



PIBIC/CNPq/UFPG-2009

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARCIAL DO ÓLEO DE SEMENTES DE NIM INDIANO (*Azadirachta indica* A. Juss), CULTIVADO NO MUNICÍPIO DE PATOS - PARAÍBA.

Danniely Alves Benício¹, Vicente Queiroga Neto², Jaiana Gomes de Sousa³

RESUMO

O Nim indiano tem múltiplas utilidades, com potencial dirigido para a solução de problemas relacionados à saúde pública, agropecuária, meio ambiente e fabricação de produtos de uso doméstico. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar os frutos e componentes quanto às dimensões físicas, a composição centesimal das amêndoas, as propriedades físico-químicas, a composição em ácidos graxos e a estabilidade térmica do óleo. O peso médio do fruto, com e sem polpa, e da amêndoa foi 1,395, 0,258 e 0,152 g, respectivamente. A amêndoa representou 10,9 e 58,9 % em relação ao peso do fruto integral e despulpado. Lipídios (56,02%) e proteínas (23,75 %) representaram os componentes majoritários da farinha integral da amêndoa. O óleo da amêndoa apresentou densidade e os índices de fração, acidez, saponificação, iodo e peróxido de 0,89, 1,461, 0,99, 168,38, 72,8 e 1,342. A análise cromatográfica revelou 37,5% de saturados (18,3% de C16:0 e 19,2% de C18:0), 44,2% de monoinsaturados (44,2% de C18:1) e 18,3 % de poliinsaturados (18,3% de C18:2). As curvas TG e DTG representaram a decomposição térmica de ácidos graxos poliinsaturados, monoinsaturados e saturados, com perdas de massa respectivas de 69,167, 14,902 e 14,150%. A curva DSC mostrou quatro picos exotérmicos (62,3, 35,5, 73,8 e 7,6 cal/g) bem evidenciados nas temperaturas de 306,75, 368,20, 417,39 e 465,61 °C.

Palavras-chave: nim, óleo, propriedades

EVALUATION OF PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AND PARTIAL CHEMICAL COMPOSITION OF THE INDIAN NIM SEED OIL (*Azadirachta indica* A. Juss) GROWN IN THE CITY OF PATOS-PARAÍBA.

ABSTRACT

The Indian Nim has multiple uses as a potential resource aimed at the solution of public health problems, agropecuary, environmental issues and fabrication of products for domestic uses. This research aims to characterize fruits and components concerning to their physical dimensions, centesimal composition of nuts, physical-chemical features, fatty acids composition and oil thermal stability. The average fruit weight, with and without pulp and nut weight was 1,395 0,258 and 0,152 grams, respectively. The nut represented 10,9 and 58,9% of the fruit weight without pulp. Lipids (56,02%) and proteins (23,75%) represented the main components of the nut powder. Nut oil presented density and fractional indices, acidity, saponification, iodine indices and peroxide of 0,89, 1,461, 0,99, 168,38, 72,8 and 1,342. The chromatographic analyses showed 37,5% of saturated fatty acids (18,3% from C16:0 and 19,2% from C18:0), 44,2% of monounsaturated fatty acids (44,2% from C18:1) and 18,3% of polyunsaturated fatty acids (18,3% from C18:2). TG and DTG curves representing to thermal decomposition of polyunsaturated, monounsaturated and saturated fatty acids with mass loss respective of 69,167, 14,902 and 14,150%. DSC curve showed four exothermic peaks (62,3, 35,5, 73,8 e 7,6 cal/g) highlighted in the temperatures 306,75, 368,20, 417,39 and 465,61°C.

Keywords: nim, oil, properties

¹ Aluna do Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas, Unidade Acadêmica de Ciências Biológicas, UFPG, Patos, PB, E-mail: dannybenicio@gmail.com

² Farmacêutico, Professor Doutor, Unidade Acadêmica de Ciências Biológicas, UFPG, Patos, PB, E-mail: vqneto@cstr.ufcg.edu.br

³ Aluna do Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas, Unidade Acadêmica de Ciências Biológicas, UFPG, Patos, PB, E-mail: jaianasousa@hotmail.com

INTRODUÇÃO

O Nim indiano (*Azadirachta indica* A. Juss) é uma planta pertencente à família Meliaceae, de origem asiática, muito resistente a condições adversas de solo e clima e de rápido crescimento, alcançando normalmente de 10 a 15 m. Apresenta folhas verde-escuras, compostas e imparipenadas, com frequências aglomeradas nos extremos dos ramos, simples e sem estípulas. As flores são de coloração branca, aromáticas, reunidas em inflorescências densas, com estames crescentes formando um tubo, pentâmeras e hermafroditas. O fruto é uma baga ovalada, com 1,5 a 2,0 cm de comprimento e, quando maduro, apresenta polpa amarelada e casca branca, dura, contendo um óleo marrom no interior de uma semente ou, raramente, em duas (RADWANSKI & WICKENS, 1981; BAUMER, 1983; NEVES & NOGUEIRA, 1996). O Nim (*Azadirachta indica* A. Juss) também pode ser encontrado com os nomes de neen, margosa, nime, lila índio, ou ainda por *Melia azadirachta* L., *Melia indica* (A. Juss.) Brandis e *Antelaea azadirachta* (L.) Adelb. (KOUL et al., 1990).

Em condições favoráveis, as árvores iniciam sua floração dois a três anos após seu plantio, atingindo produção de 2,4 a 8,0 kg por árvore. Em geral, a frutificação ocorre uma vez por ano. Contudo, dependendo do clima, principalmente da temperatura, pode realizar-se duas colheitas por ano. O rendimento dos frutos varia entre 30 e 50 kg árvore⁻¹ devido à temperatura, à umidade, ao tipo de solo e genótipo. Normalmente, 50 kg de frutos maduros têm cerca de 30 kg de sementes que produzem 6 kg de óleo e 21 kg de pasta (CNPAP, 2006).

