fonte: PETKOVA E ANTOVA (2015)

Jafari et al. (2012) avaliaram quanto ao perfil químico, quatro cultivares de sementes de abóbora Iranianas (Tanbal, Mashhadi, Postekaghazi e Khoreshti). Os resultados mostraram que o teor de água das sementes foi bastante baixo e variou de 4,69 a 5,38%. Portanto, elas poderiam ser armazenadas por mais tempo sem qualquer deterioração microbiana e enzimática. As amostras apresentaram alto nível de proteína (28,8-35,5%) e teor de óleo (36,9-47,8%) em que a quantidade mais alta pertencia a cultivar Postekaghazi.

Ramos (2017) concluiu que as sementes de abóbora (*Cucurbita moschata*) possuem maior concentração de cucurbitacinas e que estas substâncias são responsáveis por algumas propriedades terapêuticas. No entanto, apresentam, em sua composição, fatores antinutricionais e toxicológicos (Naves et al., 2010), tais como cianeto, inibidor

de tripsina e hemaglutinina, que são capazes de interferir na digestibilidade e na absorção de nutrientes, além de serem tóxicos, dependendo da quantidade ingerida (NAVES et al., 2010).

II.2.2- O óleo das sementes do gênero *Cucurbita*

O óleo das sementes de abóbora é utilizado como óleo de cozimento em alguns países da África e do Oriente Médio e como um óleo de salada no sul da Áustria e as regiões adjacentes Eslovênia e Hungria (WENZL et al., 2002).

Em regiões da Iugoslávia, Áustria, Hungria e Eslovênia o cultivo de *C. pepo* destina-se primariamente a produção de sementes, visando o consumo destas como alimento, após tostadas, ou como fonte para a produção de óleo para saladas (MURKOVIC et al., 2000).

Teixeira (2013) estudou a viabilidade do uso do óleo das sementes de abóbora (*C. moschata*) na produção de biocombustível, porém, apesar do potencial produtivo de biodiesel, o quantitativo de matéria prima necessária para a produção comercial inviabilizou seu uso como matéria prima explorável comercialmente.

Efeito do óleo da semente de abóbora no crescimento do cabelo em homens com alopecia androgenética (calvície) foi estudado por Cho et al. (2014), os resultados mostraram índice de melhora e os escores de satisfação no grupo tratado com óleo de semente de abóbora foram maiores do que no grupo placebo.

Al-zuhair et al. (2000), em pesquisa sobre o uso do óleo da semente de abóbora para tratamento de hipertensão, observou que o uso do óleo administrado de maneira isolada, sem a utilização de medicamentos, em ratos hipertensos durante 4 semanas, mostrou um efeito terapêutico benéfico e retardou a progressão da hipertensão. Os autores concluíram que esse resultado pode ser explicado devido ao alto teor de tocoferóis presentes no óleo da semente de abóbora que, quando administrados com medicamentos, podem produzir um efeito benéfico importante.

O óleo da semente de abóbora obtido de *Cucurbita pepo* mostrou ser útil para o tratamento da noctúria em pacientes com distúrbios urinários em vários países ocidentais. No estudo de Nishimura et al. (2014) foi avaliado o efeito do óleo de semente de abóbora de *Cucurbita máxima* sobre disfunção urinária em bexiga hiperativa humana. O óleo da semente de abóbora de *C. máxima* reduziu significativamente o grau de noctúria nos

voluntários participantes da pesquisa. Os resultados do estudo sugerem que extratos de óleo de sementes de abóbora de *C. máxima*, bem como de *C. pepo* são eficazes para distúrbios urinários, como bexiga hiperativa em humanos.

II.2.3- Processo de extração do óleo

II.2.3.1 - Extração por prensagem

A extração por prensagem é o processo mais utilizado em pequena escala, onde se retira óleo das sementes ou grãos por extrusão com baixa umidade e teores significativos de óleo (KAZMI, 2012).

Há dois tipos de prensas: a contínua, onde existe um cilindro ou parafuso que esmaga o grão/semente liberando o óleo, e a descontínua que apresenta um embolo que faz pressão na matéria prima. Esses dois processos elevam a temperatura do material, dependendo do tipo de equipamento que está realizando a prensagem e principalmente da umidade e temperatura do processo de extrusão (TRENTINI et al., 2016).

Pré-tratamentos mecânicos e térmicos podem anteceder esses processos e contribuir para melhorar suas eficiências, sendo assim a prensa pode ser alimentada com as sementes cruas ou pré-tratadas. A prensagem industrial de sementes é realizada normalmente utilizando uma prensa de rosca, entretanto, pode também ser utilizada a prensa hidráulica (SAVOIRE et al., 2013). Essa última é mais empregada em escala laboratorial e sua principal diferença é a ausência de cisalhamento, o que simplifica a realização de estudos de rendimento (Gros et al., 2003). A tecnologia de prensagem evita o uso de solventes, mas apresenta rendimento mais baixo (SARKIS, 2014).

Trabalhos com a utilização de prensas hidráulicas para a extração de óleo das sementes de abóbora são escassos, porém, resultados produzidos por Costa (2016), que realizou a extração de óleo da polpa e da amêndoa de macaúba, analisaram a quatro níveis de pressão (330, 412,5, 495 e 577,5 kgf/cm²) e foi observado que a extração na pressão de 577,5 kgf/cm² apresentou a maior quantidade de óleo extraído, com 24,1 gramas de óleo em 100 g de polpa e 21,7 gramas de óleo para a mesma massa inicial de amêndoa. A extração de óleo de chichá (*Sterculia striata*) realizada por Gomes Filho (2013) em uma prensa hidráulica, na pressão de 495 kgf/cm² e variando a massa entre 100, 200, 300 e

400 gramas, identificou que as extrações realizadas com massas menores se mostraram mais eficientes, em decorrência da melhor compactação das sementes.

Mendonça (2015) extraiu óleo de sementes de duas espécies de andiroba secas nas temperaturas de (40, 60 e 80°C) com teores de água de (10, 8 e 6%) em prensa hidráulica de 15T por quatro horas e verificou que a temperatura de secagem influenciou na quantidade de óleo extraível para as duas espécies, com maior liberação de óleo a 40°C ($p < 0,01$) em relação às demais temperaturas testadas, e que o aumento do teor de água das amêndoas submetidas a secagem a baixa temperatura contribuiu para maior liberação de óleo.

II.2.4- Composição físico química do óleo da semente de abóbora

II.2.4.1- Índice de ácidos graxos livres

O índice de acidez é utilizado para determinar os ácidos graxos livres (AGL) presentes em óleos e gorduras, o qual é um indicativo da deterioração dos triacilglicerídeos (TAG). Com estocagem prolongada os TAG sofrem hidrólise e formam AGL. Esta hidrólise é ocasionada pela presença de umidade no óleo, temperatura elevada e o mais importante, lipases oriundas da fonte ou de contaminações por microorganismos. O resultado da reação de hidrólise é uma mistura de TAG, diglicerídeos, monoglicerídeos, AGL e glicerol (CARVALHO, 2011).

A acidez elevada é um indicativo de primeiro estágio de decomposição do óleo, e quando já ultrapassa os limites começam a surgir espécies reativas do oxigênio, principalmente os peróxidos (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

II.2.4.2- Índice de peróxido

A oxidação dos lipídeos é uma das maiores causas da deterioração de óleos e gorduras, e os hidroperóxidos, formados a partir da reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, são os produtos primários originados desta reação. Os hidroperóxidos não apresentam sabor nem odor, porém, são rapidamente decompostos, mesmo a temperatura ambiente, em aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, furanos e lactonas, ocasionando sabor e odor desagradáveis nos óleos e gorduras (ranço). Um dos

métodos utilizados para determinar o grau de oxidação em óleos e gorduras é a determinação do índice de peróxido que mensura a oxidação em sua fase inicial e mede a concentração de substâncias que oxida o iodeto de potássio a iodo, sendo amplamente usado na determinação da qualidade de óleos e gorduras (O'BRIEN, 2004).

II.2.4.3- Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos. O índice de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo (MENDONÇA et al., 2008).

Com relação ao índice de iodo, Almeida et al. (2006) estudaram a caracterização físico-química de óleo de sementes de três cultivares de algodão colorido (*Gossypium hirsutum L.*) e verificaram os valores de iodo variando de 117,9 a 119,2Wijs, denotando que os resultados estão dentro do limite máximo permitido para esta oleaginosa, que é de 119,0Wijs. O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas.

II.2.4.4- Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras.

II.2.4.5- Perfil de ácidos graxos do óleo das sementes de abóbora

O óleo da semente de abóbora é uma excelente fonte de antioxidantes como polifenóis, tocoferóis, carotenoides e ácidos graxos poliinsaturados, podendo ser incluído como conservante e ingrediente funcional na área de alimentos, farmacêutica e cosmética, podendo ainda contribuir com prevenção de doenças e promoção da saúde, sendo os ácidos graxos poliinsaturados de grande importância para o crescimento e desenvolvimento no sistema nervoso central e do sistema cardiovascular (SIANO et al., 2016).

Procida et al. (2013) identificaram os ácidos graxos presentes em óleos comerciais da semente de abóbora para dietas e fins terapêuticos. Os autores encontraram valores de (33,6 - 42,59%) de ácido oleico, (44,3-51,58%) de ácido linoleico. Segundo este estudo, os dados indicam que o óleo das sementes de abóbora é interessante a partir do ponto de vista dietético.

Rezig et al. (2012) encontraram elevado conteúdo de ácidos oleico, linoleico e palmítico, com percentuais de (44, 35 e 16 %), respectivamente, em sementes de abóboras *Béjaoui*, uma variedade proveniente da Tunísia.

Corrêa et al (2013), em pesquisa sobre o perfil de ácidos graxos em abóboras crioulas (*C. máxima L.*), observou que estas apresentaram de 65,4 a 79 % de ácidos graxos insaturados com predominância dos ácidos linoleico e oleico.

Veronezi (2011) avaliou o perfil de ácidos graxos dos óleos das variedades de abóbora Nova-caravela, Mini-paulista, Menina-brasileira (*Cucurbita moschata*) e Moranga-de-mesa (*Cucurbita máxima*). Os principais ácidos graxos encontrados foram o linoleico (40-47%) e oleico (28-30%), que perfizeram um total de 70 a 78%, sendo o óleo das sementes das abóboras da variedade moranga-de-mesa o mais insaturado.

II.2.4.6- Estabilidade oxidativa de óleos vegetais

Segundo Pianovski et al., 2008, a estabilidade é definida como a amplitude na qual um produto mantém, dentro de limites especificados, as mesmas propriedades e características que possuía quando de sua fabricação durante o seu período de armazenamento e uso.

Para Corsini e Jorge (2006), a perda da estabilidade oxidativa de um óleo se deve às reações de oxidação dos lipídios. A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação dos óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis. O processo de oxidação pode ser favorecido e intensificado pela incidência de luz, que atua como catalisador. Os ácidos graxos insaturados são mais sensíveis à oxidação do que os saturados. As gorduras que tenham sofrido processo de oxidação tendem a escurecer, aumentar a viscosidade, incrementar a formação de espumas e desenvolver sabor e aromas indesejáveis.

Veronezi (2011) avaliou a capacidade oxidativa dos óleos das sementes de abóboras e observou que a variedade *C. moschata* obteve a melhor estabilidade com um período de indução de 66,75 horas, seguido da Nova Caravela, Mini Paulista e Moranga de Mesa, e com $47,77 \pm 0,29$; $47,13 \pm 0,36$ e $41,79 \pm 0,03$ horas, respectivamente, indicando que estes óleos apresentam boa estabilidade quanto à vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos.

II.3- MATERIAL E MÉTODOS

II.3.1- Caracterização físico-química das sementes de abóbora

A caracterização físico-química das sementes de abóbora foi realizada em triplicata, seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

II.3.1.1-Teor de água

O teor de água foi determinado por secagem direta em estufa. Pesou-se 10 g da amostra em cápsula de metal, previamente tarada. Em seguida, a amostra foi colocada na estufa a 105°C até peso constante.

II.3.1.2-Cinzas

O teor de cinzas foi determinado por prévia carbonização de 5g amostra em chapa elétrica e em seguida, incinerada em mufla a temperatura de 550°C, até peso constante.

II.3.1.3-Proteína Bruta

A determinação de proteínas baseou-se na determinação de nitrogênio, feita pelo processo de digestão Kjeldahl. A matéria orgânica foi decomposta e o nitrogênio existente transformado em amônia. Sendo o conteúdo de nitrogênio das diferentes proteínas aproximadamente 16 %, introduziu-se o fator empírico 6,25 para transformar o número de g de nitrogênio encontrado em número de g de protídeos.

II.3.1.4- Lipídios

Obteve-se o quantitativo de lipídios por extração direta em Soxhlet. Pesou-se 5 g da amostra em cartucho em papel de filtro. Colocou-se o papel de filtro acoplado no aparelho extrator tipo Soxhlet. Adicionou-se éter em quantidade suficiente para extração contínua por 8 horas. Após o período de extração, o balão com o resíduo extraído foi colocado em estufa a 105°C, até peso constante.

II.3.1.5-Carboidratos

Os carboidratos foram obtidos por diferença, conforme a Equação II.1:

$$\text{Carboidratos} = 100 - (\% \text{ teor de água} + \% \text{ cinzas} + \% \text{ proteínas} + \% \text{ lipídios} + \% \text{ fibras}) \quad (\text{II.1})$$

II.3.2 – Planejamento Experimental

A fim de avaliar a influência das variáveis independentes, temperatura de secagem e teor de água no processo de extração do óleo das sementes de abóbora e nas características físico-químicas do óleo obtido, foi realizado um planejamento experimental $2^2 + 3$ com dois níveis e três pontos centrais, como pode ser observado na Tabela II.3. Como variáveis dependentes tem-se: rendimento da extração, os índices de acidez, peróxido, iodo, saponificação, perfil de ácidos graxos e estabilidade oxidativa.

Tabela II.3 - Planejamento experimental para as variáveis em estudo

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura de secagem (°C)	30	50	70
Teor de água (% b.u.)	6	8	10

Os valores codificados e reais para as variáveis temperaturas de secagem e teor de água podem ser verificados na Tabela II.4.

