



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**



**PROCESSAMENTO DE AMÊNDOAS DE CASTANHA DE CAJU:
SECAGEM, EXTRAÇÃO E ESTABILIDADE DO AZEITE**

Autor:

ROBERT KAREL KROSS

Orientadores:

Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Campina Grande - PB - Brasil
(Agosto de 2008)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**



PROCESSAMENTO DE AMÊNDOAS DE CASTANHA DE CAJU: SECAGEM, EXTRAÇÃO E ESTABILIDADE DO AZEITE

ROBERT KAREL KROSS

Tese apresentada ao programa de
Doutorado em Engenharia de
Processos da Universidade Federal de
Campina Grande, em cumprimento às
exigências para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadores:

Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS

Campina Grande -PB - Brasil
(Agosto de 2008)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

K938p

Kross, Robert Karel.

Processamento de amêndoas de castanha de caju: secagem, extração e estabilidade do azeite / Robert Karel Kross. — Campina Grande, 2008. 99 f. : il. col.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)- Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

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

1. Azeite de Castanha de Caju. 2. Ácidos Graxos. 3. Armazenamento. I. Título.

CDU - 631.563.9(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA



PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

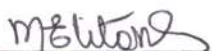
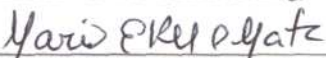
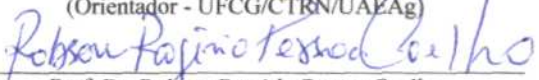
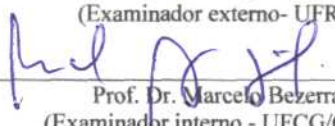

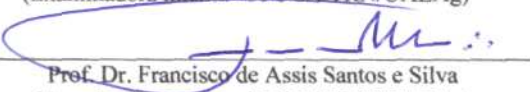
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE DE DOUTORADO DE

ROBERT KAREL KROSS

PROCESSAMENTO DE AMÊNDOAS DE CASTANHA DE CAJU:
SECAGEM, EXTRAÇÃO E ESTABILIDADE DO AZEITE

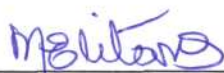
BANCA EXAMINADORA

PARECER

| | |
|---|-------------------|
|  _____ Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte (Orientadora - UFCG/CTRN/UAEAg) | <u>APROVADO</u> |
|  _____ Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata (Orientador - UFCG/CTRN/UAEAg) | <u>A PROVA DO</u> |
|  _____ Prof. Dr. Robson Rogério Pessoa Coelho (Examinador externo- UFRN/EAJ) | <u>APROVADO</u> |
|  _____ Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo (Examinador interno - UFCG/CCT/DEM) | <u>APROVADO</u> |
|  _____ Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes (Examinadora interna- UFCG/CTRN/UAEAg) | <u>APROVADO</u> |
|  _____ Prof. Dr. Francisco de Assis Santos e Silva (Examinador externo- UFCG/CTRN/UAEAg) | <u>APROVADO</u> |

Campina Grande - PB - Brasil
(Agosto de 2008)

Este exemplar corresponde a versao final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Robert Karel Kross e aprovada pela banca examinadora em 18 de agosto de 2008.



Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte (Orientadora)

UFCG/CTRN/UAEAg

DEDICATÓRIA

A DEUS

Aos meus pais (in memorium), Eugene e Christina

Dedico este Trabalho

AGRADECIMENTOS

Às minhas queridas irmãs Angela, Silvia e Christina, sempre me apoiando e confiando em tudo que faço. You guys are really very special for me.....!!!

Ao Ministério de Educação do Suriname, que me apoiou com o financiamento parcial durante o curso.

À Embaixada da República do Suriname, a Embaixadora Demon e as diplomatas Claudia e Wendy que sempre se disponibilizavam para auxiliar.

Aos meus amigos Marjolein, Pearl, Brian, Frederik, Micheal mesmo distantes, sempre dando aquela força imensa.

A meus orientadores, Dra. Maria Elita M. Duarte e Dr. Mario E. R. M. Cavalcanti Mata pela paciência e orientação durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica com o auxílio nas extrações até nos finais de semana.

Aos funcionários da EMBRAPA Algodão, Paulo de Tarso Firmino e Ayicê Chaves Silva com a colaboração nos experimentos realizados no Laboratório de Tecnologia de Alimentos.

Ao Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa e Dr. José Roberto Zamian do Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis da UFPA, que colaboraram para realizar as análises cromatográficas e químicas.

Ao Dr. Francisco de Assis Santos e Silva que ajudou nas interpretações das análises estatísticas.

Ao Clovis Gouveia da Silva que disponibilizou as facilidades do Laboratório da UFPB para efetuar experimentos com a prensa hidráulica.

Aos membros da Banca Examinadora, Dr. Robson Coelho, Dr. Marcelo Grilo, Dra. Josivanda Gomes e Dr. Francisco de Assis Santos Silva, pelas valiosas sugestões e atenção,

Aos colegas do curso e os funcionários do Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas.

Thank you very much!!