A planta é resistente à seca, podendo se desenvolver com precipitação média anual de 400 mm, porém as condições ideais estão entre 800 e 1800 mm. Pode se desenvolver em qualquer solo, de preferência pelos profundos e bem drenados. O pH do solo ideal para seu crescimento deve variar de 6,5 e 7,5 (GRUBER, 1992).

A árvore do Nim tem múltiplas utilidades, com potencial dirigido para a solução de problemas relacionados à saúde pública, agropecuária, meio ambiente e fabricação de produtos de uso doméstico. A bioatividade e ausência de resíduos tóxicos dos constituintes químicos do Nim são, na atualidade, fatores relevantes pelo interesse e utilização dos diversos componentes da planta. Além disso, a madeira é vista por possuir grande semelhança ao mogno, que atualmente encontra-se em risco de extinção.

O Nim possui uma grande quantidade de compostos bioativos. Seus principais elementos químicos são uma mistura de 3 ou 4 compostos correlatos, que podem ser modificados em mais de 20 outros menores, porém não menos ativos. No geral, esses compostos pertencem à classe dos produtos naturais conhecidos por triterpenos, mais especificamente limonóides. Pelo menos 9 limonóides de Nim têm demonstrado habilidade em bloquear o desenvolvimento de pragas agrícolas. Dentre esses, o limonóide ou tetranortriterpenóide azadiractina é o mais estudado e mais potente. Apesar de os compostos bioativos presentes no Nim serem encontrados em toda a planta, aqueles presentes primeiramente nas sementes e folhas são os que possuem compostos mais concentrados e acessíveis, facilmente obtidos por meio de processos de extração em água e solventes orgânicos como hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas ou éteres (LEE et al., 1988; MARTINEZ, 2002)

Um grande número de novos triterpenóides com atividade biológica vem sendo isolados de extratos de sementes e folhas do Nim (MARTINEZ, 2002; SIDDIQUI et al., 2003). Também têm sido identificados produtos derivados e produtos análogos do composto azadiractina (RAMJI et al., 1998; SIDDIQUI et al., 2001). Dos nove isômeros de azadiractina descritos na literatura, azadiractina A e B representam a maior concentração de metabólitos presentes nas sementes e são consideradas importantes para a comercialização da planta como biopesticida (SIDHU et al., 2003). A azadiractina se concentra principalmente nos frutos, aumentando ao longo do desenvolvimento, sendo máxima no amadurecimento e durante o armazenamento, podendo sofrer variações de acordo com o modo de colheita, armazenamento, teores de umidade, presença de luz, temperatura e variações no pH (MARTINEZ, 2002; SCHMUTTERER, 1990).

Óleos e gorduras são considerados importantes constituintes de plantas. Em sementes oleaginosas esses componentes são estocados como reserva energética. Mais de 95% dos óleos e gorduras são constituídos de triglicerídeos. Outras substâncias e grupos de substâncias estão presentes, como mono e diglicerídeos - importantes como emulsificadores, ácidos graxos livres, tocoferóis - importante antioxidante e esteróis (FARIA et al., 2002).

As proporções dos diferentes ácidos graxos presentes nos óleos vegetais variam de acordo com as sementes oleaginosas das quais foram obtidas. Mancini Filho (1996) relatou ainda, que dentro da mesma espécie existem diferenças determinadas pelas condições climáticas e tipos de solo onde se desenvolvem.

Técnicas termoanalíticas são comumente utilizados para avaliar a estabilidade de óleos vegetais (KOWALSKI, 1991; WESOLOWSKI, 1993) e têm a vantagem de fornecer informações mais rápidas e precisas que os métodos convencionais (Souza et al., 2004). Além disso, estas técnicas requerem menor quantidade de amostras, curtos períodos de análise, e oferecem menores chances de erro. A curva Termogravimetria derivada (DTG) fornece informações detalhadas, tais como temperaturas inicial e final de um processo específico (Souza et al., 2004). A Calorimetria exploratória

diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referencial, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Informações científicas, sobre as propriedades físico-químicas, a composição e o comportamento térmico do óleo de Nim são quase inexistentes. Desta forma, tornou-se imperativo realizar o presente estudo para obter essas e outras informações. Uma avaliação da fração lipídica através do estudo de suas propriedades físico-química, incluindo a estabilidade térmica, e da composição química, em termos de composição de ácidos graxos, contribuiu para estabelecer o potencial de utilização do óleo de Nim como ingrediente funcional em produtos manufaturados diversos. Assim, além da possibilidade do surgimento de novos produtos manufaturados que trairia a possibilidade de aumentar a economia do país através de sua exploração, há a necessidade de preservar espécies vegetais, sejam elas, nativas ou não, que é de vital importância como meio de aumentar sua disponibilidade.

Os objetivos desta pesquisa foram caracterizar quanto à aparência e às dimensões físicas os frutos e as amêndoas, obter a composição centesimal da farinha integral da amêndoa e no óleo da amêndoa, a constituição em ácidos graxos e as propriedades físico-químicas, incluindo a estabilidade térmica.

MATERIAL E MÉTODOS

Local de experimentação

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios de Nutrição Animal (CSTR/UFCG), Química de Alimentos (CT/UFPB) e de Termoquímica (CCEN/UFPB).

Colheita dos frutos do Nim indiano (*Azadirachta indica* A. Juss)

Os frutos de Nim (*Azadirachta indica* A. Juss) foram coletados no Núcleo de Pesquisa do Semi-Árido (NUPEARIDO), pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), localizado no município de Patos, PB.