Tabela II.4 – Planejamento experimental completo 2^2+3 , valores codificados e reais

Experimento	Temperatura de secagem (°C)	Teor de água (% B.U.)
1	(-)30	(-)6
2	(+)70	(-)6
3	(-)30	(+)10
4	(+)70	(+)10
5	(0) 50	(0) 8
6	(0) 50	(0) 8
7	(0) 50	(0) 8

II.3.2.1- Análise dos dados e avaliação do modelo

Para análise dos resultados obtidos utilizou-se o programa computacional Statistica v.10 (STATSOFT,1997). A partir da análise dos dados pelo programa computacional foi possível obter o modelo matemático, a análise de variância (ANOVA), gerar o diagrama de Pareto e os gráficos de superfície de resposta.

Com os resultados obtidos da análise de variância, calcularam-se os efeitos principais e a relação entre a temperatura de secagem e o teor de água das sementes, determinando quais os efeitos foram mais significativos para o processo de extração e qualidade nas características físico químicas dos óleos em estudo.

II.3.3-Extração de óleo da semente de abóbora

No processo de extração do óleo da semente de abóbora foi utilizada uma prensa hidráulica marca Bovenau, modelo P30ST, com capacidade de até 30 toneladas (Figura II.2). Quanto ao funcionamento da prensa, a pressão é exercida diretamente sobre a amostra, e o óleo proveniente da extração é coletado em um béquer, com o controle da massa sendo realizado através de uma balança analítica. A pressão de 26kgf/cm^2 foi mantida a cada 250g de sementes de abóbora introduzidas no extrator, o processo de extração foi realizado duas vezes por amostra. Em seguida, os óleos foram submetidos ao processo de centrifugação e filtração para retirada de eventuais partículas sólidas.



Figura II.2- Prensa hidráulica utilizada para extração do óleo da semente de abóbora

II.3.3.1- Rendimento da extração

Neste processo foram avaliados os rendimentos do óleo da semente de abóbora para as diferentes temperaturas de secagem e teores de água estudados. O cálculo do rendimento foi obtido pela relação entre a quantidade em gramas, de óleo obtido por prensagem, pela quantidade de sementes colocadas na prensa, conforme equação II.2.

$$\text{Rendimento do óleo extraído (g)} = \frac{\text{Óleo extraído} \times 100}{\text{Massa inicial de sementes}} \quad (\text{II.2})$$

II.3.4 -Caracterização físico-química do óleo

A caracterização físico-química dos óleos das sementes de abóbora foi realizada seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

II.3.4.1-Índice de acidez

A acidez foi determinada pela neutralização dos ácidos graxos livres, após solubilização do óleo em solução éter: álcool (2:1), por solução de hidróxido de sódio 0,1N. Assim, 2g da amostra foram solubilizadas em 25 ml de solução éter: álcool e titulada com hidróxido de sódio 0,1N, na presença de fenolftaleína.

II.3.4.2- Índice de peróxido

Foram pesados 5g do óleo, dissolvidos em 25 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguida da adição de 1,0 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após repouso (5 minutos, ao abrigo da luz), à mistura foram adicionados 75 mL de água destilada e 2,0 mL de solução de amido 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, até o desaparecimento da coloração azulada. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra.

II.3.4.3- Índice de iodo

Foi determinado pelo método de Wijs; em que 0,25g da amostra foi dissolvido em 10mL de ciclohexano e adicionados 25mL da solução de Wijs. Em seguida, a amostra foi deixada em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz. Após este período foi adicionado 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água fria, previamente fervida. Prosseguiu-se com a titulação com a solução tiosulfato de sódio 0,1 M utilizando 2 mL de solução indicadora de amido 1% até o completo desaparecimento da cor azul.

II.3.4.4- Índice de saponificação

A determinação do índice de saponificação foi realizada pela titulação de 5g da amostra de óleo saponificada com 50mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%, em seguida titulada com a solução de ácido clorídrico a 0,5 N utilizando fenolftaleína a 1% como indicador.

II.3.4.5- Perfil de ácidos graxos

A composição dos ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando-se o método oficial AOCS e 1-62. O aparelho utilizado foi o cromatógrafo gasoso modelo HP 5890 séries II, com detector de ionização de chama FID (HPS890), com gás de arraste hidrogênio-H₂, coluna capilar carbomax (60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 1µm de espessura de filme), conforme a Figura II.3.



Figura II.3- Cromatógrafo Gasoso HP 5890 séries II

Foram identificados e quantificados os seguintes ácidos graxos: Mirístico-C14:0, Palmítico-C16:0, Palmitoleico-C16:1, Esteárico-C18:0, Oleico-C18:1, Linoleico-C18:2, Linolênico-C18:3.

II.3.4.6- Índice de estabilidade oxidativa -Rancimat

O índice de estabilidade oxidativa foi determinado conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009) utilizando o instrumento Rancimat (Metrohm, modelo 743) conforme Figura II.4. Baseado na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação, amostras de óleo (3 g) foram transferidas para os tubos de reação e submetidas à oxidação a temperatura de 100°C com fluxo de ar de 20 L/h. Por este método, uma curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste. O período de indução foi determinado em horas.

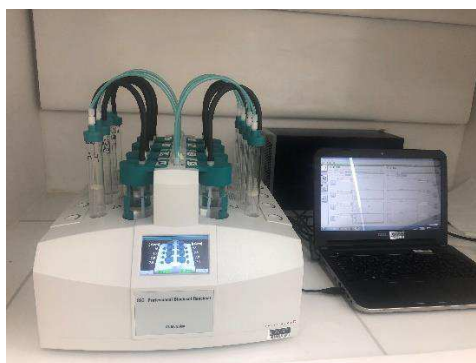


Figura II.4- Equipamento Rancimat

II.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.4.1- Composição físico-química das sementes de abóbora

Na Tabela II.5, observa-se os valores médios da composição físico-química das sementes de abóbora.

Tabela II.5- Valores médios da composição físico-química das sementes de abóbora

Componentes	Média \pm DP
Teor de água (%) *	6,17 \pm 0,06
Minerais (%)	5,02 \pm 0,03
Proteínas (%)	35,13 \pm 0,07
Lipídios (%)	32,54 \pm 0,15
Carboidratos**	21,14 \pm 0,22
Valor Calórico (Kcal/100g) ***	514,45 \pm 5,04

*Calculado em base úmida ** Calculado por diferença; ** Valor teórico; DP= Desvio Padrão

A semente *in natura* apresentou teor de água médio de 38,59 % (base úmida). Verificou-se que três horas de secagem a 70 °C foram suficientes para a diminuição da umidade até 6,17% (base úmida). Veronezzi (2011) secou a 70°C quatro variedades de sementes de abóbora (*Curcubita Sp.*) e obteve teores de água que variaram entre 5,16 e 7,38%. A retirada de água durante o processo de secagem auxilia o processo de extração de óleo e ainda, segundo Belmiro et al. (2010), o armazenamento de sementes secas com teor de água abaixo de 10% em embalagens de polipropileno mantém a maioria de suas características químicas e nutricionais inalteradas por vários meses.

O quantitativo de minerais encontrado neste estudo igual a 5,02%, Silva et al. (2011) obtiveram valor de 5,46%, próximo ao obtido neste trabalho. Segundo Naves et al. (2010), a semente da abóbora (*Curcubita máxima*) pode ser boa fonte de S, P, Mg e Mn, e que o consumo de aproximadamente 119 g por dia da farinha da semente de abóbora seria suficiente para atingir os níveis médios exigidos para esses minerais, segundo as recomendações de ingestão diária de minerais para indivíduos acima de 19 anos.

As sementes apresentaram elevadas quantidades de proteínas, com 35,13%. Segundo Borges et al. (2006), essa fração proteica é formada por aminoácidos essenciais, como lisina, valina, treonina. Petkova e Antova (2015), obtiveram valores que variaram entre 26,0 e 38,2%, e observou um aumento na quantidade de proteínas das sementes de abóbora (*Cucurbita moschata*) durante o período de armazenamento de 90 dias.

O teor de lipídios encontrado foi igual a 32,54%. De acordo com alguns estudos (Veronezzi et al., 2012; Jafari et al., 2012; Petkova e Antova, 2015; Naves et al., 2010), a semente de abóbora é considerada uma boa fonte de lipídios, podendo variar entre 30,68-42,29%. Estes valores indicam que as sementes de abóbora são boas fontes de óleos, principalmente quando comparadas com outras sementes, como a soja, com média de 18-25% de lipídios (GONÇALVES, 2011).

Obtido por diferença das demais análises realizadas e sendo um valor teórico, o teor de carboidratos foi 21,14%. Borges et al. (2006) obtiveram valores entre 20,70 e 24,66% para sementes de abóbora “in natura” e secas a 60°C. Resultados similares foram relatados por Veronezzi (2011) encontraram entre 15,48 e 26,53%.

O valor energético da semente de abóbora encontrado neste estudo foi 514,45 Kcal.100 g⁻¹. De maneira similar, Farias (2017), Silva et al. (2011) e Silva et al. (2014) descreveram elevado teor calórico das sementes de abóbora, com valores de 568,1 Kcal.100 g⁻¹; 532,2 Kcal.100 g⁻¹ e 418,3 Kcal.100 g⁻¹, respectivamente. Esses resultados confirmam a semente de abóbora como um produto de elevado teor calórico, em decorrência principalmente da expressiva quantidade de lipídios presente.

II.4.2-Análise estatística

O efeito das variáveis independentes temperatura de secagem (TS) e teor de água (TA) sobre as variáveis dependentes (rendimento da extração, e características físico químicas dos óleos) foi avaliado por meio da análise estatística a um nível de 95% de confiança.

II.4.2.1- Rendimento da extração

O resultado do rendimento da extração por prensagem dos óleos das sementes de abóbora e a influência das variáveis independentes: temperatura de secagem e teor de água são observados na Tabela II.6

Tabela II.6- Resultado do Rendimento da extração dos óleos das sementes de abóbora para cada condição experimental

Tratamento	TS	TA	Rendimento da extração (%)
1	30	6	11,25
2	70	6	14,72
3	30	10	16,82
4	70	10	21,7
5	50	8	14,65
6	50	8	16,5
7	50	8	15,4

TS=Temperatura de secagem(°C), TA= teor de água (%. b.u.)

Pighinelli et al. (2009) afirmaram que o teor de água influencia na extração do óleo e em seu rendimento como matéria prima, assim, quando se reduz a umidade relativa das sementes, o rendimento em óleo pode aumentar ou diminuir diferindo de cultura a cultura.

Neste contexto, Silva (2015) observou que o rendimento da extração do óleo de gergelim, secos a 40°C com teores de água (2,0, 4,0, 6,0 e 8,0% b.u) foi reduzido em função do aumento do teor de água das sementes, onde o rendimento máximo foi obtido para as sementes de gergelim com teor de água de 2%.

Gouveia (2013) verificou que o aumento da temperatura de secagem e a diminuição do teor de água nas amêndoas do coco catolé favoreceram o rendimento no processo de extração. A extração do óleo em amêndoas prensadas sem secagem apresentou menor rendimento, cerca de (7,55%), enquanto que amêndoas submetidas à secagem nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C apresentaram valores entre (33,39-43,33%).

Os dados obtidos foram analisados por regressão linear e não foram significativos para representação do modelo, contudo, os efeitos dos parâmetros na avaliação do

rendimento da extração por prensagem podem ser observados na Tabela II.7. Para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) pode-se verificar que os fatores significativos são temperatura de secagem e teor de água.

Tabela II.7- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(2)	p
Temperatura de Secagem (TS)	4,18	0,93	4,49	0,046
Teor de Água (TA)	6,28	0,93	6,74	0,021
TSTA	0,70	0,93	0,757	0,528

A Figura II.5, nomeado diagrama de Pareto, é a representação da significância das variáveis estudadas, visto que a linha representativa pelo *p value* demonstra a relevância do fator estudado, com 95% do intervalo de confiança. Com o diagrama de Pareto, fica evidente que o teor de água comparado a temperatura de secagem teve maior influência no rendimento da extração dos óleos, e que a interação entre os fatores é mostrada como não representativos.

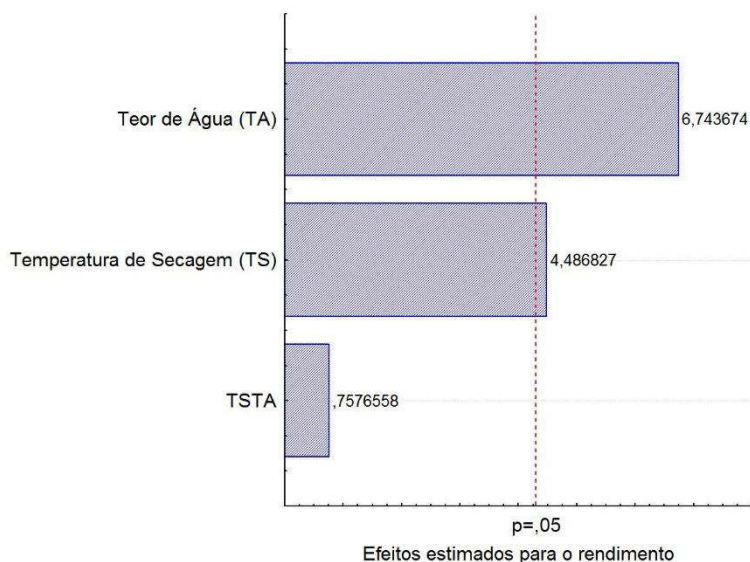


Figura II.5- Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o Rendimento da extração

Para o rendimento da extração, foi realizada Análise de Variância (ANOVA) com aplicação do teste F para a verificação da significância da regressão, conforme resultados apresentados na Tabela II.8.