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| SUMÁRIO | iii |
| LISTA DE FIGURAS | vi |
| LISTA DE TABELAS | viii |
| Resumo | x |
| Abstract | xi |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Objetivos..... | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1. Características gerais da cultura | 4 |
| 2.2. Castanha de caju..... | 4 |
| 2.2.1. Amêndoa de castanha de caju..... | 7 |
| 2.2.2. Processamento para obtenção da amêndoa de castanha de caju | 8 |
| 2.2.3. Classificação da amêndoa..... | 10 |
| 2.3. Secagem | 11 |
| 2.3.1. Cinética da secagem convencional..... | 11 |
| 2.3.2. Secagem em camada fina..... | 13 |
| 2.3.3. Modelos matemáticos | 14 |
| 2.3.3.1. Coeficiente de difusão..... | 17 |
| 2.3.4. Equações semi-teóricas empíricas de secagem em camada fina..... | 18 |
| 2.4. Extração de óleo vegetal..... | 20 |
| 2.4.1. Extração por solvente..... | 20 |
| 2.4.2. Extração por prensagem..... | 21 |
| 2.5. Azeites/Óleos vegetais..... | 23 |
| 2.5.1. Óleos vegetais..... | 23 |
| 2.5.1.1. Ácidos graxos essenciais..... | 26 |
| 2.5.2. Caracterização de óleos e azeites..... | 26 |
| 2.5.2.1. Índice de acidez..... | 26 |
| 2.5.2.2. Índice de saponificação..... | 27 |
| 2.5.2.3. Índice de peróxido | 27 |
| 2.5.2.4. Índice de refração..... | 28 |
| 2.5.2.5. Composição em ácidos graxos..... | 28 |
| 2.5.2.6. Massa específica..... | 29 |
| 2.5.3. Estabilidade de óleos vegetais..... | 30 |
| 2.5.4. Embalagens..... | 32 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 35 |
| 3.1. Seleção e caracterização..... | 37 |
| 3.1.1. Proteínas..... | 37 |
| 3.1.2. Lipídios (extrato etéreo) | 37 |
| 3.1.3. Cinzas..... | 37 |
| 3.1.4. Umidade (teor de água) | 38 |
| 3.2. Secagem | 38 |
| 3.3. Extração..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4. Caracterização do óleo de amêndoa de castanha de caju..... | 41 |
| 3.4.1. Determinação dos índices | 41 |
| 3.4.2. Caracterização química – qualidade do óleo | 41 |
| 3.4.3. Caracterização física | 43 |
| 3.5. Armazenamento | 44 |
| 3.6. Tratamento estatístico..... | 44 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 4.1. Cinética de secagem..... | 46 |
| 4.1.1. Modelos empíricos | 46 |
| 4.1.2. Modelo matemático..... | 56 |
| 4.1.3. Modelos empíricos versus modelo matemático..... | 63 |
| 4.2. Caracterização físico-química e química do óleo da amêndoa da castanha de caju..... | 64 |
| 4.2.1. Determinação dos índices físico-químicos e químicas..... | 64 |
| 4.2.2. Composição dos ácidos graxos..... | 76 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 83 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 85 |
| ANEXOS..... | 97 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Pseudofruto e fruto verdadeiro do cajueiro..... | 4 |
| Figura 2 – Derivados da castanha de caju e produtos do processamento..... | 6 |
| Figura 3– Classificação de amêndoas de castanha de caju conforme o FAO (2007), CACEX e o Ministério da Agricultura do Brasil..... | 10 |
| Figura 4 – Curva típica de um processo de secagem de um produto agrícola pelo sistema convectivo..... | 12 |
| Figura 5 – Estrutura molecular de ácidos graxos..... | 23 |
| Figura 6 – Fluxograma de processamento de amêndoas de castanha de caju para obtenção, caracterização e armazenagem de azeite..... | 36 |
| Figura 7 – Prensa hidráulica de 30 toneladas..... | 40 |
| Figura 8 – Cromatógrafo VARIAN CP 3800..... | 42 |
| Figura 9 – Painel de Controle onde se fornece as especificações da análise e a rampa de aquecimento..... | 43 |
| Figura 10 – Embalagem das amostras do óleo de amêndoa de castanha de caju..... | 44 |
| Figura 11 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Wangh & Singh..... | 47 |
| Figura 12 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Thompson..... | 47 |
| Figura 13 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Page..... | 49 |
| Figura 14 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Lewis..... | 50 |
| Figura 15 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Henderson & Pabis..... | 50 |
| Figura 16 – Dados experimentais ajustados ao Modelo de Dois Termos..... | 51 |
| Figura 17 – Valores dos constantes de secagem dos Modelos de Page, Henderson & Pabis, Lewis, Dois Termos em função da Temperatura..... | 51 |
| Figura 18 – Representação da Equação do Tipo Arrhenius para a constante de secagem k dos Modelos de Henderson & Pabis, Lewis e Page para a secagem de amêndoa de castanha de caju em camada delgada nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C..... | 52 |
| Figura 19 – Perda de Massa em função do tempo a uma secagem de 50 °C..... | 53 |
| Figura 20 – Perda de Massa em função do tempo a uma secagem de 60 °C..... | 53 |
| Figura 21 – Perda de Massa em função do tempo a uma secagem de 70 °C..... | 53 |
| Figura 22 – Perda de Massa em função do tempo a uma secagem de 80 °C..... | 53 |
| Figura 23 – Representação gráfica da comparação das equações do Modelo de Page com n fixo e n como parâmetro para descrever o processo de | |