Beneficiamento dos frutos e das sementes

Após a colheita, os frutos passaram pelas seguintes etapas de beneficiamento: 1) separação de contaminantes e impureza; 2) lavagem em água corrente; 3) despulpagem manual dos frutos; 4) secagem dos frutos despolpados na temperatura ambiente, por 24 horas; 5) extração das amêndoas por quebra manual dos frutos; 6) secagem das amêndoas em estufas a 40°C, por 24 horas.

Após as etapas de beneficiamento foram selecionadas, ao acaso, 300 unidades do fruto para observação visual da aparência/coloração e medidas físicas, tais sejam: peso (balança analítica, 0.001 g) e dimensões - diâmetro longitudinal e transversal (paquímetro digital). Estas medidas foram ainda realizadas nestes frutos despolpados e nas amêndoas.

Obtenção de farinha das amêndoas

A farinha integral foi obtida por trituração das amêndoas em liquidificador doméstico, até condição de tamisação, em tamis de 40 mesh. O acondicionamento foi realizado em recipiente de vidro âmbar e armazenado sob temperatura de refrigeração.

Composição centesimal

A farinha integral foi avaliada quanto à umidade, cinzas, lipídios e proteínas pelos seguintes métodos respectivos descritos na AOAC. (1995): perda por dessecação em estufa a 105°C, até peso constante; resíduo por incineração em forno mufla a 550 °C, até peso constante; extração direta e contínua com n-hexano em aparelho Soxhlet e processo de digestão Kjeldahl, respectivamente. O conteúdo de carboidratos totais, incluindo fibras, foi calculado por diferença de 100,0 com a soma dos percentuais dos demais componentes da composição centesimal.

Obtenção e degomagem do óleo

O óleo foi extraído a partir da farinha integral em extrator Soxhlet usando n-hexano como solvente, até isenção completa dos lipídios da amostra. O óleo separado do hexano por meio de rotavaporador passou pelo processo de degomagem, de acordo com a metodologia proposta por Ogunsua & Badifu (1989), através das seguintes etapas: 1) adição de água destilada como agente degomante na proporção de 2%, 2) aquecimento em uma chapa elétrica a 80°C, por 20 minutos, com agitação freqüente; 3) centrifugação a

13.000 rpm por 5 minutos; 4) retirada do óleo degomado por sucção com a utilização de uma seringa; e, 5) acondicionamento em recipiente de vidro âmbar e armazenado sob temperatura de refrigeração.

Obtenção das propriedades físico-químicas do óleo

O óleo foi caracterizado por meio: (a) *densidade específica* - uso de picnômetro a 25°C, (b) *índice de refração* – uso de refratômetro Bausch e Lomb (ABBÉ-3L), (c) *índice de acidez (%) em ácido oléico (p/p)* - titulação com hidróxido de sódio 0,1 N usando fenolftaleína como indicador, (d) *índice de peróxido (mEq/Kg óleo)* - titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N usando amido como indicador, (e) *índice de iodo (método de Hübl, g I₂/100g óleo)* – titulação indireta do iodo com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N usando amido como indicador e (f) *índice de saponificação (mg KOH/g óleo)* – titulação indireta do hidróxido de potássio com solução de ácido clorídrico 0,5 N, usando fenolftaleína como indicador (SÃO PAULO, 1985).

Análise Térmica

Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria foi utilizada para avaliar o perfil da decomposição e da estabilidade térmica do óleo de Nim. A curva termogravimétrica foi obtida em uma balança termo-analítica marca Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de ar com fluxo de 20,0 ml. min⁻¹. A análise da perda de massa durante o aquecimento foi realizada por um software científico instalado no computador de controle da balança. As amostras de óleo, pesadas de 8 a 10 mg, foram submetidas a uma programação de aquecimento com taxa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura máxima de 900°C, que correspondeu a um período consecutivo de 90 min.

Termogravimetria derivada (DTG)

Esta técnica forneceu a derivada primeira da curva termogravimétrica (TG), em função do tempo ou da temperatura. A curva é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. Através da curva DTG, pode-se visualizar, avaliar e esclarecer melhor os passos da decomposição térmica através curva TG.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A curva DSC é utilizada para avaliar as transições entálpicas referentes à decomposição dos ácidos graxos do óleo. A curva DSC foi obtida em um calorímetro exploratório diferencial marca Shimadzu, modelo DCS-50, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml.min⁻¹. A análise das transições entálpicas durante o aquecimento foi realizada por um software científico instalado no computador de controle do calorímetro. As amostras do óleo, pesando de 8 a 10 mg, foram submetidas a uma programação de aquecimento com taxa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura máxima de 500°C, que correspondeu a um período consecutivo de 50 min.

Composição em ácidos graxos

Preparação dos ésteres metílicos

Aproximadamente 0,2 g de óleo foram pesados em balão e ebulidos sob refluxo por 4 min com 3,0 ml de solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 N. Em seguida, foram adicionados 7,5 ml de solução de esterificação (4,0 g cloreto de amônia, 6,0 ml ácido sulfúrico, 120 ml metanol). Após o período de 3 min a mistura foi arrefecida e transferida para um funil de separação, à qual foi adicionada a mistura composta de 12,5 ml de éter etílico e 25 ml de água destilada. Após agitações leves intercaladas a despressurização do meio, a fase aquosa foi desprezada. Seguindo-se esse procedimento, a fase etérea foi lavada por mais três vezes com a mesma mistura éter-agua destilada. As fases etéreas (orgânica) reunidas foram então filtradas em sulfato de sódio anidro para remoção da água residual para ampolas limpas e secas e evaporadas na temperatura ambiente (HARTMAN e LAGO, 1973).