Tabela II.8 – Parâmetros da análise de variância para o rendimento da extração

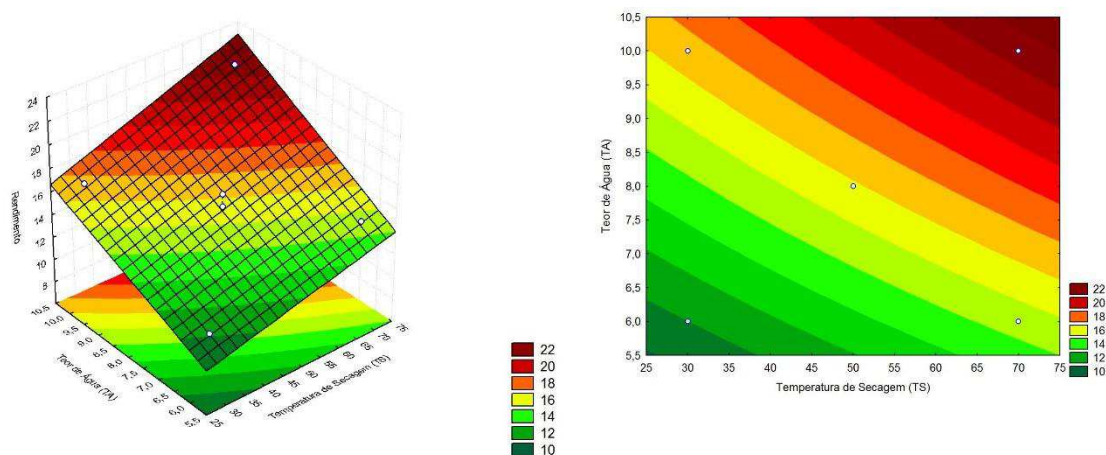
Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ² (%)
Regressão	57,30	2	28,97	49,10	6,94	96,04
Resíduo	2,36	4	0,59			
Falta de ajuste	0,63	2				
Erro puro	1,73	2				
Total	59,66	6				

G.L.: Graus de liberdade; S.Q: Soma quadrática; M.Q: Média quadrática

O coeficiente de determinação ou explicação R^2 quantifica a qualidade do ajuste, pois fornece uma medida da proporção da variação explicada em relação à variação total das respostas. Neste sentido, a porcentagem de variação explicada foi 96,04%.

O teste F apresenta a razão entre o F calculado e o F tabelado, para o rendimento da extração essa razão foi 7,07. Sempre que esta relação for maior que 1 a regressão é estatisticamente significativa havendo relação entre as variáveis independentes e dependentes.

Na Figura II.6 encontra-se a superfície de resposta e curva de contorno construídas para o rendimento da extração. Nela observa-se que o rendimento máximo, 21,7%, ocorre para a temperatura de secagem 70°C e teor de água 10%.

**Figura II.6-** Superfície de resposta e curva de contorno para o Rendimento da extração

A análise da qualidade dos óleos extraídos foi realizada através dos parâmetros físico-químicos dos índices de acidez, peróxido, iodo e saponificação, perfil de ácidos graxos e estabilidade oxidativa.

Na Tabela II.9, encontra-se os resultados obtidos para caracterização química dos óleos extraídos em função da temperatura de secagem e teor de água das sementes de abóbora.

Tabela II.9- Resultado da caracterização química dos óleos das sementes de abóbora

Ensaio	TS	TA	ÍNDICES			
			Acidez (mg/g ⁻¹ /KOH)	Peróxido (meq/Kg)	Iodo (I ₂ /100 g)	Saponificação (mg KOH/g)
1	30	6	1,20	0,33	95,9	162,59
2	70	6	2,68	2,12	99,9	178,27
3	30	10	3,55	0,75	103,4	162,52
4	70	10	4,86	2,33	104,7	192,88
5	50	8	2,74	1,23	102,5	164,89
6	50	8	3,20	1,42	105,0	166,25
7	50	8	2,71	1,18	102,0	165,46

TS=Temperatura de secagem(°C), TA= teor de água (%. b.u.)

II.4.2.2-Índice de acidez

O índice de acidez nos óleos é considerado uma consequência da hidrólise enzimática que ocorre na semente ou no fruto em condições de alta quantidade de água (COSTA et al., 2006). Com efeito, existindo água no meio, inicia-se a degradação hidrolítica dos óleos em que ocorre a libertação dos ácidos graxos livres (AGL) de cadeia longa, e numa fase final, formam ácidos orgânicos de cadeia curta (entre outros compostos), que conferem odor e sabor a ranço.

O estudo conduzido por Bressam (2018) foi constatado que apenas o teor de água foi significativo para o aumento do índice de acidez nos óleos de sementes de crambe extraídos com (2,0 3,5 e 5 %) de teor de água e quatro faixas de temperatura (80, 100, 120 e 140 °C), obtendo valor máximo igual a (7,11 mg/g⁻¹ de KOH) para o óleo extraído a 100°C com teor de água de 5%.

A avaliação da qualidade dos óleos de sementes de andiroba, secas em estufa sob diferentes temperaturas (40, 60 e 80°C) com teores de água (6, 8 e 10%) extraídos em prensa hidráulica foi objeto de estudo realizado por Mendonça (2015), após extração, os

óleos das sementes de andiroba das espécies (*C. surinamensis*) e (*C. guianensis*) apresentaram índice de acidez que variaram entre os tratamentos, sendo (2,24 e 4,48 mg/g⁻¹ de KOH) para as sementes secas a 40°C com 6% de teor de água, (4,30 e 12,52 mg/g⁻¹ de KOH), para as sementes secas a 80°C com 10% de teor de água, demonstrando que o aumento da temperatura de secagem e do teor de água tiveram influência na elevação do índice de acidez.

A análise de regressão não identificou as variáveis independentes como termos significativos, não sendo possível descrever um modelo linear. Na tabela II.10 observa-se os efeitos estimados para o índice de acidez, a um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$), os fatores significativos foram a temperatura de secagem e teor de água.

Tabela II.10- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de acidez

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(2)	p
Temperatura de Secagem (TS)	1,39	0,27	5,08	0,036
Teor de Água (TA)	2,26	0,27	8,25	0,014
TSTA	-0,085	0,27	-0,31	0,786

Na Figura II.7 encontra-se o diagrama de Pareto referente ao índice de acidez a partir da análise estatística dos dados experimentais resultantes do processo de extração de óleo.

A análise do Diagrama de Pareto nos permite visualizar que os fatores teor de água, temperatura de secagem foram estatisticamente significativos para este índice com 95% de confiança.

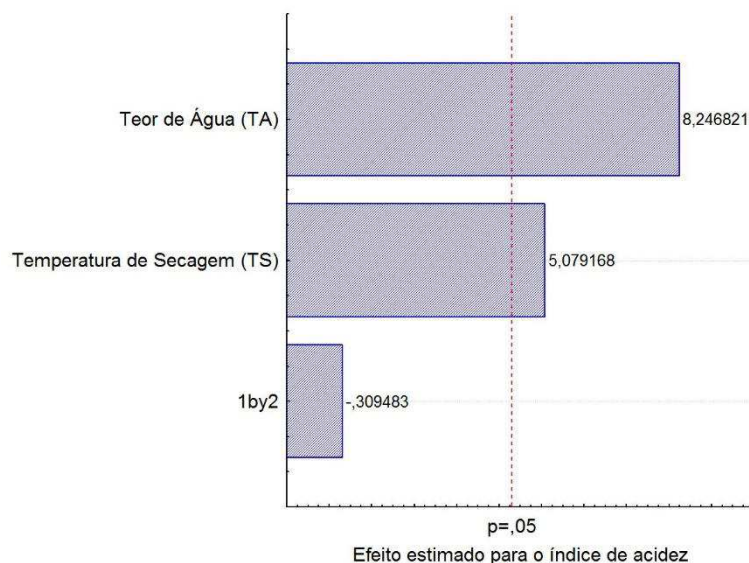


Figura II.7- Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de acidez

Conforme pode ser observado na Figura II.7, a variável de maior influência sobre o índice de acidez foi o teor de água, que, junto com a temperatura de secagem, apresentaram efeito de sinal positivo, indicando que quanto mais elevado maior é o valor da variável dependente.

Na Tabela II.11 se encontram os valores dos parâmetros da análise de variância e o coeficiente de determinação (R^2), em um nível de significância de 95%.

Tabela II.11– Parâmetros da análise de variância para o índice de acidez

Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ² (%)
Regressão	7,14	2	3,57	88,8	6,94	97,93
Resíduo	0,16	4	0,04			
Falta de ajuste	0,01	2				
Erro puro	0,15	2				
Total	7,30	6				

G.L.: Graus de liberdade; S.Q: Soma quadrática; M.Q: Média quadrática

Verifica-se que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o valor de F_{tabelado} , para o nível de 95% de confiança e a porcentagem de variação explicada, de 97,93%. Desta forma, e de acordo com o teste F, o modelo de 1ª ordem para o índice de acidez do óleo, foi estatisticamente significativo.

Sendo o modelo significativo, foi possível construir a superfície de resposta e a curva de contorno, Figura II.8. Verifica-se que a temperatura de secagem e o teor de água das sementes apresentaram efeito crescente sobre a resposta, ou seja, quando passa do intervalo de 30° para 70°C o índice de acidez aumenta. Observa-se que o menor índice de acidez foi obtido para o óleo extraído com a menor temperatura de secagem (30°C) e menor teor de água (6,0%).

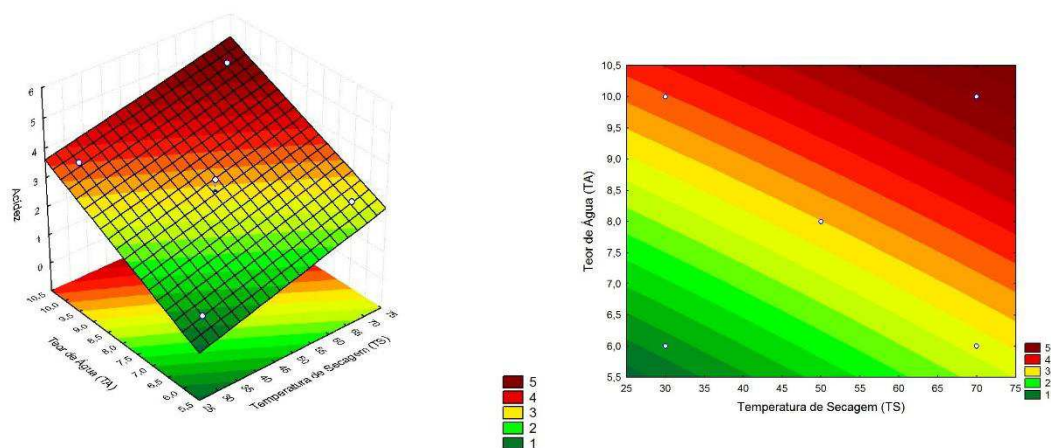


Figura II.8- Superfície de resposta e curva de contorno para o índice de acidez

II.4.2.3-Índice de Peróxido

O índice de peróxido é comumente utilizado para avaliar a quantidade de produtos da oxidação primária em óleos. A ANVISA (2005) estabelece o limite máximo de 15meq/kg, para o índice de peróxido em óleos prensados a frio (não refinados). As amostras analisadas apresentaram índice de peróxidos de 0,33 a 2,33 meq/kg, indicando que os óleos estudados possuem baixa degradação oxidativa.

Furquim et al. (2014) verificaram a influência das temperaturas de secagem na qualidade do óleo de pinhão manso. Os resultados encontraram-se entre 1,61 e 50,24 meq/kg, segundo o autor, secagens acima de 30°C comprometeram significativamente a qualidade do óleo, em relação à oxidação do mesmo. Contudo, a 70°C verificou-se um decréscimo no valor do índice de peróxido para 21,94 meq/kg, que pode ser explicado pela instabilidade dos peróxidos que se decompõem em produtos secundários de oxidação.

Os coeficientes para o modelo de regressão não foram significativos para representação do modelo, no entanto, os efeitos lineares dos parâmetros na avaliação do índice de peróxido podem ser observados na Tabela II.12.

Tabela II.12- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de peróxido

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(2)	p
Temperatura de Secagem (TS)	1,69	0,13	13,31	0,005
Teor de Água (TA)	0,31	0,13	2,49	0,130
TSTA	-0,11	0,13	-0,83	0,494

Na Figura II.9 é apresentado o diagrama de Pareto, que reflete o comportamento dos efeitos dos parâmetros de processo, sobre o índice de peróxido. A análise estatística dos dados foi realizada ao nível de confiança de 95%, sendo considerado estatisticamente significativo, o parâmetro com p abaixo de 0,05.

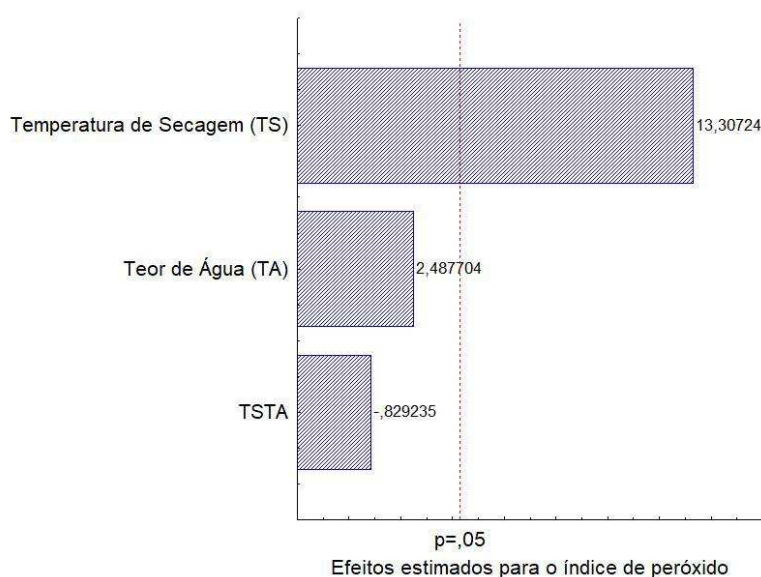


Figura II.9- Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de peróxido

O diagrama de Pareto revela os efeitos de primeira ordem calculados, observa-se que a única variável que influenciou no aumento do índice de peróxido foi a temperatura de secagem. Isso significa que esta variável quando passa de um nível - 1 (30°C) para o nível +1 (70°C), aumenta a resposta (índice de peróxido).