| | |
|--|----|
| secagem a 50 °C..... | 54 |
| Figura 24 – Dados experimentais (umidade adimensional) de secagem a 50 °C ajustados pela equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick, utilizando ate 5 termos da série..... | 56 |
| Figura 25 – Dados experimentais (umidade adimensional) de secagem a 60 °C ajustados pela equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick, utilizando ate 4 termos da série..... | 56 |
| Figura 26 – Dados experimentais (umidade adimensional) de secagem a 70 °C ajustados pela equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick, utilizando ate 5 termos da série..... | 57 |
| Figura 27 – Dados experimentais (umidade adimensional) de secagem a 80 °C ajustados pela equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick, utilizando ate 5 termos da série..... | 58 |
| Figura 28 – Dados experimentais (umidade adimensional) de secagem a 50, 60, 70 e 80°C ajustados pela equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick..... | 58 |
| Figura 29 – Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva, D_{ef} , durante a secagem de amêndoa de castanha de caju em camada delgada..... | 61 |
| Figura 30 – Representação gráfica da interação entre os fatores secagem e armazenagem para os índices de acidez..... | 68 |
| Figura 31 – Representação gráfica da interação entre os fatores embalagem e armazenagem para os índices de acidez..... | 69 |
| Figura 32 – Índice de acidez no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 69 |
| Figura 33 – Gráfico de Contorno do índice de acidez no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 69 |
| Figura 34 – Representação gráfica da interação entre os fatores secagem e armazenagem para os índices de peróxido..... | 71 |
| Figura 35 – Representação gráfica da interação entre os fatores embalagem e armazenagem para os índices de peróxido..... | 72 |
| Figura 36 – Índice de peróxido no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 72 |
| Figura 37 – Gráfico de Contorno do índice de peróxido no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 72 |
| Figura 38 – Valores da Massa especifica do óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do período de armazenagem..... | 75 |
| Figura 39 – Teor de acido linoléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 40 – Gráfico de Contorno do teor de ácido linoléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 78 |
| Figura 41 – Teor de ácido linolênico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 79 |
| Figura 42 – Gráfico de Contorno do teor de ácido linolênico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 79 |
| Figura 43 – Teor de ácido oléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 80 |
| Figura 44 – Gráfico de Contorno do teor de ácido oléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem..... | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-------|
| Tabela 1 – Características físicas da castanha de caju | 5 |
| Tabela 2 – Composição química da amêndoa da castanha de caju <i>in natura</i> | 7 |
| Tabela 3 – Modelos empíricos e semi-teóricos para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas | 19 |
| Tabela 4 – Índice de saponificação de óleos e gorduras comestíveis | 27 |
| Tabela 5 – Determinações dos índices pelos métodos oficiais e as recomendações da American Oil Chemists' Society – AOCS 2006 | 41 |
| Tabela 6 – Condições das análises cromatográficas | 43 |
| Tabela 7 – Caracterização físico-química da amêndoa de castanha de caju | 45 |
| Tabela 8 – Resultados da caracterização físico-química da amêndoa de castanha de caju | 45 |
| Tabela 9 – Caracterização físico-química da torta (co-produto da prensagem) de castanha de caju | 45 |
| Tabela 10 – Parâmetros estimados dos Modelos de Page, Henderson & Pabis, Lewis, Dois Termos na secagem às temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C | 48 |
| Tabela 11 – Valores da difusividade efetiva, D_{ef} , estimados pelo ajuste dos dados experimentais à equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick a 50, 60, 70 e 80 °C, utilizando vários termos da série | 59 |
| Tabela 12 – Valores da difusividade efetiva, D_{ef} , estimados pela solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera | 60 |
| Tabela 13 – Valores das constantes de secagem dos modelos de Page, de Henderson & Pabis, de Lewis e dos coeficientes de difusão da Lei de Fick | 63 |
| Tabela 14 – Caracterização do óleo da amêndoa de castanha de caju sem a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias | 64-65 |
| Tabela 15 – Caracterização do óleo da amêndoa de castanha de caju com a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias | 66 |
| Tabela 16 – Quadro de análise de variância do índice de acidez do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem | 67 |
| Tabela 17 – Quadro de análise de variância do índice de peróxido do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem | 70 |
| Tabela 18 – Quadro de análise de variância do índice de saponificação do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem | 74 |
| Tabela 19 – Quadro de análise de variância do índice de matéria insaponificável do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem | 74 |
| Tabela 20 – Quadro de análise de variância do massa específica do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem | 75 |
| Tabela 21 – Caracterização dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de castanha de caju sem a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias | 76 |

| | |
|---|----|
| Tabela 22 – Caracterização dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de castanha de caju com a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias | 77 |
| Tabela 23 – Resultados da interação dos fatores secagem versus armazenagem para os índices de acidez | 98 |
| Tabela 24 – Resultados da interação dos fatores embalagem versus armazenagem para os índices de acidez | 98 |
| Tabela 25 – Resultados da interação dos fatores secagem versus armazenagem para os índices de peróxido | 99 |
| Tabela 26 – Resultados da interação dos fatores embalagem versus armazenagem para os índices de peróxido | 99 |

RESUMO

O alto índice de quebra de amêndoas no beneficiamento da castanha de caju resulta numa desvalorização significativa do valor comercial no mercado internacional. Porém este material rejeitado ainda mantém preservado o seu valor nutritivo, principalmente na fração lipídica, fato este que motivou o estudo do aproveitamento destas amêndoas quebradas por meio do processamento, de forma a se agregar valor a este material além de contribuir no contexto social, pois uma vez aprovada a sua viabilidade, o benefício se refletirá desde a cadeia produtiva da castanha até programas de agricultura familiar. Deste modo, esta pesquisa teve como objetivo principal explorar a fração lipídica da amêndoa, extraíndo-se o azeite por prensagem mecânica e estudar a estabilidade oxidativa com ênfase na sua identidade e qualidade. Analisou-se se um pré-tratamento térmico (secagem numa estufa às temperaturas de 50 e 70 °C) das amêndoas e o efeito que a presença da luz causaria às características físico-químicas e nutricionais do azeite, durante um período de armazenagem de 120 dias à temperatura ambiente. Na secagem das amêndoas estudou-se a cinética de secagem, ajustando-se os modelos empíricos, semi-teóricos e o modelo matemático fundamentado na Lei de Fick aos dados experimentais, objetivando o melhor ajuste para descrever o fenômeno físico e estimar a energia de ativação envolvida na faixa de temperatura entre 50 e 80°C. Toda a caracterização do azeite foi de acordo com os métodos oficiais e recomendações técnicas da AOCS. A composição dos ácidos graxos do azeite foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando-se o método oficial de AOCS. Na parte do tratamento estatístico, o delineamento experimental utilizado foi inteiramente ao acaso com o esquema fatorial 3 x 2 x 5 e 2 repetições, considerando os fatores: 1) secagem com 3 níveis – sem secagem, secagem a 50 °C e secagem a 70 °C; 2) embalagem com 2 níveis – sem efeito da luz, com efeito da luz; 3) armazenagem com 5 níveis – t = 0, t = 30, t = 60, t = 90 e t = 120 dias. Foi utilizado o software Assitat 7.5 beta para realizar a análise estatística. Concluiu-se com esta pesquisa que dos modelos empíricos, o de Wang & Singh teve um melhor ajuste; dos modelos semi-teóricos, o de Page foi que melhor representou o fenômeno físico. Da solução analítica da 2ª Lei de Fick, obteve-se os coeficientes de difusão variando entre 2788 e $4,2894 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. A energia de ativação para o processo de secagem de amêndoas de castanha de caju foi de 40,42 kJ/mol para a faixa de temperatura entre 50 e 80 °C. Com relação à parte do azeite pode se concluir que o tratamento prévio de secagem (T = 50 e 70 °C) das amêndoas não influenciou nas características físico-químicas do azeite.