Identificação dos ésteres metílicos

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada através de um cromatógrafo gasoso (HP 5890 série II), equipado com detector de ionização de chama, injetor do tipo “split/splitless”. Foram injetados 2,0 ml de ésteres metílicos, obtidos anteriormente. A separação ocorreu numa coluna capilar (HP-INNOWAX), do tipo polar, empacotada com polietilenoglicol com 30 m de comprimento, 0,25 mm de espessura, 0,25 mm de diâmetro. As outras condições foram: Temperaturas – inicial da coluna 120°C (1 min), seguido por um aumento de 8°C. min⁻¹ até 210°C, onde foi mantido por 55 min, injetor: 250°C, detector: 280°C; fluxo de hélio (gás de arraste): 1 ml.min⁻¹, gás auxiliar (hélio) fluxo de 9,3 ml.min⁻¹, fluxo de hidrogênio (gás do detector) de 16,7 ml.min⁻¹ e ar sintético com fluxo de 310 ml.min⁻¹ e pressão de 11,5 psi.

A caracterização dos ácidos graxos ocorreu por comparação do tempo de retenção e da área do pico dos desconhecidos com o tempo de retenção e área do pico de padrões de ésteres metílicos.

Análises Estatísticas

Aos parâmetros relacionados às características físicas dos frutos e amêndoas, propriedades físico-química do óleo e composição química em geral (centesimal, composição de ácidos graxos, rendimentos de extração do óleo), foi utilizada estatística descritiva com três repetições para obtenção da média e desvio padrão. As análises foram executadas usando o programa estatístico GRAPHPAD INSTANT™ V. 2.01. Os parâmetros da análise térmica foram analisados em software do próprio equipamento de análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas físicas dos frutos e seus componentes

As características físicas do fruto, com e sem polpa e, da amêndoa de Nim indiano com relação à aparência e a coloração estão representadas na figura 1. Foi observado que o fruto integral apresenta forma ovóide de coloração amarela de alta intensidade. O fruto despulpado tem uma coloração marrom claro. Já a amêndoa apresenta uma forma ovóide com ápices irregulares de cor marrom escuro.



Figura 1 - Aspectos físicos do fruto com e sem polpa e da amêndoa de Nim.

Os parâmetros que descrevem a forma física do fruto e das sementes estão representados na tabela 1. O peso médio do fruto foi de 1,395 g e os diâmetros longitudinal e transversal foram de 17,09 e 10,95 mm, respectivamente. O peso médio dos frutos despulpados foi de 0,258 g e os diâmetros longitudinal e transversal foram de 15,03 e 6,87 mm, respectivamente. O peso médio das amêndoas foi de 0,152 g e os diâmetros longitudinal e transversal de 12,75 e 4,76 mm, respectivamente.

Tabela 1-Valores médios das medidas físicas de frutos e sementes de Nim indiano.

Material	Peso medio (g)	Dimensões (mm)	
		Diâmetro longitudinal	Diâmetro transversal
Fruto integral	1,395	17,09 ± 0,785	10,95 ± 0,544
Fruto despulpado	0,258	15,03 ± 1,01	6,87 ± 0,276
Amêndoa	0,152	12,75 ± 0,698	4,76 ± 0,318

FONTE-Pesquisa própria. Médias seguidas de desvios padrões.

A relação entre a quantidade de amêndoa por fruto foi de 1:1. O peso da amêndoa representou 10,90 % do peso do fruto integral e 58,9 % do fruto despulpado. O peso do fruto despulpado representou 18,49 % do fruto integral. Esses dados são de relevância fundamental sob o aspecto econômico, especialmente no que diz respeito à produção de óleo e torta. Entre outros parâmetros avaliados, essa relação constitui informação útil aos produtores agrícolas quando do cultivo de sementes em kg.ha⁻¹.

Composição Centesimal

Os resultados da composição centesimal da farinha integral de amêndoas de Nim indiano estão representados na tabela 2. Dos componentes determinados experimentalmente, as frações lipídica e protéica constituíram os componentes majoritários, apresentando em base úmida os conteúdos 56,02 e 23,75 %,

respectivamente. O conteúdo de cinzas foi de 3,22 %.

Tabela 2 - Composição centesimal da farinha integral do Nim indiano.

Componente centesimal	Farinha Integral (%)
Umidade	5,5 ± 0,982
Cinzas	3,22 ± 0,103
Lipídios	56,02 ± 1,88
Proteínas	23,75 ± 0,24
Carboidratos	11,51

FONTE-Pesquisa própria. Médias seguidas de desvios padrões.

O teor de umidade, de 5,5%, apresenta-se superior ao resultado observado por Souza et al. (2008), de 5,04%. O teor de óleo (56,02 %) encontra-se majoritário aos resultados observados por Souza et al. (2008), de 53,55% e de Moraes et al. (2008), de 47%, obtido por prensagem das amêndoas. Em comparação com outras culturas, normalmente utilizadas na alimentação humana, a amêndoa em estudo apresenta conteúdo de lipídios superior a soja (14,2 a 25,5%) (DESHPANDE & DAMODARAN, 1990), chichá (22,5%) (OLIVEIRA et al., 2000), girassol (45,7 a 53,2 %) (RAYMOND, INQUELLO & AZANZA, 1991), amendoim (45,2%) (ABIOVE, 2002), canola (43,2 a 44,7%) (LAJOLO et al., 1991), castanha de caju (46,2%) (QUEIROGA NETO et al., 2001) e gergelim (34,8; 53,8%) (DASHAK & FALI, 1993; EGBEKUN & EHIEZE, 1997). O conteúdo de lipídios da amêndoa em estudo é ultrapassado pelos índices apresentados pela castanha-do-pará (68,6%) (RAMOS, 2002) e macadâmia (75,4%) (RIBEIRO, 2003).