Os resultados da análise de variância (ANOVA) encontram-se na Tabela II.13, para o índice de peróxido, onde se observa a percentagem de variância explicada foi

satisfatória, 98,29%. Observa-se, também, que o valor de $F_{\text{calculado}} = 113,4$ é maior que o valor de $F_{\text{tabelado}} = 6,94$ a um nível de confiança de 95%.

Tabela II.13 – Parâmetros da análise de variância para o índice de peróxido

Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$R^2(\%)$
Regressão	2,95	2	1,47	113,4	6,94	98,29
Resíduo	0,05	4	0,01			
Falta de ajuste	0,02	2				
Erro puro	0,03	2				
Total	3,00	6				

A superfície de resposta e curva de contorno (Figura II.10) indicam a tendência de maior índice de peróxido quando a temperatura de secagem ocorre a 70°C.

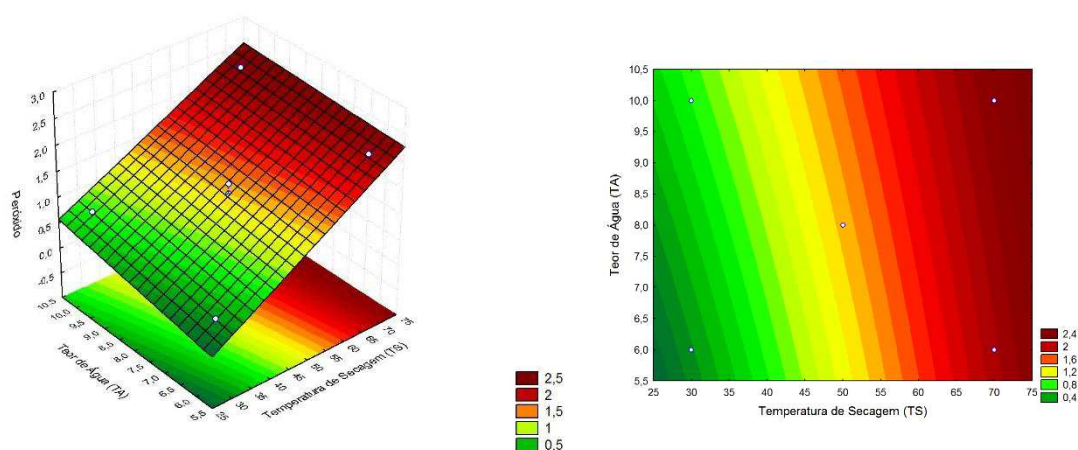


Figura II.10- Superfície de resposta e curva de contorno para o índice de peróxido

II.4.2.4-Índice de Iodo

Para os resultados obtidos para o índice de iodo não foram observadas mudanças significativas quando a temperatura de secagem e o teor de água variaram. O índice de iodo é uma medida que indica o grau de insaturação do óleo. Os resultados observados para o nível -1 (30°C, 6% b.u), para o nível +1 (70°C, 10% b.u.) foram de (95,9 e 105,0 g I₂/100 g), semelhantes aos encontrados por Veronezzi (2011), que obteve índices entre (95,50 e 108,77 g I₂/100 g) para óleos de sementes de abóboras de diferentes variedades.

Silva (2015), observou que índices de iodo de (114,61, 114,50, 113,91 e 119,57 g I₂/100 g) para os óleos de gergelim extraídos com teores de água de (2,0, 4,0, 6,0 e 8,0% b.u.) a 40°C não tiveram diferenças estatísticas entre si.

Ao avaliar o efeito da temperatura de secagem (20-25, 35-40, 55-60 e 75-80°C), no índice de iodo dos óleos de canola, Zeni (2010) também não encontrou diferença estatística significativa.

Os coeficientes de regressão obtidos não foram significativos para representação do modelo linear. Na Tabela II.14, observa-se a análise de variância que determina a significância estatística. Analisando os resultados, a regressão explica apenas 77,69% da variação total em torno da média. Como o valor F calculado foi menor que o F tabelado a um nível de confiança de 95%, pode-se dizer que não houve diferença significativa entre os tratamentos.

Tabela II.14 – Parâmetros da análise de variância para o índice de iodo

Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ² (%)
14	46,67	2	23,33	5,2	6,94	77,69
Resíduo	13,40	4	3,35			
Falta de ajuste	8,23	2				
Erro puro	5,16	2				
Total	60,06	6				

G.L: Graus de liberdade; S.Q: Soma quadrática; M.Q: Média quadrática

II.4.2.5-Índice de saponificação

O índice de saponificação está relacionado com as características específicas de cada óleo vegetal, como o número de insaturações dos ácidos graxos. Neste estudo foram encontrados valores entre 162,59 a 192,88 mg KOH/g.

O menor índice de saponificação obtido por Veronezzi (2011), para os óleos das sementes de abóbora, foi apresentado pelas sementes da variedade Moranga de Mesa (190,79 mg KOH/g) e o maior pela variedade Menina Brasileira (240,74 mg KOH/g).

Os autores Nwabanne (2012), Ardabili, et al. (2011) e Kulkarni, et al. (2012) registraram índices de saponificação semelhantes ao que foi observado neste estudo, ou seja, 162,69, 190,69 e 191,4 mg KOH/g, respectivamente.

Para o índice de saponificação, o modelo linear não foi significativo a 95% de confiança, logo, foi aplicado o teste de curvatura, para ampliar a faixa de influência das variáveis independentes. Na Tabela II.15, observa-se os coeficientes significativos do modelo de regressão, caracterizado pela Equação (II.3)

$$\text{Índice de saponificação} = 167,45 - 8,53 \text{ curvatura} - 2,77\text{TA} + 0,09\text{TSTA} \quad (\text{II.3})$$

Tabela II.15 – Coeficientes de regressão para o índice de saponificação

	Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(2)	p	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	167,45	3,76	43,55	0,00	151,23	183,66
Curvatura	-8,53	0,51	-16,45	0,03	-10,76	-6,29
Temperatura de secagem (TS)	-0,15	0,07	-2,27	0,15	-0,46	0,14
Teor de água (TA)	-2,77	0,46	-6,06	0,03	-4,74	-0,80
TSTA	0,09	0,01	10,81	0,01	0,06	0,13

Na Tabela II.16, observa-se que a estimativa dos efeitos para o índice de saponificação apresentou efeitos positivos a um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) os fatores significativos são temperatura de secagem, teor de água e suas interações.

Tabela II.16- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o índice de saponificação

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(2)	p
Curvatura	-17,06	1,03	-16,45	0,0036
Temperatura de Secagem (TS)	23,02	0,68	33,91	0,001
Teor de Água (TA)	7,27	0,68	10,71	0,009
TSTA	7,34	0,68	10,81	0,008

Esses efeitos podem ser bem visualizados através do Diagrama de Pareto na Figura II.11. Pode-se visualizar que temperatura de secagem foi a variável que apresentou uma maior influência sobre a resposta analisada.

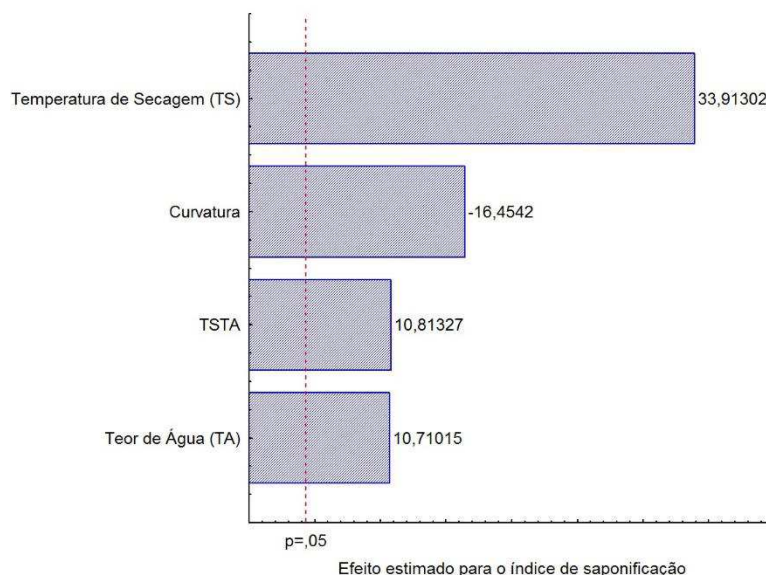


Figura II.11- Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o índice de saponificação

A análise de variância do modelo estatístico aos resultados experimentais obtidos, encontra-se na Tabela II.17. A porcentagem da variação explicada pela regressão foi 99,87%. Entretanto, observou-se que a relação $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ foi igual a 25,8, sugerindo assim que o modelo obtido descreve o processo tanto do ponto de vista preditivo quanto significativo.

Tabela II.17- Parâmetros da análise de variância para o índice de saponificação

Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$R^2(\%)$
Regressão	707,52	2	353,76	25,8	6,94	99,8
Resíduo	54,80	4	13,70			
Falta de ajuste	53,88	2				
Erro puro	0,92	2				
Total	762,32	6				

G.L.: Graus de liberdade; S.Q.: Soma quadrática; M.Q.: Média quadrática

II.4.2.6-Perfil de ácidos Graxos

Na Tabela II.18, encontra-se os resultados obtidos para o perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos em função da temperatura de secagem e teor de água das sementes de abóbora.

Tabela II.18- Resultado do perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes de abóbora

Ácidos graxos (%)	Ensaio-(TS/TA) *						
	1	2	3	4	5	6	7
	30(6)	70(6)	30(10)	70(10)	50(8)	50(8)	50(8)
C14:0	0,09	0,10	0,11	0,11	0,12	0,11	0,10
C16:0	14,9	14,82	14,58	14,68	14,94	14,89	15,77
C16:1	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08
C18:0	10,67	10,55	10,69	10,76	10,87	10,64	10,2
C18:1	36,37	36,78	37,09	36,69	36,57	36,17	36,39
C18:2	37,77	37,56	37,34	37,56	37,29	38,01	37,35
C18:3	0,12	0,11	0,10	0,11	0,13	0,10	0,11
ΣSFA	25,66	25,47	25,38	25,55	25,93	25,64	26,07
ΣMUFA	36,45	36,86	37,18	36,78	36,65	36,25	36,47
ΣPUFA	37,89	37,67	37,44	37,67	37,42	38,11	37,46

*Temperatura de secagem, Teor de água, DP= Desvio Padrão. C14:0-Mirístico, C16:0-Palmítico, C16:1-Palmitoleico, C18:0-Esteárico, C18:1-Oleico, C18:2-Linoleico, 18:3-Linolênico. ΣSFA-Somatória dos ácidos graxos saturados, ΣMUFA- Somatória dos ácidos graxos monoinsaturados, ΣMUFA- Somatória dos ácidos graxos polinsaturados.

Os resultados obtidos para perfil de ácidos graxos não apresentaram alterações significativas ($p > 0,05$) nas amostras estudadas, indicando que os fatores temperatura de secagem e teor de água não influenciaram na variável resposta. Por isso, o modelo não foi considerado preditivo nem significativo Tabela II.19.

Tabela II.19- Parâmetros da análise de variância o perfil de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados (SFA, MUFA e PUFA)

Fonte de variação	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ² (%)
SFA	1,8	6,94	47,0
MUFA	4,02	6,94	68,75
PUFA	3,58	6,94	72,3

A composição lipídica dos óleos das sementes de abóbora (*Curcubita moschata*) apresentou predominância de ácidos graxos insaturados, sendo 36,58% de ácido oleico e 37,55% de ácido linoleico.

Quanto à quantidade de ácidos graxos saturados (25,67%), o estudo conduzido por Veronezzi (2011) revelou dados semelhantes, para o óleo de sementes de abóboras da variedade Menina Brasileira, Nova Caravela, Mini Paulista e Moranga de Mesa que apresentaram 29,74, 25,12, 24,72 e 21,85%, respectivamente.

Siano et al. (2016) analisou o perfil lipídico do óleo de semente de abóbora (*Curcubita máxima*) e encontrou um alto teor de ácido linoleico (47,45%) e ácido oleico (25,54%). Contudo, a composição do óleo da semente de abóbora (*Curcubita pepo*), obtida por Santos et al. (2016) apresentou valores variando de (34,4-35,6%) e (37,5-38,3%) de ácido linoleico e oleico, respectivamente.

II.4.2.7-Estabilidade Oxidativa

Os gráficos da estabilidade oxidativa para cada ensaio encontram-se no Apêndice 1. Na Tabela II.20, verifica-se os resultados obtidos para a estabilidade oxidativa foi determinado pelo tempo de indução em horas.

Tabela II.20- Resultado da estabilidade oxidativa dos óleos das sementes de abóbora

Ensaio	TS	TA	Estabilidade Oxidativa
			Período de indução (Horas)
1	30	6	6,71
2	70	6	4,68
3	30	10	5,91
4	70	10	2,3
5	50	8	5,21
6	50	8	5,56
7	50	8	5,41

TS=Temperatura de secagem(°C), TA= teor de água (%. b.u.)

A estabilidade oxidativa é um importante aspecto relacionado à qualidade nutricional e sensorial dos óleos vegetais. É definida como o tempo para se atingir o nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação. Fatores como processo de secagem, extração, composição e armazenamento dos óleos, podem elevar ou diminuir a estabilidade oxidativa dos óleos.

Estudo realizado por Veronezzi (2011), utilizando o Rancimat a 100°C, com fluxo de ar de 20 L/h; revelou que os óleos de sementes de abóboras, extraídos pelo método de Bligh & Dyer, apresentaram período de indução entre (41,79 e 66,75 horas) indicando que estes óleos apresentaram boa estabilidade quanto à vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos.

Vidrih et al. (2010), ao analisarem os óleos comerciais de sementes de abóboras provindos da Eslovênia, obtiveram períodos de indução mínimo de 12,80 e máximo de 25,70 horas.

A estabilidade oxidativa do óleo de castanha do Pará foi objeto de estudo de Zacari (2008), que verificou período de indução de 6 horas para a amostra controle, sem adição de antioxidantes.

Para a estabilidade oxidativa o modelo linear não foi preditivo (Apêndice 1), os coeficientes de regressão não foram significativos.

Os efeitos lineares, na resposta estabilidade oxidativa, estão apresentados na Tabela II.21. A temperatura de secagem e o teor de água afetam significativamente, ao nível de 95% de confiança. Entretanto, a interação entre os fatores independentes não é significativa, pois apresentou $p > 0,05$.