Palavras-chave: azeite de castanha de caju, ácidos graxos, armazenamento

ABSTRACT

During the cashew nut processing the high percentage of pieces, as being classified, results in a significant lower market price especially on the international market. Nevertheless this rejected part still has its nutrition value preserved, namely in the lipid fraction, reason why the main objective of this work was to use this fraction of pieces for further processing into high value-added final products. In this way its benefits will be reflected in the total supply chain. The challenge of this research was to extract the oil contained in the cashew nut kernels by means of mechanical extraction techniques and study the oxidative stability related to the identity and quality of the extracted oil. Before the oil extraction a thermal pretreatment (drying in a conventional dryer at 50 e 70 °C) of the kernels was analyzed and the effect of exposure to light on the physico-chemical and nutritional properties of the oil, while stored for 120 days at room temperature. Drying kinetics of the kernels were studied by fitting the empirical, semi-empirical and analytical solution of the Fick's Law to the experimental data aiming to achieve the best fit describing the physical phenomena in the range of 50 and 80 °C. All the analyses were realized by recommended procedures of the AOCS, including the fatty acid determination by Gas Chromatography. The experimental design was totally randomized, with a factorial 3x2x5 e 2 repetitions, considering 1) drying at 3 levels – without drying, drying at 50 °C and at 70 °C; packaging with 2 levels without the exposure to light, with exposure to light; 3) storage with 5 levels - t = 0, t = 30, t = 60, t = 90 and t = 120 days. Hereby the Statistical Software Assistat 7.5 beta was used for the statistical calculations. At this work it was concluded the empirical models of Wang & Singh presented the best fitting; the semi-empirical model of Page represented the best physical phenomena. Diffusion coefficients estimated by the 2nd Law of Fick varied from 2788 to 4,2894 x10⁻¹³ m²/s. Within the range of 50 and 80 °C, the Activation energy for the cashew kernels was 40,42 kJ/mol. Finally it can be concluded that the physico-chemical properties of the cashew kernel oil were not affected by the thermal pretreatment (T = 50 and 70 °C)

Key-words: cashew kernel oil, fatty acids, storage

1. INTRODUÇÃO

A cultura do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) encontra-se mais disseminada entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, em várias partes do mundo, sendo que as melhores condições de cultivo são encontradas nas costas leste e oeste da Índia e nas regiões litorâneas de Moçambique e na América do Sul no Nordeste brasileiro (PAULA PESSOA et al., 2003).

O Brasil ocupa a posição de terceiro maior produtor mundial de castanha, onde a cultura do cajueiro é desenvolvida com maior intensidade nos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte (PAULA PESSOA et al., 2003). O primeiro produtor mundial de castanha é a Índia.

A industrialização do caju visa, basicamente, ao aproveitamento da amêndoa da castanha e, em menor escala, a extração do líquido da casca da castanha (LCC), existindo ainda, grande possibilidade de aproveitamento do pedúnculo. Da castanha, pode-se obter grande quantidade de produtos e subprodutos como a amêndoa, tintas, vernizes, isolantes, colas fenólicas, inseticidas dentre outros (HOLANDA, 1988; PAULA PESSOA et al., 2003).

Os processos de beneficiamento da castanha para a extração da amêndoa são complexos, sendo consideradas três modalidades: manual, mecanizado e semi-mecanizado (LOPES NETO, 1981; HOLANDA, 1988, TELLES, 1988 e PAULA PESSOA et al., 2003). Em qualquer caso, a intenção é a obtenção da maior quantidade possível de amêndoas inteiras, uma vez que o valor comercial está diretamente relacionado com a sua integridade física, associada também a outros parâmetros como tamanho e cor, de acordo com o sistema de classificação para amêndoas processadas estabelecido pela FAO (2005), pela CACEX (2003) e o Ministério da Agricultura do Brasil. O índice de amêndoas inteiras no sistema mecanizado é de 65 a 70% para máquinas bem reguladas, enquanto que no sistema manual este índice está em torno de 80% (LEITE, 1994).

A produção de amêndoas inteiras destina-se tradicionalmente à exportação. As amêndoas fragmentadas, de preço bastante inferior, são vendidas principalmente no mercado interno, mas também no exterior, especialmente os pedaços maiores, que são

vendidos para as indústrias fabricantes de sorvetes, bolos e chocolates. Desta forma, estabelece-se uma escala de valor comercial, com grande amplitude de valores, compreendida entre inteiras e pedaços, grânulos, xerém e farinha.

Mesmo sendo de baixo valor comercial, o material quebrado (pedaços e bandas) não perde suas características primordiais (nutricionais e organolépticas), apresentando importante valor nutritivo, calórico e sensorial. Esse “rejeito” da agroindústria pode ser usado para a fabricação de outros produtos, porque se permite ter um custo de produção reduzido sem diminuir, contudo, as características de alta qualidade do produto final.

Como as amêndoas quebradas não alcançam elevado preço no mercado, deve-se procurar alternativas tecnológicas adequadas para elaboração de novos produtos. PEIXOTO (2003) aproveitou pedaços de amêndoas para elaborar um creme de amêndoa de castanha, que se assemelha ao creme de amendoim tostado, já comercializado no Brasil.

Em função da composição química da fração lipídica da amêndoa da castanha de caju, que apresenta altos teores de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente os ácidos oléico e linoléico (ácido graxo essencial), além de elevados teores de cálcio, ferro e fósforo, a extração do óleo contido nas amêndoas quebradas também seria uma forma de se agregar um valor comercial, uma vez que o rendimento deste óleo está na faixa de 45%; e ainda o co-produto, a torta, podendo ser aproveitado como matéria prima para produção de ração animal ou farinha da castanha.

1.1 Objetivos

Considerando os fatos comentados anteriormente, este trabalho teve como objetivo extrair o azeite das amêndoas quebradas provenientes da castanha de caju, cuja finalidade é desenvolver um novo produto de valor agregado.

1.1.1. Objetivos Específicos

- a) estudar a cinética de secagem das amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C;
- b) extrair o azeite da amêndoa a castanha de caju com 3 níveis de tratamentos de secagem: amêndoas cozidas (sem secagem), amêndoas submetidas à secagem na temperatura de 50°C e amêndoas submetidas à secagem na temperatura de 70°C;
- c) realizar as características físico-químicas e nutricionais do azeite gerado de cada nível de tosta da amêndoa;
- d) estudar a estabilidade do azeite da amêndoa da castanha de caju durante 120 dias de armazenamento a temperatura ambiente, verificando o efeito da presença de luz e a ausência de luz.