O conteúdo de proteínas apresenta-se mais elevado em relação a macadâmia (9,2%) (RIBEIRO, 2003), coco maduro (7,2%) (ONYEIKE & ACHERU, 2002), gergelim (17,2 a 20,8%) (DASHAK & FALI, 1993; EGBEKUN & EHIEZE, 1997), castanha de caju (22,1%) (QUEIROGA NETO et al., 2001), castanha-do-pará (16,5%) (RAMOS, 2002), semelhança com canola (23,6%) (KHALIL, RAGAB & ABD EL-AAL, 1985) e inferior a soja (31,2 a 52,9%) (DESHPANDE & DAMODARAN, 1990), girassol (29,8 a 36,2%) e amendoim (27,6%) (ABIOVE, 2002).

Lipídios e proteínas representam os constituintes centesimais mais importantes para definir a qualidade nutricional de matérias primas de origem biológica. A amêndoa estudada apresentou elevados índices desses componentes, no entanto, seu uso em dietas nutricionalmente balanceadas para humanos não é recomendada devido à existência de metabólitos secundários bioativos.

Propriedades físico-químicas do óleo

O conhecimento das características físico-químicas de óleos e gorduras é importante, pois permite o estabelecimento da identidade para um determinado lipídeo através da análise do conjunto dos vários índices que lhe são específicos. Além disso, esse conhecimento também possibilita uma estimativa do tipo de ácidos graxos presentes (índice de saponificação) e o seu grau de insaturação (índice de iodo) (BRANCO, 1976).

O óleo extraído da farinha de amêndoas de Nim indiano após os processos de recuperação do solvente (hexano), em evaporador rotativo, e de degomagem, apresentou cor esverdeado e odor desagradável. As características físico-químicas do óleo estão representadas na tabela 3.

Tabelas 3 – Propriedades físico-químicas do óleo de Nim indiano.

Propriedades	Valores
Densidade	0,8918 ± 0,169
Índice de refração	1,461 ± 0,005
Índice de acidez (ácido oléico p/p)	0,990 ± 0,03
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	168,38 ± 3,227
Índice de peróxidos (mEqO ₂ /kg)	1,342 ± 0,161
Índice de iodo (g I ₂ /100g) (Hubl)	72,8 ± 0,14

FONTE-Pesquisa própria. Médias seguidas de desvios padrões.

A densidade, de 0,8918, é semelhante ao resultado observado por Souza et al. (2008). O índice de refração (1,461) encontra-se dentro da faixa prevista para os óleos de soja, dendê, algodão, amendoim (BRASIL, 1999). O índice de saponificação, de 168,38 mg KOH/g óleo, revela, segundo Togashi e Sgarbieri (1994), um óleo composto principalmente de ácidos graxos de cadeias alifáticas longas. O índice de acidez, como ácido oléico (0,990 ácido oléico p/p) encontra-se superior ao índice de 0,3 estabelecido para óleos que

passam por processamento e desodorização (máximo de 0,3) e inferior ao que é previsto para os óleos virgens. É o caso do azeite de oliva virgem, consumido com 1,5%. O óleo de soja bruto (degomado) tem sido disponibilizado para a indústria brasileira com acidez 0,2 - 0,5% (ABOISSA, 2003). O Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 1999) estabelece para óleos comestíveis o limite de acidez entre 0,2 a 2,0 %. Neste estudo, o óleo de Nim não passou por processamento de clarificação e desodorização, apenas pelo processo de degomagem. O índice de iodo (72,8 g I₂/100g) apresenta-se superior ao de dendê e inferior ao de outros óleos comerciais (BRASIL, 1999). O índice de peróxidos (1,342 mEqO₂/kg) ficou bem abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação, de até 10 mEqO₂ (BRASIL, 1999).

Análise dos ácidos graxos

A composição em ácidos graxos do óleo de amêndoas de Nim indiano está representada na tabela 4. Os ácidos graxos saturados representaram 37,5%, sendo representados pelo ácido palmítico (18,3%) e o esteárico (19,2%). Os ácidos graxos insaturados representaram 62,5%, sendo 44,2% de ácido oléico e 18,3% de ácido linoléico. O óleo de Nim tem uma constituição em ácidos graxos insaturados que se assemelha à do azeite de dendê. Os índices dos ácidos palmítico e esteárico encontra-se nas faixas de concentração previstas para o milho e canola, respectivamente (BRASIL, 1999).

Tabelas 4 - Composição do óleo de Nim indiano em ácidos graxos

Ácidos graxos	Número de carbonos e de duplas ligações	Porcentagem do total
Saturados		37,5
Ácido palmítico	C16:0	18,3 ± 0,26
Ácido esteárico	C18:0	19,2 ± 0,12
Monoinsaturados		44,2
Ácido oléico	C18:1	44,2 ± 0,05
Poliinsaturados		18,3
Ácido linoléico	C18:2	18,3 ± ,017

Propriedades térmicas do óleo

A curva de TG/DTG apresentada na Figura 2 representa o comportamento térmico do óleo de Nim indiano em condições dinâmicas. Observa-se pela curva TG um patamar de estabilidade térmica do óleo até a temperatura de 197,18 °C (*Tinicial*), e o processo de decomposição térmica e a carbonização seguindo a mesma curva ocorrendo em uma única etapa, finalizando-se na temperatura de 440,38 °C (*Tfinal*). Também é possível observar que não aconteceu aumento de massa da amostra como decorrência do ataques do oxigênio as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, sugerindo dessa forma, que nas condições experimentais impostas o processo de decomposição térmica não envolveu a absorção do oxigênio para promover a termo-oxidação dos ácidos graxos insaturados.