Tabela II.21- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para a estabilidade oxidativa

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(2)	p
Temperatura de Secagem (TS)	-2,82	0,17	-16,05	0,004
Teor de Água (TA)	-1,59	0,17	-9,05	0,012
TSTA	-0,79	0,17	-4,49	0,046

O diagrama de Pareto para a estabilidade oxidativa (Figura II.12) permite determinar quais variáveis dos modelos realmente apresentaram influência estatística ao nível de significância de 5%.

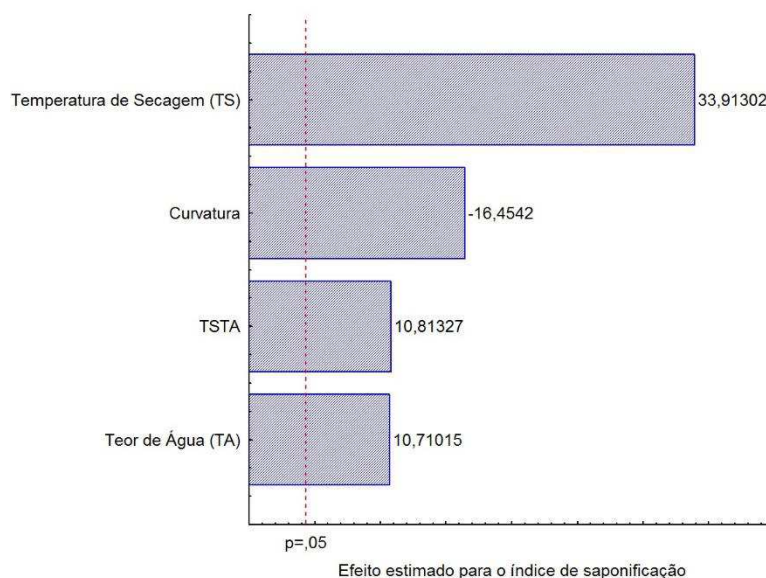


Figura II.12- Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa dos óleos da semente de abóbora

Observa-se, na Figura II.13, que as variáveis temperatura de secagem, teor de água e suas interações, tiveram efeito de sinal negativo sobre a estabilidade oxidativa, sugerindo que quanto menor estas variáveis, maior tempo de indução.

Em análise aos resultados da ANOVA referentes a estabilidade oxidativa (Tabela II.22) verificou-se que 95,86% da variação é explicado pela regressão.

Tabela II.22 – Parâmetros da análise de variância para a estabilidade oxidativa

Fonte de variação	S.Q.	G.L.	M.Q.	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ² (%)
Regressão	11,10	2	5,55	46,3	6,94	95,86
Resíduo	0,5	4	0,12			
Falta de ajuste	0,4	2				
Erro puro	0,1	2				
Total	11,6	6				

G.L.: Grau de liberdade; S.Q: Soma quadrática; M.Q: Média quadrática

Analisando a superfície de resposta e curva de contorno Figura II.13, pode-se observar que a estabilidade oxidativa decresceu com a elevação da temperatura de secagem e do teor de água, concomitantemente.

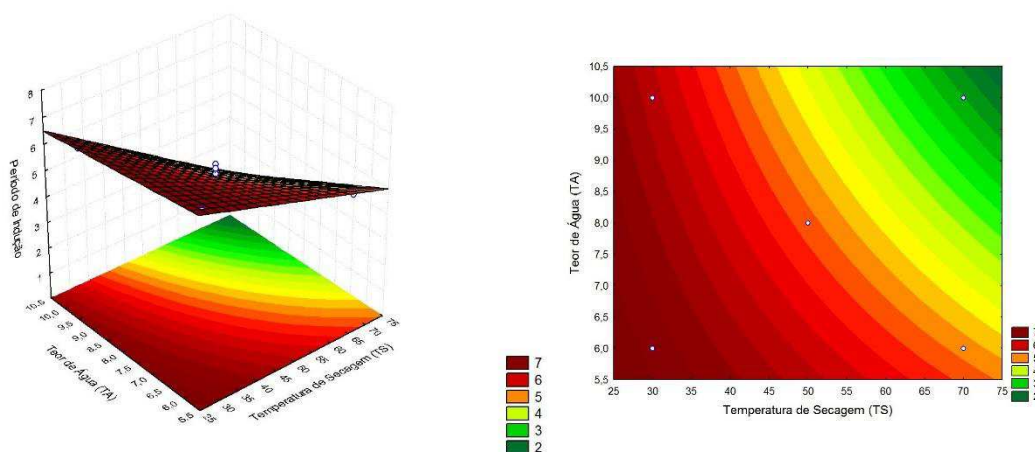


Figura II.13- Superfície de resposta e curva de contorno para a estabilidade oxidativa

II.5 CONCLUSÃO

- A composição físico-química das sementes de abóbora apresentou-se com elevados níveis de proteína e lipídios, cerca de 35,13 e 32,54%, respectivamente, podendo ser utilizada como fonte alternativa para extração de óleo vegetal.
- No estudo do processo de extração, observou-se, concomitantemente com o aumento do rendimento em função do teor de água das sementes, em que obteve-se valores máximos de 16,8 e 21,7%, para as sementes de abóbora secas a temperaturas de 30 e 70°C, com teor de água de 10% b.u., no entanto, apesar do rendimento máximo ter sido obtido com a temperatura de secagem a 70°C, esta não se torna adequada em função da influência no aumento da oxidação dos óleos.
- A qualidade do óleo de abóbora apresentou maiores índices de acidez e de saponificação com a elevação do teor de água e da temperatura de secagem, podendo esses fatores acelerar o processo de degradação lipídica.
- A temperatura de secagem foi a única variável significativa para o aumento do índice de peróxido nos óleos da semente de abóbora, comprometendo a qualidade dos mesmos em relação à oxidação.
- Para todos os ensaios, o índice de iodo e o perfil de ácidos graxos não sofreram influência das variáveis temperatura de secagem e teor de água, devido provavelmente a boa estabilidade térmica dos óleos.
- Verificou-se maior estabilidade oxidativa, cerca de 6,71 horas, para o óleo extraído das sementes submetidas a menor temperatura de secagem (30°C) e menor teor de água (6% b.u.).
- Apesar de ter sido observado o menor rendimento (11,25%) para o ensaio 1, (temperatura de secagem 30°C com teor de água 6%b.u.), este apresentou melhor qualidade em função das características físico-químicas estudadas.

II.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E. C.; BORA, P. S. ; BARBOSA, E. C. A. Caracterização físico-química de óleo de sementes de dois cultivares de algodão colorido (*Gossypium hirsuntum l.*). **Anais. I JORNADA NACIONAL DA AGROINDÚSTRIA**. Bananeiras, 17 a 20 de outubro de 2006.

AL-ZUHAIRU, H., ABD EL-FATTAH, A. A.; EL-SAYED, M. I. Pumpkin seed oil modulates the effect of felodipine and captropil in spontaneously hypertensive rats. **Pharmacological Research**. v.41, n.5, p. 555-563, 2000.

ARDABILI, A.G.; FARHOOSH, R. E KHODAPARAST, M.H.H. Chemical composition and physicochemical properties of Pumpkin seeds (*Cucurbita pepo Subsp. pepo Var. Styriaka*) grown in Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**. 13: 1053- 1063, 2011.

BELMIRO, T. M. C., QUEIROZ, A, J. DE M., FIGUEIRÊDO, R. M. F., FERNANDES, T. K. S., BEZERRA, M. C. T. Alterações químicas e físico-químicas em grãos de abóbora durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.9, p.1000–1007, 2010.

BOBBIO, F. O; BOBBIO, P.A. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2001.

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

BRESSAN, R. T. Análises físico-químicas e otimização da prensagem de crambe em extrusora mecânica sob variações de temperatura e umidade relativa dos grãos. 2018. 91f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel- PR, 2018.

CARVALHO, C. O. Comparação entre métodos de extração do óleo de *Mauritia flexuosa* L.f. (Arecaceae - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana. 2011. 109f. **Dissertação** (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais) - Universidade do Estado do Amazonas, 2011.

CHO, Y. H.; LEE, S. Y.; JEONG, D. W.; CHOI, E. J.; KIM, Y. J.; LEE, J. G.; YI, Y. H.; CHA, H. S. Effect of pumpkin seed oil on hair growth in men with androgenetic alopecia: a randomized, double-blind, placebo-controlled trial. **Hindawi Publishing Corporation**. v. 2014, p. 1-7, 2014.

CORRÊA, A. P. A.; SILVA, S. D. S. da; D'AVILA, R.; KROLOW, A. C. R.; ZAMBIAZI, R. C. Perfil de ácidos graxos do óleo de semente de abóboras crioulas (*Cucurbita máxima L.*). **Magistra**, v.25, n. especial, p. 2053-2057, 2013.

- CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciênc. Tecnol. Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, mar. 2006.
- COSTA, N. A. D., Estudo do processo de extração do óleo da macaúba (*Acrocomia intumescens*). 2016. 84f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.
- FURQUIM, L. C., CASTRO, C. F. S., RESENDE, O., CAMPOS, J. M. C., CABRAL, A. L., FURQUIM FILHO, C. S. Efeito da secagem e do armazenamento das sementes de pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) na qualidade do óleo. **Revista científica**, v. 1 n. 1 (2014).
- GOMES FILHO, C. J., Estudo da produção de biodiesel etílico de chichá (*Sterculia striata*) e do equilíbrio de fases líquido-líquido para o sistema contendo biodiesel + álcool + glicerina. 2013. 66f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.
- GONÇALVES, L.C. Avaliação química e tecnológica de grãos de soja para elaboração e caracterização de tofu. 62f. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2011.
- GOUVEIA, D. S. Processamento de amêndoas de coco catolé (*Syagrus oleracea mart*) para extração de óleo comestível: degradação dos componentes graxos em função da temperatura de fritura. 2013. 101f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, 2013.
- GROS, C., LANOISELLE, J. L. e VOROBIEV, E. Towards an alternative extraction process for linseed oil. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 81, n. A9, Oct, p. 1059–1065. 2003.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.
- JAFARI, M.; GOLI, H. A. S.; RAHIMMALEK, M. The chemical composition of the seeds of Iranian pumpkin cultivars and physicochemical characteristics of the oil extract. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Wiley online library, v.114, p.161–167, 2012.
- KAZMI, A. Advanced oil crop biorefineries. **Royal Society of Chemistry**. v.sv, n.spe.2012.
- KULKARNI, A.S.; MORE, V.I. E KHOTPAL R.R. Composition and lipid classes of orange, tomato and pumpkin seed oils of Vidarbha region of Maharashtra. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**. 4: 751-753. 2012.
- LAURINDO, R. D. F. Potencial de híbridos e população segregante de abóbora para a produção de óleo e redução do porte da planta. 2015. 36f. **Dissertação** (Mestrado em fitotecnia), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no distrito federal Com. **Ciências Saúde**. v.19, n.2, p.115-122, 2008.

MENDONÇA, A.P.; Secagem e extração do óleo das sementes de andiroba (*Carapa surinamensis* Miq. e *Carapa guianensis* Aubl.). 2015. 88f. **Tese** (Doutorado em Ciências de Florestas Tropicais) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, Manaus, 2015.

MURKOVIC, M.; PFANNHAUSER, W. Stability of pumpkin seed oil. **European Journal of lipid science and technology**, v. 110, p. 637-644, 2000.

NAVES, L.P.; CORRÊA, A.D.; SANTOS, C.D.; ABREU, C.M.P. Componentes antinutricionais e digestibilidade proteica em sementes de abóbora (*Cucurbita máxima*) submetidas a diferentes processos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas. v.30, n.1, p.180-184, 2010.

NISHIMURA, M.; OHKAWARA, T.; SATO, H.; TAKEDA, H.; NISHIHARA, J. Pumpkin seed oil extracted from *Cucurbita máxima* improves urinary disorder in human overactive bladder. **Journal of traditional and complementary medicine**, v.4, n.1, p.72-74, 2014.

NWABANNE, J. T. Kinetics and Thermodynamics Study of Oil Extraction from Fluted Pumpkin Seed. **International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering**. v.3, n. 6, junho, 2012.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications**. Florida: CRC Press, Boca Raton, 2004. 616 p

PETKOVA, Y.Zh., ANTOVA, G.A. Changes in the composition of pumpkin seeds (*Cucurbita moschata*) during development and maturation. **Grasas Aceites**, v. 66, n.1, p.1-9, 2015.

PIANOVSKI, A. R., VILELA, A. F. G.; SILVA, A. A. S.; LIMA, C. G.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V. F. M.; MUSIS, C. R.; MACHADO, S. R. P.; FERRARI, M. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v.44, n. 2, abr./jun., 2008.

PIGHINELLI, ANNA L. M. T., PARK, KIL J., RAUEN, ANA M., & OLIVEIRA, RAFAEL A. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 1, p. 63-67, fevereiro, 2009.

PROCIDA, G.; STANCHER, B.; CATENI, F.; ZACCHIGNA, M. Chemical composition and functional characterization of commercial pumpkin seed oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 1035–1041, 2013.