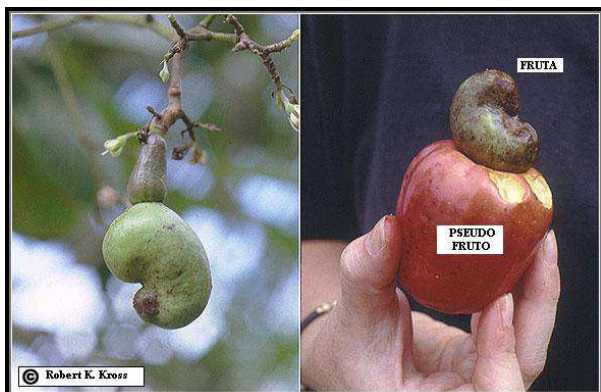
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Características gerais da cultura

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) pertence à família *Anacardiaceae*, a qual inclui árvores e arbustos tropicais e subtropicais (PAULA PESSOA et al., 2003).

Na natureza existem dois tipos de cajueiro bem definidos, em relação ao porte, denominados comum

e anão. O cajueiro comum, que é o mais difundido, possui porte mais elevado, com altura que varia de 8 a 15 m e envergadura da copa que chega a atingir 20 m. A capacidade produtiva individual do cajueiro comum é muito variável, com plantas que produzem menos de 1 kg até cerca de 180 kg de castanha por safra. Apresenta grande variabilidade no peso do fruto, que vai de 3 a 33 g, com peso do pedúnculo variando de 20 a 500 g. (BARROS et al., 1993)



O fruto verdadeiro é a castanha (Figura 1), Segundo CASIMIRO et al. (1995) essa cultura é uma das mais expressivas na economia do estado do Ceará, que a explora na forma de sucos, doces, refrigerantes e amêndoas.

Figura 1- Pseudofruto e fruto verdadeiro do cajueiro. Fonte: Foto do autor

2.2. Castanha de caju

A castanha é um aquênio reniforme, de 3 a 5 cm de comprimento por 2,5-3,5 cm de largura, apresentando coloração castanho-escuro lustrosa, coriáceo, liso, com mesocarpo espesso, alveolado, cheio de um líquido viscoso, acre e cáustico, denominado LCC (líquido da casca da castanha). No interior da castanha encontra-se a amêndoa, de formato rinóide (formato de rim), protegida por uma fina membrana (película) avermelhada, composta de dois cotilédones brancos, carnosos e oleosos, de alto valor nutritivo, que pode ser também, consumida tostada e salgada, ou no preparo de bolos, doces, confeitos, farinhas e

incorporadas em sobremesas diversas (FIGUEIREDO et al., 2002). O que se chama de caju é o pedúnculo hipertrofiado, o suporte da verdadeira fruta. Esse pseudofruto apresenta uma grande variação de tamanho (3-20 cm de comprimento), peso (15-200 g), formato (periforme, cilíndrico, fusiforme, alongado ou ficóide) e cor (amarelo-canário até o vermelho vinho). Em todos os casos é uma fonte de grande valor nutritivo, rico em vitaminas (os níveis de vitamina C são, em média, cinco vezes maiores que os encontrados na laranja) e sais minerais (especialmente ferro, cálcio e fósforo).

Na Tabela 1, estão apresentadas as principais características físicas da castanha de caju:

Tabela 1 – Massa de partes que compõem a castanha de caju

| Determinação | Peso Médio | Variação |
|--------------|------------|----------------|
| Castanha | 8,15 g | 3,42 a 13,61 g |
| Casca | 5,71 g | 2,71 a 10,69 g |
| Amêndoa | 2,44 g | 0,69 a 3,21 g |

Fonte: PAULA PESSOA et al. (2003)

A amêndoa da castanha do caju tem um teor de proteína muito alto, (em média 25%) e apesar de muito gorduroso é considerado muito saudável, já que suas gorduras são compostas de ácidos graxos. Predominantemente monoinsaturados, como o ácido oléico, que contribui na redução do teor de colesterol. Na sua composição também se encontram 9 dos 10 aminoácidos essenciais.

A industrialização do caju – considerando-se a fruta como um todo, o pedúnculo e a castanha – pode ser dividida em, pelo menos, dois grandes ramos (Figura 2):

- A indústria de transformação do pedúnculo nos segmentos de bebidas, doces, condimentos, farinhas e ração, entre outros produtos para alimentação humana e animal;
- No beneficiamento da castanha de caju, o aproveitamento industrial ainda se limita muito à produção da amêndoa inteira e salgada, ou a amêndoa partida, como insumo nos segmentos de confeitaria e panificação. Seus subprodutos

também podem agregar valores significativos à indústria, especialmente o líquido da casca da castanha de caju (LCC), a casca e a película.

Dentre esses subprodutos, o LCC é o que mais se destaca pelos diversos usos que pode proporcionar. Rico em fenol (10% cardol e 90% ácido anacárdico), a substância serve como base para o fabrico de pós de fricção e resinas.