Através da curva DTG (FIGURA 2) observar-se que a decomposição térmica ocorreu em três etapas. A primeira etapa, a faixa de temperatura foi de 197,18 a 388,39 °C. A perda de massa nessa etapa, relativa ao total de massa inicial, foi de 69,167 %, sendo superior aos índices observados por Santos (2002) para os óleos de canola (58,66%), girassol (49,65%), soja (51,31%) arroz (53,19%) e azeite de oliva 53,25%. Buzás et al. (1988) e Weast (1973), citados pelo mesmo autor, reportam que a perda de massa correspondente à primeira etapa poderia ser atribuída a decomposição térmica dos ácidos graxos poliinsaturados. Esta etapa é considerada a mais importante e representa a fase inicial da degradação térmica dos triglicerídeos, principalmente os constituídos por ácidos graxos poliinsaturados. A segunda etapa aconteceu na faixa de temperatura de 388,39 a 440,36 °C. A perda de massa nessa etapa, relativa ao total de massa inicial, foi de 14,902%. A terceira e última etapa de decomposição térmica aconteceu na faixa de temperatura de 440,36 a 585,31 °C com perda de 14,150 % da massa inicial. O total de massa degradado nas três fases representa 98,21 % da massa inicial. É atribuído que as duas últimas etapas representam a decomposição de ácidos graxos monoinsaturados e saturados, respectivamente, e outras substâncias formadas durante a polimerização dos produtos de degradação dos ácidos gordos da fase inicial. Altas temperaturas catalisam a hidrólise e reações de oxidação de óleos (PEREZ-DOBARGANES & CAMINO, 1991). Os produtos destas reações reagem entre si e produzir cíclicos monômeros, dímeros e polímeros.

Segundo a Fennema (1993) e Paul & Mital (1997), a estabilidade térmica de óleo utilizados em processo de fritura depende de seus índices de acidez e peróxido. Gennaro et al. (1998) relataram que a estabilidade térmica de um óleo depende da proporção de ácidos graxos saturados e insaturados nos triglicerídeos. Ácidos graxos livres e outras substâncias tais como carotenóides, esteróis, fosfolipídeos, substâncias fenólicas e tocoferol, têm sido apontados como responsável pela estabilidade térmica pelos mesmos autores. Eles concluem que a estabilidade do azeite virgem, com baixa capacidade de sofrer auto-

oxidação, é devido principalmente a presença de recursos naturais fenólicos componentes que acompanham o óleo durante o processo de extração.

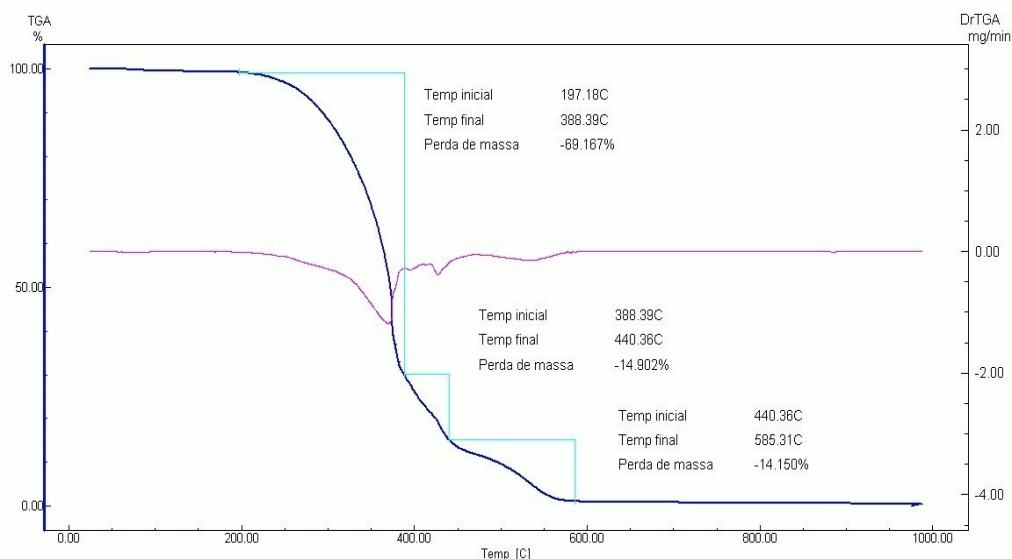


Figura 2 – Curvas TG-DTG do óleo de Nim indiano.

A curva de DSC do óleo de Nim indiano está representada na Figura 3. Quatro picos exotérmicos foram evidenciados nas temperaturas de 306,75, 368,20, 417,39 e 465,61 °C. O ΔH dessas transições foram de 62,3, 35,5, 73,8 e 7,6 cal/g, respectivamente. Transições exotérmicas são atribuídas a processo de auto-oxidação e os índices entálpicos observados, exceto a transição entálpica acontecida na temperatura de 465,61 °C (7,6 cal/g) sugerem que o óleo de Nim apresenta elevada resistência a termo-oxidação. Vários fatores influenciam a energia de ativação necessária a promoção de eventos entálpicos. Entre eles podemos destacar a presença de substâncias antioxidantes (SIMON et al., 2000) e a relação entre ácidos graxos saturados e insaturados. Kasprzycka-Guttman & Coziniak (1995) reportaram a decomposição térmica de ácidos graxos insaturados requer menos energia que os saturados.