- QUANHONG, L., ZE, T., TONGYI, C. Study on the hypoglycemic action of pumpkin extract in diabetic rats. **Acta Nutrimenta Sinica**, v. 25, p. 34–36, 2003.
- RAMONI, E.O.; BALBI, M.E.; FARIA, F.D.; LUTZ, B.Z.; DE MORAIS, G.C.N. Determinação química e nutricional de sementes de abóbora (*cucurbita spp, cucurbitaceae*) comercializadas salgadas na cidade de Curitiba PR, Brasil. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.15, n.2, p. 17-27, 2014.
- RAMOS, G. V. Validação de um método para análise de cucurbitacina B por CLAE-UV/DAD em abóboras (*Cucurbita sp.*). 2017. 87f. **Dissertação** (Mestrado em Farmácia) Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2017.
- REZIG, L.; CHOUAIBI, M.; MSAADA, K.; HAMDI, S. Chemical composition and profile characterisation of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 82-87, 2012.
- SARKIS, R. J., Extração de compostos bioativos de tortas de nozes e sementes e aplicação de tecnologias elétricas no gergelim. 2014. 228f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J-L.; VOROBIEV, E. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: a review. **Food Bioprocess Technol.** v.6, p.1-16, 2013.
- SIANO, F.; STRACCIA M. C.; PAOLUCCI, M.; FASULO, G.; BOSCAINO, F.; VOLPE, M. G. Physico-chemical properties and fatty acid composition of pomegranate, cherry and pumpkin seed oils. **Journal of the Science of Food and Agriculture**; v. 96, p. 1730–1735, 2016
- SILVA, L M M, SOUSA F. C., FEITOSA, M. K. S. B., CRUZ, C. S.A., SOUSA, E. P. Qualidade físico-química de farinha da semente de abóbora desidratada em estufa a 40°C. **Revista verde**; v.6, n.5, p. 154 – 159, 2011.
- SILVA, C. A., Potencial de resíduos agroindustriais como fontes de compostos bioativos. 2014. 109f. **Tese** (Doutorado Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto- SP, 2014.
- SILVA, D. R. S. Processamento do gergelim: extração de óleo e aproveitamento dos resíduos para produção de alimentos. 2015. 105f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande- PB, 2015.
- TEIXEIRA, L. P., Caracterização física do óleo e grãos de abóbora (*Cucurbita moschata*) objetivando a produção de biocombustível. 2013. 131f. **Dissertação** (mestrado em Engenharia mecânica) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2013.
- TRENTINI, C. P. et al. Low-pressure solvent extraction of oil from macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp: characterization of oil and defatted meal. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.46, n. 4, p. 725-731, 2016.

VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Aproveitamento de sementes de abóbora (*cucurbita sp*) como fonte alimentar. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 15, n. 1, p.113-124, 2012.

VERONEZI, C. M. Avaliação da composição química de óleos extraídos de sementes de abóboras (*cucurbita sp*). 2011. 78f. **Dissertação** (mestrado em engenharia de alimentos) -Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

VIDRIH, R.; VIDA KOVIC, S.; ABRAMOVIC, H. Biochemical parameters and oxidative resistance to thermal treatment of refined and unrefined vegetable edible oils. **Czech Journal of Food Science**, Praha, v. 28, n. 5, p. 376-384, 2010.

WENZL, T., PRETTNER, E., SCHWEIGER, K.; WAGNER, F. S. An Improved Method to Discover Adulteration of Styrian Pumpkin Seed Oil. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v.53, 193–202, 2002.

ZACARI, C. Z. Estabilidade oxidativa de óleo extra -virgem de castanha do Pará com ervas aromáticas antioxidantes. 111f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba- SP, 2008.

ZENI, D. B. Efeitos da temperatura na secagem e da umidade relativa no armazenamento sobre a qualidade de grãos e óleo de canola para biocombustível. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) -Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Estudo do processamento das sementes de abóbora: qualidade físico-química e estabilidade oxidativa do óleo**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DAS SEMENTES DE ABÓBORA (*Curcubita moschata*)

RESUMO

A crescente demanda por óleos vegetais criou a necessidade de se avaliar fontes oleaginosas alternativas para suprir esta procura. Como a oxidação é um fator crítico inerente aos óleos vegetais, este trabalho visou contribuir com dados de estabilidade oxidativa do óleo da semente de abóbora (*Cucurbita moschata*). Amostras dos óleos, extraídos a frio a partir de sementes secas nas temperaturas de (30,50 e 70°C) e com teores de água de (6, 8 e 10%), foram submetidas ao armazenamento em estufa a 63°C e em câmara de luz por 12 dias. O processo oxidativo foi avaliado pelo aspecto, índices de acidez, peróxido, absorvibilidade específica e reação de Kreis. Observou-se que, para os óleos armazenados em estufa, os índices de acidez apresentaram pouca variabilidade apresentando tendência a estabilidade, para os índices de peróxidos e absorvibilidade específica a 232nm, o tempo de exposição a 63°C provocou aumento gradativo em todos os óleos. Para os óleos expostos a luminosidade, verificou-se que os índices de acidez, peróxido e absorvibilidade aumentaram ao longo de 12 dias de fotoxidação para todos os óleos. O óleo mais oxidado foi o ensaio 5 (70°C e 10%) e o menos oxidado, o ensaio 1 (30°C e 6%). Para nenhum dos óleos avaliados foi percebido uma tendência à estabilidade, de forma que para todos os ensaios o comportamento foi instável.

Palavras chave: armazenamento, estabilidade, óleo



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS



Tese de Doutorado: **Study of pumpkin seed processing: physicochemical quality and oxidative stability of oil**

Autora: **Rebeca de Lima Dantas**

Orientadores: **Prof.^a Dr.^a Maria Elita Martins Duarte**

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

CHAPTER III

EVALUATION OF OXIDATIVE OIL STABILITY OF PUMPKIN SEEDS (*Curcubita moschata*)

ABSTRACT

The growing demand for vegetable oils has created the need to evaluate alternative oil sources. As oxidation is a critical factor inherent in vegetable oils, this work aimed to contribute to the oxidative stability data of pumpkin seed oil (*Cucurbita moschata*). Samples of the oils, extracted cold from dry seeds at temperatures of (30, 50 and 70° C) and with water contents of (6, 8 and 10%), were stored in a greenhouse at 63 ° C and in a light chamber for 12 days. The oxidative process was evaluated by appearance, acidity, peroxide, specific absorptivity and Kreis reaction. For the oils stored in the greenhouse, acidity indices showed little variability, showing a tendency to stability for the peroxide indices and specific absorbance at 232nm, the exposure time at 63° C caused a gradual increase in all oils. For oils exposed to light, it was found that the acidity, peroxide and absorption rates increased over 12 days of photooxidation for all oils. The most oxidized oil was test 5 (70 ° C and 10%) and the least oxidized was test 1 (30 ° C and 6%). None of the oils evaluated showed a tendency to stability, so that for all tests the behavior was unstable.

Keywords: storage, stability, oil

III.1- INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de matéria-prima de baixo custo, com disponibilidade de óleo, proteína e elevado potencial industrial, tem sido objetivo de pesquisas na área de alimentos. Estudos já têm reportado que determinadas sementes contêm relevantes quantidades de óleo, entretanto, maiores investigações sobre a composição química e outras propriedades de óleos de sementes de frutos são necessárias para avaliar o potencial dos mesmos como fontes de matéria-prima de qualidade para a indústria.

Para uma semente ser considerada apropriada para a extração de óleo comercial, deve-se ter uma excelente composição em ácidos graxos ou apresentar mais de 25% de óleo. Além disso, existem vários fatores que podem influenciar na qualidade do óleo destas sementes, visto que podem ocorrer sementes com má formação e com diferentes estádios de maturação. Portanto, é aconselhável um maior tempo antes da abertura dos frutos e retirada das sementes, pois, após a colheita, continuam a se desenvolver no interior do fruto, fazendo com que durante o período de armazenamento atinjam o seu ponto de maturidade fisiológica, onde a qualidade é melhor (FADAVI et al., 2006).

Os óleos de sementes de frutos têm um importante papel funcional e sensorial nos produtos alimentares, devido à sua composição em ácidos gordos e às suas vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K). O grau de insaturação e a presença de ácidos gordos, como o ácido linoleico e ácido oleico em quantidades elevadas, sugere que estes óleos tenham elevado valor nutricional sendo saudáveis para o consumo humano. Estes ácidos gordos possuem capacidade de, por exemplo, reduzir o colesterol no sangue, podendo ser utilizados no tempero de saladas ou para outros usos culinários (BOTINESTEAN et al., 2012).

A presença de compostos como ácidos graxos essenciais, fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides fazem dos óleos extraídos das sementes de frutos, alimentos com alegação funcional, ou seja, que reduzem o risco de doenças quando ingeridos frequentemente (SILVA, 2014).

O óleo das sementes de abóbora é fonte de ácidos graxos essenciais como o ômega-3 e ômega-6, além de diversos compostos antioxidantes. Um estudo de quantificação e caracterização do óleo das sementes de abóbora de três cultivares, foi realizado por Kukeera et al. (2015). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que as sementes de abóbora apresentaram alto teor lipídico (30,12-35,67%) são uma fonte viável de óleos vegetais que podem ser utilizados para extração comercial em Uganda.

Contudo, assim como outros óleos ricos em ácidos graxos insaturados, ele possui baixa estabilidade oxidativa.

A deterioração lipídica, considerada a segunda maior causa de deterioração em alimentos, superada apenas pela microbiológica, é a grande responsável pela formação de compostos de aroma e sabor indesejáveis que levam à rejeição dos alimentos lipídicos e, com isso, afetam a qualidade físico-química, nutricional e sensorial dos alimentos. Essa oxidação lipídica é favorecida por vários fatores como composição em ácidos graxos, temperatura, tempo de armazenamento, luz, presença de metais de dupla valência e, principalmente, presença de oxigênio, os quais devem ser controlados a fim de retardar o processo oxidativo (RAVELLI, 2011).

Os testes acelerados permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de uma matéria graxa. Uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos, desenrolando-se frequentemente ao longo de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se por vezes incompatíveis com o controle de qualidade a nível industrial. Deste modo, os testes de estabilidade acelerados assumem particular importância na rotina analítica.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade do óleo de das sementes de abóbora por técnicas físico-químicas, submetidos ao armazenamento acelerado pela termo-oxidação em estufa (teste de schaal) e fotooxidação em câmara de luz.

III.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.2.1-Oxidação lipídica em óleos vegetais

Os óleos são susceptíveis à oxidação, devido a determinadas características químicas dos ácidos graxos que compõem os triacilglicerídeos. A presença de insaturações na cadeia hidrocarbônica diminui a energia necessária para a cisão homolítica das ligações C-H, viabilizando a oxidação. Nos ácidos graxos saturados, este processo ocorre em menor extensão, pois a formação de radicais livres é energeticamente desfavorável. A reatividade do oxigênio com triacilglicerídeos é proporcional ao aumento do número de insaturações na cadeia, portanto depende do tipo de oleaginosa (GUNSTONE, 2009).

A degradação de lipídios pode ser ocasionada por oxidação, hidrólise, polimerização, pirólise e absorção de sabores e odores estranhos. Dentre esses fatores, a oxidação é a principal causa da deterioração de vários produtos biologicamente importantes, alterando diversas propriedades como qualidade organoléptica, valor nutricional, funcionalidade e toxidez. Tais processos podem ter origem durante a produção, o processamento, a preservação, o armazenamento e o preparo do alimento. Embora a oxidação em geral se inicie na fração lipídica, eventualmente outros componentes como as proteínas, vitaminas e pigmentos são afetados. A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, com uma implicação direta no valor comercial, quer das matérias graxas, quer de todos os produtos a partir de que são formulados alimentos, cosméticos e medicamentos (ZACARI, 2008).

Os mecanismos da oxidação ocorrem por três vias: Fotooxidação, Autooxidação e Oxidação enzimática. A fotooxidação ocorre em lipídios com cadeias carbônicas insaturadas, os agentes que promovem esse tipo de reação são radiação UV, em presença de sensibilizadores (p. ex. clorofila, mioglobina), com a participação do oxigênio singlete (1O_2). Na fotooxidação o processo envolve reações radiculares formando hidróperóxidos que irão degradar-se posteriormente e originar aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. A autooxidação é um processo dinâmico e complexo onde estão presentes espécies químicas instáveis capazes de auto-propagação, e é dependente do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). A sequência reacional é classificada como: iniciação (desaparecimento dos substratos de oxidação), propagação

(aparecimento dos produtos primário de oxidação – peróxido e hidróxido) e terminação (aparecimento dos produtos secundários de oxidação – epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (REIS, 2017).

III.2.2 - Métodos de determinação da estabilidade oxidativa

O estudo da deterioração de óleos, gorduras e alimentos lipídicos está diretamente relacionado com a determinação de sua estabilidade oxidativa, isto é, com o acompanhamento da ação do oxigênio sobre os lipídeos (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Segundo Regitano-d'Arce (2006), os testes de estabilidade podem ser classificados geralmente como testes de vida útil (*shelf life*) ou de vida útil do alimento, testes em estufa, métodos de oxigênio ativo e testes de absorção de oxigênio. O tempo de vida útil de óleos, gorduras e alimentos lipídicos depende da temperatura de armazenamento. A estabilidade oxidativa é determinada sob condições aceleradas (60°C ou mais), pois condições ambientais demandam períodos de armazenamento excessivamente longos.

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes.

A estabilidade oxidativa pode ser realizada por meio de testes acelerados que permitem acompanhar o processo oxidativo, monitorando a resistência à oxidação. Os testes acelerados tendem a aumentar alguns, dentre os vários fatores, que influenciam a oxidação dos óleos e num curto espaço de tempo, avaliar a sua capacidade de resistência à oxidação.

III.2.2.1 - Termoxidação em estufa

O teste de estabilidade acelerada em estufa (*Schaal oven test*) utiliza temperaturas entre 60-80°C que estimulam o mecanismo de reação oxidativa de forma similar àquele que ocorre em condições de temperatura ambiente e tem sido um dos métodos mais utilizados para determinar a estabilidade oxidativa dos óleos. Desta forma, os resultados

observados após esse teste tendem a apresentar uma boa correlação com a vida de prateleira dos óleos vegetais (FRANKEL, 1993).

Atualmente, os trabalhos utilizam béquer contendo 20g de amostra e envolvem um número maior de amostras, a evolução da instalação do processo de ranço é acompanhada pela análise do índice de peróxido e tem-se observado que 1 dia de armazenamento sob as condições do Schaal Oven Test é equivalente a 1 mês de armazenamento em temperatura ambiente.

O estudo da oxidação em estufa do azeite de dendê *in natura* e com extrato de casca de cebola foi realizado por Reis, (2017). Os testes foram realizados, em estufa a 63°C, por um período de 12 dias (equivalendo a 12 meses). O armazenamento acelerado dessas amostras foi interrompido aos 3, 6 e 12 dias para análise de índice de acidez, peróxido, carotenoides, dienos e trienos conjugados e perfil de ácidos graxos.