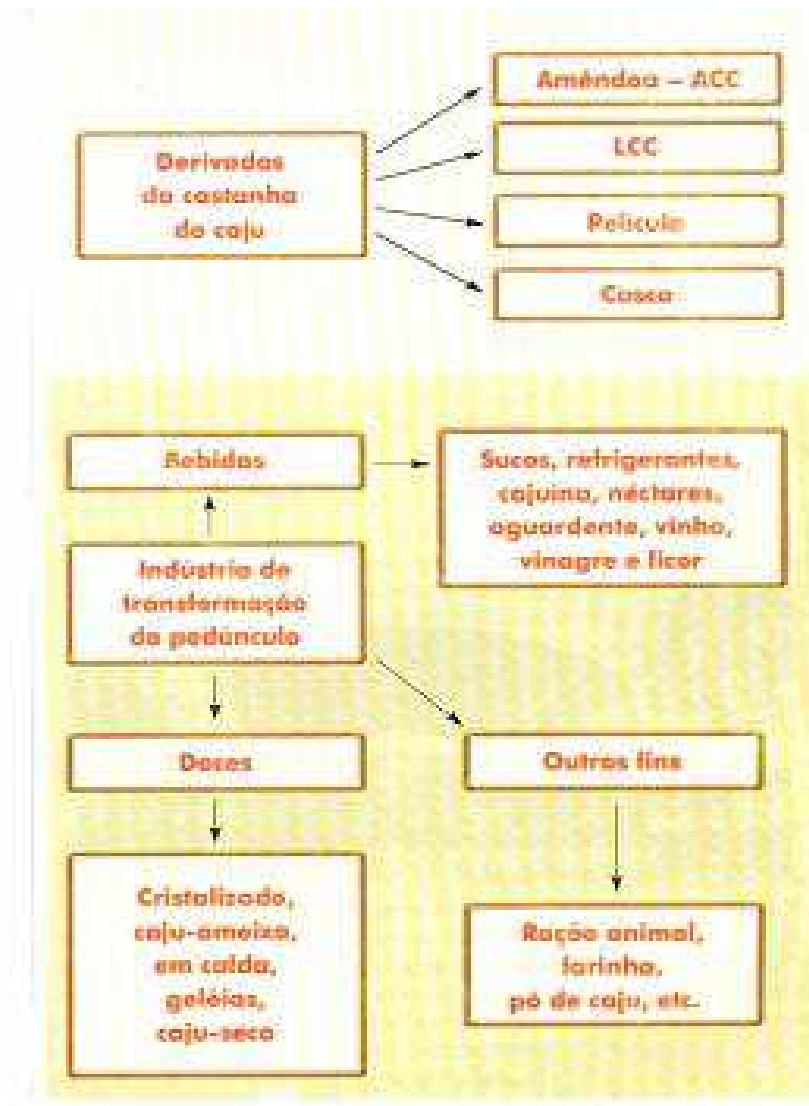


Figura 2 – Derivados da castanha de caju e produtos do processamento. Fonte: PAULA PESSOA

Outro subproduto, a película – a parte que separa a amêndoa da casca – é rica em tanino, substância adstringente utilizada nas caldeiras das próprias indústrias de beneficiamento da castanha, como biomassa.

Conforme o relatório da FAO (2005) também pode ser extraído o óleo das amêndoas do caju, sendo que até agora há poucas publicações com relação a sua extração. Este óleo, entretanto, pode ser extraído simplesmente por prensagem. Este óleo possui a seguinte composição; ácido palmítico 1,0-17,3%; ácido esteárico 1,5-11,2%; ácido oléico 68,2-80,4% e ácido linoléico 0-21,7%

2.2.1. Amêndoa de castanha de caju

O produto de maior expressão econômica do cajueiro é a amêndoa, que é a parte comestível da castanha.

A composição química da amêndoa está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química da amêndoa da castanha de caju *in natura*

| Determinação | Valor |
|-------------------------------|---------------|
| Umidade (%) | 2,0 – 9,0 |
| Proteína bruta (N x 6,25) (%) | 20,0 – 21,0 |
| Sais minerais (%) | 1,7 – 3,1 |
| Fibra bruta (%) | 1,2 |
| Extrato etéreo (%) | 45,0 – 47,0 |
| Carboidratos totais (%) | 22,0 – 27,2 |
| Cálcio (mg/100g) | 165,0 – 550,0 |
| Fósforo (mg/100g) | 450,0 – 490,0 |
| Ferro (mg/100 g) | 1,8 – 5,0 |
| Tiamina (µg/100 g) | 140,0 |
| Riboflavina (µg/100 g) | 150,0 |
| Ácido nicotínico (µg/100 g) | 2200,0 |

Fonte: PEIXOTO (2003)

A castanha de caju difere das outras nozes por ter uma casca resistente e conter um líquido fenólico e cáustico (LCC). Da transformação industrial da castanha de caju resultam como produtos principais a amêndoa e o líquido da casca, e como produtos secundários a película e a casca residual. Somente os produtos primários têm valor econômico no mercado internacional, sendo que a amêndoa apresenta uma cotação bem mais alta. A película pelo seu valor alimentar pode ser usada na preparação de rações animais, podendo também servir de matéria-prima na extração de pigmentos utilizados na fabricação de tintas (PEIXOTO, 2003).

2.2.2. Processamento para obtenção da amêndoa de castanha de caju

A extração da amêndoa é uma operação complexa, pois a casca, em razão de sua estrutura, é resistente ao corte e a ruptura. Além disso, o LCC pode se incorporar e inutilizar a amêndoa para o consumo (HOLANDA, 1988; TELLES, 1988; FIGUEIREDO et al., 2002 e PAULA PESSOA et al., 2003).

De acordo com PAULA PESSOA et al. (2003) o processamento da castanha de caju consiste em cinco operações. A primeira operação seria tornar as cascas susceptíveis ao corte, seguindo-se o corte, a despeliculagem, a seleção e a embalagem.

Estes métodos utilizados para o processamento da castanha de caju podem ser reunidos em três grupos: manual, semi-mecanizado e mecanizado.

Os procedimentos técnicos para o beneficiamento artesanal da castanha de caju (PEIXOTO, 2003), embora sem detalhes considerados importantes (temperatura da estufa, conteúdo de água final e demais detalhes) são descritos, segundo o autor, como sendo os seguintes:

1. Classificação (peneira selecionadora): consiste em selecionar as castanhas nos tamanhos: pequenas, médias e gigantes.
2. Autoclavagem (gerador de vapor/cozinhador): tem por objetivo cozinhar as castanhas, visando facilitar o corte.
3. Bancada/Máquina de corte (corte manual): nesta operação, 02 (duas) operárias executam o trabalho (uma cortadeira e uma tiradeira).
4. Estufagem: visa reduzir a umidade das amêndoas, para que a película se torne quebradiça, facilitando o seu desprendimento.
5. Suporte para bandejas: local de descanso das amêndoas para seu esfriamento, após a estufagem.
6. Umidificação (gerador vapor/câmara de umidificação): vapor saturado, com objetivo de facilitar o desprendimento da película.
7. Despeliculagem (despeliculador): à medida que o rolo vai girando, as amêndoas vão se friccionando uma nas outras, moderadamente, provocando a despeliculagem.
8. Fritador/Centrífuga: para realizar este processo, utiliza-se óleo de excelente qualidade, de preferência milho ou soja, e as amêndoas devem estar selecionadas por tamanho, a fim de permitir uma fritura uniforme. Após a fritura, realiza-se a centrifugação para secagem.