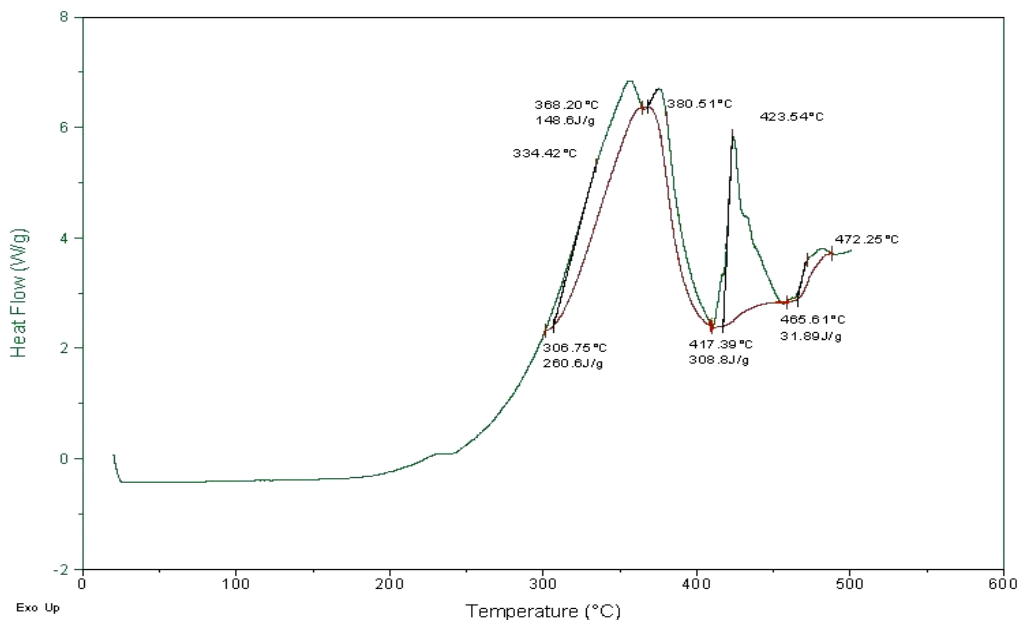


Figura 3 – Curva DSC do óleo de Nim indiano.

CONCLUSÕES

A composição centesimal caracterizou a amêndoa como uma oleaginosa típica. O óleo apresentou propriedades físico-químicas caracterizadas pela legislação e relacionadas com sua composição química em ácidos graxos, presumindo inclusive elevada resistência a processo oxidativo. Comparado a óleos comerciais, o óleo de nim apresentou menor estabilidade térmica, no entanto, elevada resistência a processo auto-oxidativo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. 15th ed., Washington D.C., 1995.
- ABIOVE – **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos**. Disponível em:< <http://www.abiove.com.br>> Acesso em: 27 de dez. 2002.
- ABOISSA - **Óleos Vegetais**. Disponível em:< <http://www.aboissa.com.br>>. Acesso em: 04 de fev. 2003.
- BAUMER, M. **Notes on trees and shrubs in arid and semi-arid regions**. Rome: FAO, 1983, 280p.
- BRANCO, C. C. C. **Estudo Bromatológico da amêndoa do tucum (*Astrocaryum vulgare* Mart.)**. 1976. 63fls. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução N o 482, de 23 setembro 1999. Diário Oficial da União, Brasília, 13 outubro de 1999. Seção 1,p.82-87.
- CNPAF – **CIRCULAR TÉCNICA ON LINE- EMBRAPA CPT – CENTRO DE PRODUÇÕES TÉCNICAS**. Disponível em:< http://www.cpt.com.br/produtos/16_0486.php> Acesso em: 17 de fev. 2006.
- DASHAK, D. A.; FALI, C. N. Chemical composition of four varieties of Nigerian benniseed (*Sesamum indicum*). **Food Chemistry**, v. 47, p. 253-255, 1993.
- DESHPANDE, S. S.; DAMODARAN, S. Food legumes: chemical and technology. **Advances in Cereal Science and Technology**, v. 10, p. 147-241, 1990.
- DOBARGANES, M. C; PEREZ-CAMINO M. C. Fatty Acids Composition: A useful tool for the determination level in heated fats. **Rev. Fr. Des. Corps Gras**, v. 35, p. 67-70, 1991.
- EGBEKUN, M. K.; EHIEZE, M. U. Proximate composition and functional properties of fullfat and defatted beniseed (*Sesamum indicum* L.) flour. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 51, n. 1, p. 35-41, 1997.
- FARIA, E. A.; LELES, I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIO FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclét. Química**, v. 27, p. 5-9, 2002.
- FENNEMA, O.R., 1993. **Lipídios**, in: Química de los alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza, pp. 221-231.
- GENNARO, L., Bocca, A.P., Modesti, D., Masella, R., Coni, E., 1998. Effect of biophenols on olive oil stability evaluated by thermogravimetric analysis. **J. of Agricultural and Food Chemistry** 46, 4465-4469.
- GRUBER, A. K. Biología y ecología del árbol de nim (*Azadirachta indica* A. Juss.). Extracción, medicion, toxicidad y potencial de crear resistencia. **Ceiba**, v.33, p.249-256, 1992.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 1217-1221, 1973.
- KALIL, M.; RAGAB, M.; HASSANIEN, F. R. Some functional properties of oilseed proteins. **Die Nahrung**, v. 29, n. 3, p. 275-282, 1985.
- KASPRZYCHA-GUTTMAN T, COZENIAK D. Specific heat of some pharmaceutical oils and fats measured by differential scanning calorimetry at 70 – 140o C. **Thermochim Acta**, v. 191, p. 41 – 45, 1991.
- KOUL, O.; ISMAN, M. B.; KETKAR, C. M. Properties and uses of neem, *Azadirachta indica*. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v.68, n.1, p.1-11, 1990.