Estudo conduzido por Carvalho (2011) investigou a estabilidade termooxidativa de amostras do óleo das sementes de quiabo, aditivadas ou não com o antioxidante *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ), submetidas ao teste de Schaal a 60°C por 10 dias. O processo oxidativo foi avaliado pelos parâmetros químicos dos índices de acidez, iodo, peróxido, absorvidade específica, período de indução, tempo de indução oxidativa e temperatura de oxidação.

Zacari (2008), avaliou quanto à capacidade antioxidante de ervas desidratadas em óleo de castanha do Pará através de teste acelerado de oxidação, Schaal Oven Test, e armazenamento em temperatura ambiente, em óleo de castanha do Pará a partir das análises de índice de peróxido, absorvidade específica em 232 nm, índice de acidez, índice de iodo, estabilidade oxidativa e perfil de ácidos graxos.

Extratos hidroalcoólicos de especiarias foram adicionadas ao óleo de soja em estudo realizado por Ravelli (2011). A ação antioxidante e a estabilidade oxidativa do óleo foi analisada através de teste acelerado em estufa e em Rancimat, e da qualidade oxidativa, o índice de peróxido e a absorvidade na faixa do UV.

III.2.2.2 - Fotoxidação acelerada em câmara de luz

A exposição à luz provoca a deterioração de óleos e alimentos contendo gordura. Vários estudos mostram que os óleos vegetais são suscetíveis à fotoxidação. O processo reacional envolve um mecanismo radicalar, que resulta a formação intermediária de

hidroperóxidos e peróxidos (oxidação primária) diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores e que por degradação posterior, originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (oxidação secundária).

Seremeta (2014) avaliou o processo oxidativo de óleo de linhaça por parâmetros químicos índice de acidez e peróxidos, assim como por espectroscopia UV-Vis, IV e RMN de ¹H. Os resultados mostraram que a metodologia adotada para a foto-oxidação em câmara clara (temperatura ambiente; 115,2 Lux; 15 dias) foi eficiente, pois o óleo apresentou sinais típicos de degradação, como a formação de ácidos graxos livres, peróxidos e dienos conjugados.

Tolentino et al. (2014) observaram um aumento no índice de absorvidade em 232 e 270 nm com o tempo de exposição à luz em óleo de canola e milho durante 60 dias. Concluiu-se que houve a formação de compostos primários e secundários. O teste foi realizado em câmara de foto-oxidação-caixa retangular de 80cm de comprimento, 60cm de largura e 35cm de altura, a temperatura de 28±2°C, com intensidade luminosa média, medida com luxímetro, de 4000lux.

Estudo similar foi realizado por Santos (2007), que conduziu o ensaio de fotoxidação acelerada em câmara de luz com intensidade luminosa de 8370 lux, com o objetivo de avaliar a estabilidade de óleos de soja contendo diferentes concentrações de ácido linolênico, por meio de medida de índice de peróxidos, acidez livre, composição em ácidos graxos e medida de voláteis (hexanal).

Siqueira (2008) avaliou a correlação existente entre o teste de fotoxidação acelerada em câmara de luz e o armazenamento ao ambiente de óleos refinados de canola, milho e soja. No ensaio de armazenamento ao ambiente, os óleos foram acondicionados em embalagem PET, durante 180 dias, com intensidade luminosa de 210 lux. Já a fotoxidação foi conduzida durante 168 horas, em câmara de luz com uso de lâmpadas fluorescentes de 20 W e intensidade luminosa de 8.370 lux. As amostras foram submetidas às análises de absorvidade em 232 nm e 270 nm e em espectro na faixa de 220 a 320 nm, e índice de peróxido.

III.2.3 - Indicadores da oxidação lipídica

Os ácidos graxos livres podem estar presentes em alta concentração provocando assim um elevado índice de acidez, o que é causado por condições de manuseio e

conservação inadequados, durante a colheita e o beneficiamento dos frutos que favorecem o crescimento microbiano e a atividade enzimática. Este último tem a atuação da lipoxigenase e da lipase como as enzimas responsáveis pelo alto teor de acidez nos óleos, bem como tem a capacidade de co-oxidar substratos (carotenoides, tocoferóis) que serão responsáveis por novas reações de oxidações (CURVELO, 2010; FENNEMA et al., 2010).

Peróxidos são produtos primários da oxidação lipídica, embora representem um risco para a saúde, não são importantes do ponto de vista da formação do ranço, e sim os produtos secundários, tais como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois e compostos carbonílicos (VELOSO, 2005). Dentre os compostos secundários, os aldeídos têm sido descritos como os mais importantes marcadores na determinação da rancidez oxidativa de óleos.

A análise espectrofotométrica no ultravioleta pode prover informações sobre a qualidade do óleo, seu estado de preservação e mudanças durante o processamento. O grau de oxidação do óleo é medido por meio da absorção em 232 e 270 nm por compostos presentes no óleo decorrentes da deterioração oxidativa. Esse método se baseia na determinação de dienos e trienos conjugados dos ácidos linoleico e linolênico, formados durante os estágios iniciais da formação de hidroperóxidos, cuja medida é feita através da leitura espectrofotométrica em UV (KRISTOTT, 2000).

Segundo Wang H et al. (2011), o acompanhamento do efeito térmico em amostras de óleo por UV-*vis* pode ser um recurso eficaz, pois indica a formação de dienos (232 nm) e trienos (270 nm) conjugados, que são produtos de oxidação e podem ser monitorados por esta técnica. O aumento na absorbância em um comprimento de onda fixa na região do UV-*vis* para uma amostra de massa constante sugere que a amostra está oxidada.

O teste de oxidação de kreis é um método colorimétrico que se baseia na reação, em meio ácido, do floroglucinol com epoxialdeídos ou os seus acetais. A coloração vermelha obtida é medida por espectrofotometria. Trata-se de um teste rápido que fornece indicação da ocorrência de oxidação lipídica numa fase precoce do desenvolvimento do ranço.

III.3- MATERIAL E MÉTODOS

III.3.1- Obtenção dos óleos das sementes de abóbora

Os óleos das sementes de abóbora foram obtidos após processo de secagem das sementes em diferentes temperaturas de secagem (30,50 e 70°C) e teores de água (6,0, 8,0 e 10,0%b.u.), por extração a frio em prensa hidráulica de 30T, marca Bovenau.



Figura III.1- Óleo da semente de abóbora, obtido após secagem das sementes a 30°C com teor de água 6% b.u.

III.3.2 Armazenamento acelerado

Para avaliação da estabilidade oxidativa, os óleos das sementes de abóbora foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63°C e em câmara de luz. Periodicamente (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 dias), uma amostra de cada tratamento foi recolhida e submetida a medições de acidez, peróxido, absorbância específica e teste de kreis, por 12 dias.

III.3.2.1- Termoxidação em estufa

A estabilidade dos óleos foi determinada por modificação do método de Schaal. Cerca de 50 gramas de óleo para cada tratamento foram colocados em béqueres com capacidade para 50mL e selados com filme de PVC, sem adição de antioxidantes, e acondicionados em estufa à temperatura de 63 ± 1 °C (Figura III.2).



Figura III.2- Amostras dos óleos em estufa a 63°C

III.3.2.2 - Fotoxidação em câmara de luz

Amostras de 50 g de óleo foram acondicionadas em béqueres de 50 mL, selados com filme de PVC, colocados em câmara de luz, de dimensões 60 x 60 x 60 cm, com 8 lâmpadas fluorescentes de 15 W, 4 lâmpadas na parte superior e 4 na parte inferior da caixa (Figura III.3), para que a luz atingisse intensidade máxima em todas as amostras. A intensidade luminosa da câmara foi de 2.800 Lux.



Figura III.3- Amostras dos óleos em Câmara de luz

III.3.3- Parâmetros físico-químicos do óleo da semente de abóbora.

Para cada amostra de óleo, os parâmetros físico-químicos foram analisados de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

III.3.3.1- Aspecto

Observou-se o aspecto das amostras dos óleos, colocadas em becker de 50mL, em uma superfície plana e com luz natural.

III.3.3.2- Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado com a dissolução de 5g de amostra de óleo em álcool etílico a quente e posterior titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1N, padronizada. O ponto de viragem foi verificado com a adição do indicador fenolftaleína.

III.3.3.3- Índice de peróxido

Foram pesados 5g do óleo, dissolvidos em 25 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguida da adição de 1,0 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após repouso (5 minutos, ao abrigo da luz), à mistura foram adicionados 75 mL de água destilada e 2,0 mL de solução de amido 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, até o desaparecimento da coloração azulada.

III.3.3.4- Absorbância específica no UV – 232 e 270 nm

Determinado por espectrofotometria, nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm no qual se quantificaram os dienos e trienos, conforme a recomendação do método Ch 5-91 (AOCS, 2003). Os resultados foram expressos em extinção específica ($E^{1\%}_{1\text{cm}}$), calculado de acordo com a Equação III.1.

$$E^{1\%} = \frac{A1}{C \times D} \quad (\text{III.1})$$

Em que:

A1 - média da absorvância no comprimento de onda

C - concentração da solução em g/100ml de solução

D - comprimento da célula (1cm)

III.3.4- Teste de Kreis

Por se tratar de um teste qualitativo, utilizou-se os reagentes floroglucina 0,1% em éter etílico e ácido clorídrico concentrado, pois o teste se baseia na reação da fluroglucina com o óleo oxidado em meio ácido, alterando a coloração da solução. Inicialmente foram transferidos 2 mL de óleo de abóbora para um tubo de ensaio e, em seguida, adicionou-se 2 mL de HCl concentrado. Ocorreu a agitação desta mistura por 30 segundos, com adição de 5mL da solução de floroglucina 0,1%. Em seguida, agitou-se a mistura por 30 segundos, a solução foi deixada em repouso por 10 segundos para separar suas camadas. A presença de substâncias rançosas, a camada inferior apresentará uma coloração rósea ou vermelha.

II.3.5 - Análise estatística

Os ensaios foram conduzidos em triplicata, no esquema fatorial, modelo inteiramente casualizado, com dois fatores: três ensaios de óleo (ensaios 1, 4 e 5) e cinco períodos de armazenamento (0, 3, 6, 9 e 12 dias). Para estes dados foi aplicado teste de Tukey, considerando nível de significância de 5 %, através do programa de análise estatística Assistat, versão 7.7.

III.4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.4.1-Aspecto

Os óleos das sementes de abóboras recém extraídos apresentaram cor castanho escuro e aroma agradável. No entanto, para as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de luz, ocorreram mudanças de coloração significativas (Figura III.4), que podem estar relacionadas com a luz artificial, produzindo degradações, como perdas de clorofilas, tocoferóis, e uma diminuição acentuada das quantidades de polifenóis totais, bem como variações nas quantidades de ácidos graxos insaturados de 18 carbonos. Nesse contexto, Botti (2014) concluiu que a ação da luz sobre a cor do azeite de oliva reduziu a zero os percentuais iniciais de clorofila e a 50% os carotenoides.

Estudos revelaram que a cor dos óleos não teve alterações significativas no processo de envelhecimento em estufa, Carvalho (2011) observou o aspecto dos óleos das sementes de quiabo por 10 dias e Rodriguez (2017) não encontrou variações significativas na cor do óleo de pequi submetido ao armazenamento acelerado em estufa por 20 dias.



Figura III.4- Óleos das sementes de abóbora, submetidos a fotoxidação e termoxidação

III.4.2- Termoxidação em estufa

Na Tabela III.1, tem-se os resultados dos índices de acidez em função dos tempos de armazenamento acelerado, observa-se que, para todos os ensaios, não houve variações do índice de acidez ao longo do tempo. Comportamentos semelhantes foram observados em estudos sobre termoxidação do azeite de dendê, Reis (2017), óleo das sementes de quiabo, Carvalho (2011), e óleo de soja, Santos (2007). Frank et al. (2011) atribuíram este comportamento, não a uma diminuição real deste indicador, mas a participação de ácidos graxos insaturados em reações de peroxidação.

Tabela III.1-Valores médios do índice de acidez dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	1,30 ^{cB}	1,35 ^{cAB}	1,42 ^{cA}	1,35 ^{cAB}	1,33 ^{cAB}
4	4,86 ^{aAB}	4,94 ^{aA}	4,82 ^{aB}	4,88 ^{aAB}	4,91 ^{aAB}
5	2,71 ^{bB}	2,81 ^{bA}	2,75 ^{bAB}	2,80 ^{bAB}	2,73 ^{bAB}
DMS	Colunas =0,076			Linhas =0,090	

Segundo Costa (2015), o índice de peróxido sofre influência das condições de armazenamento, processamento, método de extração e teor de ácidos graxos insaturados.

Observa-se na Tabela III.2 que, durante o período de armazenamento, houve elevação deste índice para todos os óleos. O aumento do índice de peróxidos é atribuído à formação de hidroperóxidos, que são produtos primários da oxidação.

Tabela III.2-Valores médios do índice de peróxidos dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	0,33 ^{cE}	1,25 ^{cD}	3,73 ^{cC}	9,76 ^{cB}	15,48 ^{cA}
4	2,33 ^{aE}	5,04 ^{aD}	7,97 ^{aC}	12,80 ^{bB}	20,45 ^{aA}
5	1,27 ^{bE}	3,54 ^{bD}	6,75 ^{bC}	13,42 ^{cB}	18,52 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,233			Linhas =0,275	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Segundo Silva et al. (1999), é permitindo diferenciar estados de evolução oxidativa, com base na relação A232 nm/A270 nm: quanto maior o valor da extinção específica a 232 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação, pelo contrário, quanto maior for o valor de absorvência a 270 nm, maior será o teor de produtos secundários presentes.

Observa-se, na Tabela III.3 e III.4, os índices de absorvidade expressos em coeficientes de extinção ($E^{1\%}_{1cm}$), nos comprimentos de onda a 232nm e 270nm. Para o ensaio 1 e 5, a formação de dienos conjugados apresentaram uma diferença significativa a partir do 9 e 6° dia de armazenamento, respectivamente. Contudo, verifica-se que para os trienos conjugados não ocorreu diferenças significativas durante o período avaliado.

No estudo conduzido por Carvalho (2011), o óleo das sementes de quiabo sem aditivo teve uma variação de (21,0 a 28,5) no valor do coeficiente de extinção no período de 10 dias, e não apresentou absorvência típica de trienos conjugados.