O sistema mecanizado apresenta diversas vantagens sobre o manual: menor necessidade de mão-de-obra, obtenção de produtos mais higiênicos, melhor qualidade das amêndoas em relação à cor, menor probabilidade de contaminação da amêndoa pelo LCC. Por outro lado, o sistema manual apresenta menor índice de quebra, o que é de grande importância para a indústria, já que as amêndoas inteiras possuem valor superior no mercado (PAULA PESSOA et al., 2003). Desta forma, o grande desafio da mecanização é que a decorticação da castanha de caju possibilite a obtenção de um percentual máximo de amêndoas inteiras.

Estudos têm mostrado que o índice de amêndoas inteiras no sistema mecanizado é de 55 a 60% para máquinas bem reguladas, enquanto que no sistema manual esse índice está em torno de 75%. No mercado internacional, é extremamente importante a obtenção de amêndoas inteiras, pois representa um fator decisivo na cotação de preços (PAULA PESSOA et al., 2003).

2.2.3. Classificação da amêndoa

O sistema de classificação para amêndoas processadas, estabelecido pela FAO (2005), CACEX (2003) e o Ministério da Agricultura do Brasil, compreende as seguintes classes:

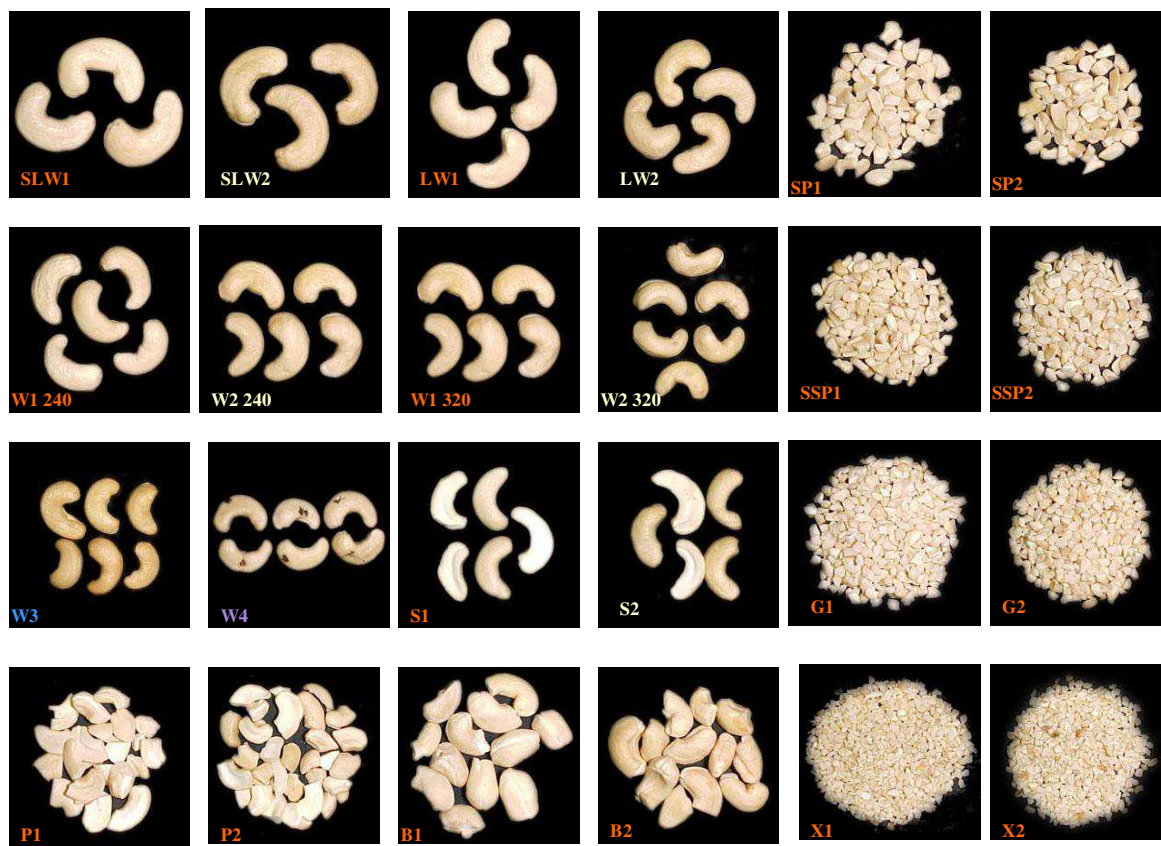


Figura 3 – Classificação de amêndoas de castanha de caju conforme a FAO (2005), CACEX (2003) e o Ministério da Agricultura do Brasil (Ver Anexo A). Fonte: Foto do autor

2.3. – Secagem

A secagem de produtos alimentícios é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e sua estabilidade, considerando que a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento. O fenômeno de redução do teor de água de grãos envolve, simultaneamente, a transferência de calor e massa, que podem alterar de forma substancial a qualidade e as propriedades físicas do produto, dependendo do método e das condições de secagem (HALL, 1980).

2.3.1. Cinética da secagem convencional

A cinética da secagem está relacionada com as variações do conteúdo de água médio e temperatura do produto submetido à secagem. A cinética da secagem permite ainda calcular, entre outros parâmetros, o conteúdo de água total do produto, o tempo de secagem e o consumo de energia. A curva de conteúdo de água $X(\text{kg}/\text{kg}_s)$ versus tempo é obtida relacionando a massa de água contida no sólido com a massa do sólido seco (massa resultante no produto, quando toda a água for eliminada) de acordo com a seguinte expressão:

$$\%X = \frac{M_a}{M_s} 100 \text{ [kg/kg]} \quad (1)$$

em que:

M_a - massa de água [kg]

M_s - massa de matéria seca [kg]

Na Figura 4 encontra-se, genericamente, a curva de conteúdo de água de um produto em função do tempo, típica de um processo de secagem convencional em camada fina, pelo sistema convectivo.