- KOWALSKI, B. Thermal oxidative decomposition of edible oil and fats: DSC studies. **Thermochimica Acta**, v. 184, p. 49-57. 1991.
- LAJOLO, F. M.; LANFER MARQUEZ, U. M.; FILISETTI COZZI, T. M. C. C.; MCGREGOR, D. I. Chemical composition and toxic compounds in rapeseed (*Brassica napus*, L) cultivars grown in Brasil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 11, p.1933-1937, 1991.
- LEE, S.M., J.I. OLSEN, M.P. SCHWEIZER; J.A. KLOCKE. 7-Deacetyl-17 β -hydroxyazadiradione, a new limonoid insect growth inhibitor from *Azadirachta indica*. **Phytochemistry**, v. 27, n. 8, p. 2773-2775, 1988.
- MANCINI FILHO, J. Implicações nutricionais dos ácidos graxos trans. **Óleos & Grãos**. Ano VII, n. 31, p. 45-46, 1996.
- MARTÍNEZ, S.S. (Ed.). **O nim - *Azadirachta indica***: natureza, usos múltiplos, produção. Londrina: Iapar, 2002. 142p.
- MORAES, A.R.A.; MAY, A.; LOURENÇÃO, A.L.; PINHEIRO, M.Q. **Nim (*Azadirachta indica* A. Juss)**. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Nim/nim.htm>>. Acesso em: 30 de julho 2008.
- NEVES, B. P.; NOGUEIRA, J.C.M. **Cultivo e utilização do nim indiano (*Azadirachta indica* A. Juss.)** Goiana: EMBRAPA/CNPAP, 1996. 32p.
- OGUNSUA, A. O.; BADIFU, G. I. O. Stability of purified melon seed oil obtained by extraction. **Journal of Food Science**, v. 54, n. 1, p. 71-73, 1989.
- OLIVEIRA, J. T. A.; VASCONCELOS, I. M.; BEZARRA, L. C. N. M.; SILVEIRA, S. B.; MONTEIRO, A. C. O.; MOREIRA, R. A. Composition and nutritional properties of seeds from *Pachira aquatica* Aubl, *Sterculia striata* St Hil et Naud and *Terminalia catappa* Linn. **Food Chemistry**, v. 70, p. 185-191, 2000.
- ONYEIKE, E. N.; ACHERU, G. N. Chemical composition of selected Nigerian oil seeds and physicochemical properties of the oil extracts. **Food Chemistry**, v. 77, p. 431-437, 2002.
- PAUL, S., MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in dep-fat oil food frying. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, St. Louis, v.37, p. 635-662, 1997.
- QUEIROGA NETO, V.; SILVA, J. B.; NARENDA, N.; BORA, P. Functional properties of raw and heat processed cashew nut (*Anacardium occidentale* L) kernel protein isolates. **Die Nahrung**, v. 45, p. 258-262, 2001.
- RADWANSKI, S.A.; WICKENS, G.E. Vegetative fallows and potential value of the neem tree (*Azadirachta indica*) in the tropics. **Economic Botany**, v.35, n.4, p.398-414, 1981.
- RAMJI, N.; VENKATAKRISHNAN, K.; MADYASTHA, K. M. 11-epi-azadirachtin D: an epimeric azadirachtin analogue from *azadirachta indica*. **Phytochemistry**, v. 49, n. 1, p. 265-267, 1998.
- RAMOS, C. M. P. **Caracterização funcional das globulinas da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa* H.B.K)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2002. 87f
- RAYMOND, J.; INQUELLO, V.; AZANZA, J. L. The seed proteins of sunflower: comparative studies of cultivars. **Phytochemistry**, v. 30, n. 9, p. 2849-2856, 1991.
- RIBEIRO, D. **Caracterização dos lipídios e de proteínas das amêndoas de Macadâmia (*Macadamia integrifolia*, Maiden & Betche)**. 2003. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- SÃO PAULO. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, IMESP, 3ª ed., 1985. p. 533, v. 1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.
- SCHMUTTERER, H. Properties and potential of natural pesticides from the neem tree, *Azadirachta indica*. **Annu. Rev. Entomol.** 35, p. n. 18, 271-297, 1990.
- SIDDIQUI, B. S.; AFSHAN, F.; FAIZI, S. Three novel tetracyclic triterpenoids of biogenetic interest from the leaves of *Azadirachta indica*. **Tetrahedron**, v. 57, n. 10, p. 10281-10286, 2001.
- SIDDIQUI, B. S.; AFSHAN, F.; GULZAR, T.; SULTANA, R.; NAQVI, S. N.; TARIQ, R. M. Tetracyclic Triterpenoids from the Leaves of *Azadirachta indica* and Their Insecticidal Activities. **Chem. Pharm. Bull.** v. 51, n. 4, 415-417, 2003.
- SIDHU, O.P., KUMAR, V.; BEHL, H.M. Variability in Neem (*Azadirachta indica*) with Respect to Azadirachtin Content. **J. Agric. Food Chem.** v. 51, n. 4, p. 910-915, 2003.

SIMON, P.; KOLMAN, L.; NIKLOVA, I.; SCHMIDT, S. Analysis of the induction period of oxidation of edible oils by Differential Scanning Calorimetry. **J. Amer. Oil Chem. Soc.** v. 77, p. 639-642. 2000.

SOUZA D. A. et. al., Determinação da umidade, rendimento, densidade e viscosidade de óleos de nim (*Azadirachta indica* A.Juss) e de manona (*Ricinus communis* L.) visando seu emprego no tratamento de madeiras. In: V CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FERERAL DE CAMPINA GRANDE, 2008.

SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian J. Chem. Eng.** v 21, p. 265-273, 2004.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Proximate chemical characterization of the baru (*Dipteryx alata* Vog) fruit. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 14, n.1, 85-95, 1994.

WESOLOWSKI, M. Quality control of soybean oils by thermogravimetry. **Fett- Wissenschaft Technologie**, v. 95, p. 377-383, 1993.