Shimano (2012) relatou que a absorvidade no UV em 232 nm foi significativa em seis e oito dias de armazenamento. No entanto, a absorvidade a 270nm de óleos de soja isento de antioxidantes em estufa por 8 dias, não apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si.

Tabela III.3-Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 232nm, dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	5,31 ^{cC}	5,37 ^{cC}	5,33 ^{cC}	7,66 ^{cB}	8,02 ^{cA}
4	10,06 ^{aE}	12,36 ^{aD}	12,81 ^{aC}	13,06 ^{aB}	14,65 ^{aA}
5	6,87 ^{bD}	7,10 ^{bD}	7,68 ^{bC}	8,18 ^{bB}	12,36 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,204			Linhas = 0,240	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Tabela III.4-Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 270 nm, dos óleos das sementes de abóbora em estufa por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	1,02 ^{cB}	1,10 ^{cAB}	1,07 ^{caB}	1,16 ^{cA}	1,06 ^{cAB}
4	1,91 ^{aE}	2,08 ^{aA}	1,90 ^{aB}	1,98 ^{aAB}	1,95 ^{aB}
5	1,38 ^{bA}	1,33 ^{bA}	1,31 ^{bA}	1,35 ^{bA}	1,35 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,096			Linhas = 0,113	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

III.4.3- Fotoxidação em Câmara de luz

Na Tabela III.5 encontra-se os valores médios dos índices de acidez dos óleos das sementes de abóbora submetidos à fotoxidação por 12 dias. Pode-se observar que, durante o período de armazenamento, houve um aumento do índice de acidez para todas as amostras. Verifica-se também que os maiores índices de acidez foram encontrados para o ensaio 4, óleo extraído das sementes de abóbora secas a 70°C e 10% b.u., este aumento pode ser atribuído ao conteúdo de água presente nestas sementes, que pode ter acelerado o processo de hidrólise, promovendo uma maior alteração do índice de acidez quando comparado aos demais tratamentos utilizados.

A decomposição dos glicerídeos é acelerada pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre. Seremeta (2014) observou o

comportamento do óleo da semente de linhaça por fotoxidação e concluiu que, no período de 15 dias, houve um aumento do índice de acidez variando de (0,36 a 1,61% ácido oleico).

Botti (2014) avaliou a eficiência de embalagens PET do azeite de oliva em câmara luminosa por 6 meses, em que houve aumento significativo dos índices de acidez (0,25 a 0,52 % ácido oleico), sendo mais acentuado a partir quinto mês.

Tabela III.5-Valores médios do índice de acidez dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	1,30 ^{cE}	1,77 ^{cD}	2,25 ^{cC}	2,88 ^{cB}	3,51 ^{cA}
4	4,86 ^{aD}	5,10 ^{aD}	5,70 ^{aC}	6,03 ^{aB}	6,52 ^{aA}
5	2,71 ^{bE}	3,29 ^{bD}	3,63 ^{bC}	4,05 ^{bB}	4,75 ^{bA}
DMS	Colunas =0,025			Linhas =0,030	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

O Índice de peróxido é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura. A sua presença é indício de deterioração, que poderá ser verificada com a mudança do sabor e odor característicos dos óleos. Os resultados obtidos para este parâmetro podem ser observados na Tabela III.6.

A Resolução ANVISA nº 270, de 22 de setembro de 2005, estabelece valores limites para alguns óleos comestíveis, sendo considerado bom para o consumo, aqueles que apresentem um valor máximo de 15 meq/kg para óleos prensados a frio e não refinados, neste contexto, verifica-se que houve uma significância estatística no processo de fotodegradação, em que todos os ensaios oxidaram com o tempo, os valores de IP variaram de 0,33 a 80,26 meq/kg respectivamente, confirmando uma degradação pronunciada.

Riahi & Marzouk (2000) estudaram o efeito da luz na composição de óleos de diferentes origens, e mostraram que a ausência de luz é favorável ao armazenamento de óleos, já que os parâmetros físico-químicos indicaram uma quase estabilidade durante o período de testes.

O comportamento do índice de peróxido de óleos de soja refinados submetidos à fotoxidação por 6 dias, foi avaliado por Santos (2007), que observou aumento gradual

deste parâmetro para todos os tratamentos utilizados, no entanto, concluiu que o óleo bruto foi mais estável quando comparado aos óleos refinados.

Tabela III.6-Valores médios do índice de peróxidos dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	0,33 ^{cE}	5,82 ^{dD}	12,71 ^{cC}	36,76 ^{bB}	50,66 ^{cA}
4	2,33 ^{aE}	18,00 ^{aD}	43,23 ^{aC}	62,35 ^{aB}	80,26 ^{aA}
5	1,27 ^{bE}	6,52 ^{bD}	14,84 ^{bC}	32,18 ^{cB}	55,38 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,076			Linhas = 0,091	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Alterações nos espectros de absorção na região do UV-VIS sugerem o grau de oxidação de óleos vegetais. Observa-se, na Tabela III.7 e III.8, que do primeiro ao último dia da foto-oxidação, houve um aumento progressivo da absorbância em 232 e 270 nm à medida que os óleos tornaram-se mais degradados, ou seja, quanto maior a incidência da radiação. Segundo Seremeta (2014), ao submeter o óleo a um processo oxidativo, é observado um leve aumento na intensidade da absorção devido à geração de compostos conjugados através da abstração dos hidrogênios alílicos e dialílicos da molécula do ácido graxo insaturado.

Tolentino (2014) observou que, após 60 dias de exposição à luz, o controle e as amostras com antioxidantes no óleo de canola apresentaram absorbância menor em 232nm, em relação à absorbância do óleo de milho.

Oliveira (2003) conduziu estudo sobre a estabilidade fotooxidativa em óleos de canola e milho, e observou que, em condição ambiente por um período de 4 meses, não houve variação significativa dos índices de absorvidade. Já para o teste acelerado em câmara de luz por 7 dias, houve aumento considerável dos índices de absorvidade (dienos e trienos) nos óleos de canola e milho, segundo a autora, a composição de ácidos graxos do óleo de canola favorece a estabilidade frente a processos oxidativos.

Tabela III.7-Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 232nm, dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	5,31 ^{cD}	7,09 ^{bC}	8,68 ^{bB}	8,69 ^{bB}	11,91 ^{cA}
4	10,06 ^{aE}	13,87 ^{aD}	16,59 ^{aC}	17,75 ^{aB}	25,11 ^{aA}
5	6,87 ^{bD}	6,88 ^{bD}	7,66 ^{cC}	8,38 ^{bB}	19,80 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,365			Linhas = 0,424	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

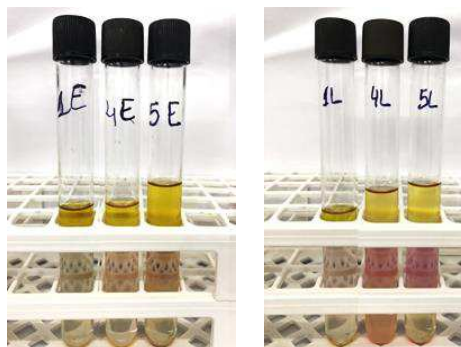
Tabela III.8-Valores médios de absorvidade ($E^{1\%}_{1cm}$) a 270 nm, dos óleos das sementes de abóbora em câmara de luz por 12 dias

Ensaio	Tempo de armazenamento (dias)				
	0	3	6	9	12
1	1,02 ^{cD}	1,66 ^{bC}	3,07 ^{aB}	3,27 ^{bB}	5,30 ^{cA}
4	1,91 ^{aE}	2,50 ^{aD}	2,90 ^{aC}	5,12 ^{aB}	10,94 ^{aA}
5	1,38 ^{bD}	1,64 ^{bD}	3,12 ^{aC}	4,97 ^{aB}	7,27 ^{bA}
DMS	Colunas = 0,220			Linhas = 0,267	

*Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

III.4.4- Teste de Kreis

Tratando-se de um teste qualitativo, em que a coloração rosada indica o grau de oxidação dos óleos, observou-se os óleos das sementes de abóbora em estufa e câmara de luz (Figura III.5), após o período de 12 dias. Verifica-se que, para todos os ensaios, houve uma menor degradação dos óleos submetidos à termoxidação em estufa, e que o ensaio 1 (óleo extraído das sementes de abóbora secas a 30°C com teor de água a 6%), mostrou-se pouco oxidado em comparação aos demais ensaios.

**Figura III.5-** Teste de Kreis - Óleos das sementes de abóbora submetidos a oxidação em estufa e câmara de luz por 12 dias

III.5 CONCLUSÃO

Para a estabilidade oxidativa dos óleos das sementes de abóbora submetidos ao armazenamento acelerado em estufa e câmara de luz, pode-se concluir que:

- Em câmara de luz, houve perda da pigmentação dos óleos das sementes de abóbora, em que ocorreu mudança da cor castanho escuro para amarelo claro, sugerindo uma degradação acentuada quando comparado aos óleos armazenados em estufa.
- Não houve alteração dos índices de acidez para todos os óleos armazenados em estufa, sugerindo que não houve a formação de ácidos carboxílicos. No entanto, o aumento do índice de peróxido e dos dienos conjugados, indicaram a continuidade do processo de degradação.
- A degradação dos óleos em câmara de luz foi mais eficiente, sendo observado que para todos os ensaios, os parâmetros acidez, peróxido, e absorvidade a 232 e 270nm aumentaram ao longo do período de armazenamento.
- Pelo teste de Kreis, que o ensaio 1, óleo extraído das sementes secas a 30°C com teor de água a 6% em base úmida, apresentou melhor estabilidade oxidativa, após 12 dias em estufa e câmara de luz.

III.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTINEȘTEAN, C.; HĂDĂRUGĂ, N.G.; HĂDĂRUGĂ, D.I. E JIANU, I. Fatty acids composition by gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS) and most important physical-chemicals parameters of tomato seed oil. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**. 18: 89-94, 2012.

BOTTI, L. C. M. Propriedades de barreira em sistemas de embalagem para azeite de oliva. 2014. 74f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CARVALHO, M. L. B., Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do óleo das sementes de quiabo (*abelmoschus esculentus* (L.) moench). 2011. 87f. **Dissertação** (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

COSTA, M. M. Caracterização físico química de azeites de dendê bruto (*Elaeis guineensis*) submetidos à termoxidação. 58 f. 2015. **Dissertação** (Mestrado em Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde – Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2015.

CURVELO, F. M.; ALMEIDA, D. T.; NUNES, I. L.; FEITOSA, S. Qualidade do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*): matéria-prima para fritura de acarajés. **Rev Inst Adolfo Lutz. São Paulo**, v. 70, n. 4, p. 641-6, 2010.

FADAVI, A.; BARZEGAR, M.; AZIZI, M.H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**. San Diego. v.19, n.6, p.676-680, 2006.

FENNEMA, Owen R. DAMODARAN, Srinivasan. PARKIN, Kirk L. **Química de Alimentos de Fennema**. Tradução: Adriano Brandelli *et al.*. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FRANK N. E. G. et al. Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. **J. Stored Prod. Postharvest Res.** v. 2, p. 52-58, 2011.

FRANKEL EN. In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. **Trends Food Sci. Technol.** 1993 4:220-225.

GUNSTONE F. The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses. Wiley-Blackwell, 2009

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.

KUKEERA, T., BANADDA, N., TUMUTEGYEREIZE, P., KIGGUNDU, N., ASUMAN, R. Extraction, quantification and characterization of oil from pumpkin seeds *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 8 (1) (2015), pp. 98-102.

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. Melhor dose e dose econômica de TBHQ nos óleos de milho e canola. 2003. 75f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, 2003.

RAVELLI, D., Estabilidade oxidativa de óleo de soja adicionado de extratos de especiarias: correlação entre parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial. 2011. 113f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, 2011.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Deterioração de lipídeos - ranço. In: OETTERER, M.; SPOTO, M.H.F. (Org.). **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006.

REIS, M. S., Avaliação da estabilidade oxidativa de azeite de dendê, submetido ao armazenamento acelerado, na presença de extrato da casca de cebola (*Allium cepa* L.). 2017. 70f. **Dissertação** (Mestrado em Química Aplicada) Universidade do Estado da Bahia. Salvador, 2017.

RIahi, J.; MARZOUK, B. Effets de la lumière sur la qualité et la stabilité de quelques huiles végétales: Note préliminaire. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v.77, n.1, p.25-30, 2000

RODRIGUES, M. L. Avaliação das características físico-químicas e dos compostos bioativos do azeite de pequi sob diferentes condições de aquecimento. 2017. 144f. **Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2017.

SANTOS, E. M. Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo de soja contendo concentrações contrastantes de ácido linolênico, durante o processamento. 2007. 92f. **Dissertação** (Mestrado em Bioquímica Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2007.

SEREMETA, D. C. H., Avaliação da potencial atividade antioxidante da quercetina no processo de fotodegradação do óleo de linhaça. 2014. 96f. **Dissertação** (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

SHIMANO, M. Y. H. Ação antioxidante de extratos de especiarias e suas misturas binárias e ternárias sobre a estabilidade oxidativa de óleo de soja. 2012. 110f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2012.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, 1999, v. 22, n. 1, p. 94-103.

SIQUEIRA, F. M. Estabilidade fotooxidativa dos óleos de soja, milho e canola. 1998. 91f. **Dissertação** (mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

TOLENTINO, M. C., KANUMFREIL, F., BERSOT, L. S., NAGATAIII, N., CARNEIRO, P. I. B ROSSO, N. D. Avaliação da estabilidade foto-oxidativa dos óleos de canola e de milho em presença de antioxidantes sintéticos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.4, p.728-733, abr, 2014.

WANG H, LIU F, YANG L, ZU Y, WANG H, QU S; ZHANG Y. Oxidative Stability of Fish Oil Supplemented with Carnosic Acid Compared with Synthetic Antioxidants during Long-Term Storage. **Food Chemistry**. 2011

ZACARI, C. Z. Estabilidade oxidativa de óleo extra-virgem de castanha do Pará com ervas aromáticas antioxidantes. 2008. 111f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, São Paulo, 2008.