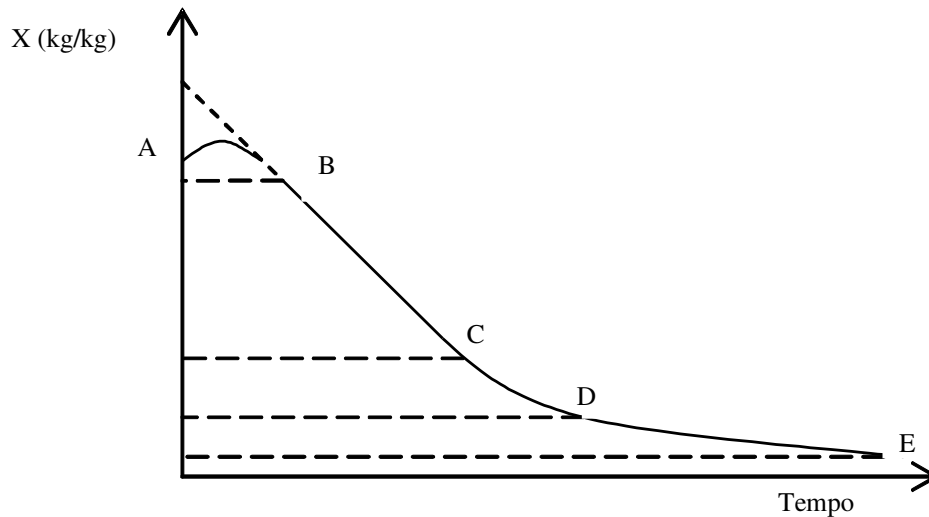


Figura 4 – Curva típica de um processo de secagem de um produto agrícola pelo sistema convectivo. Fonte: BROOKER et al. 1992

A curva de umidade, como apresentada na Figura 4, consiste de quatro períodos, a saber:

- Período AB – também chamado de período transitório da secagem. Neste, todas as inicializações do processo são realizadas, ou seja, estabelecem-se os gradientes de transferência de massa e temperatura;
- Período BC – período de velocidade constante, representado graficamente por uma característica linear; neste período a temperatura do produto mantém-se igual à do ar de secagem saturado, e as transferências de calor e massa compensam-se, ou seja, o ar recupera, sob a forma de vapor, o que perdeu sob a forma de calor;
- Período CD e DE – períodos de velocidades decrescentes; neste período a taxa de transporte interno de água é menor do que a taxa de evaporação; dessa forma, a transferência de calor do ar para o produto não é compensada pela transferência do vapor de água e, conseqüentemente, a temperatura do produto aumenta, tendendo a atingir a temperatura do ar de secagem (BROOKER et al., 1992).

2.3.2. – Secagem em camada fina

De acordo com BROOKER et al. (1992), a secagem de produtos agrícolas em camada fina apresenta duas fases distintas: a taxa constante de secagem e a taxa decrescente de secagem.

A fase de taxa constante de secagem de produtos biológicos pode ser observada quando os produtos têm alto conteúdo de água inicial (acima de 70-75% b.u). Normalmente, acima dessa faixa de conteúdo de água, a resistência interna ao transporte de água é muito menor que a resistência externa à remoção de água da superfície. Já a fase de taxa decrescente caracteriza-se pela descontinuidade da camada de água na superfície de evaporação. A resistência interna ao transporte de vapor de água torna-se maior que a resistência externa.

Vários mecanismos físicos têm sido propostos para descrever a transferência de massa (teor de água) em produtos capilares porosos (FORTES & OKOS 1980), tais como:

- a) difusão de líquido, em virtude do gradiente de concentração;
- b) difusão de vapor, em virtude do gradiente de pressão;
- c) movimento de água, em virtude das forças capilares;
- d) fluxo de líquido e vapor, em virtude da diferença de pressão total, causada por pressão externa, contração, alta temperatura e capilaridade;
- e) escoamento por efusão, que ocorre quando o caminho livre das moléculas de vapor é da ordem do diâmetro dos poros;
- f) movimento do líquido, em virtude da força gravitacional; e
- g) difusão superficial, praticamente desprezível.

No desenvolvimento e no aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos, é de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante o processo de remoção de água. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se modelo matemático que representa, satisfatoriamente, sua perda de água durante o período de secagem (CORREA et al., 2007).

2.3.3. Modelos Matemáticos

Uma análise global dos trabalhos publicados referentes à modelagem do processo de secagem permite a distinção de duas formas de abordagem do tema: uma que se baseia principalmente nas condições externas; como a temperatura, umidade e velocidade do ar, correlacionando-as com a velocidade de secagem do sólido, e outra que considera não apenas as condições externas, mas também os mecanismos de migração interna de umidade e suas possíveis conseqüências sobre as alterações físicas, químicas e biológicas do produto. Neste aspecto cabe ressaltar que, de forma geral, os modelos de difusão líquida têm apresentado bons resultados em aplicações de secagem de grãos, frutas e cereais, provavelmente, devido ao fato destes produtos não apresentarem um período de taxa constante nas curvas características de secagem, o que permite concluir que o processo é totalmente controlado pelas condições internas do material (QUEIROZ, 1993).

Segundo CRANK (1975), a principal teoria utilizada para interpretar a secagem de alimentos e de produtos agrícolas, é a teoria de difusão de umidade como líquido ou vapor representado pela Segunda Lei de Fick, que expressa a relação entre o fluxo de massa por unidade de área e o gradiente de concentração de umidade:

A teoria de difusão líquida tem como modelo matemático a equação de Fick, considerando que o fluxo de umidade no interior do sólido é gerado por um gradiente de concentração. A seguinte equação é válida:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla (D_{ap} \nabla M), \quad (2)$$

em que:

$$\frac{\partial M}{\partial t} \text{ - taxa de difusão [1/s]}$$

$$D_{ap} \text{ - coeficiente de difusão [m}^2\text{/s]}$$

$$M \text{ - conteúdo de água [kg/kg]}$$

$$\nabla \text{ - operador Del}$$

$$\nabla \cdot \text{ - divergente}$$

em que ∇ é definido por:

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$$

Esta Lei de Fick é simplificada, já que ela despreza a interdifusão, mas esta hipótese é justificada, uma vez que a água migra dentro de uma matriz fixa.

Quando se trata de secagem de produtos biológicos, em especial os alimentos, pode-se observar que os autores têm preferência pelos modelos de difusão líquida (CHIRIFE, 1983; STEFFE & SINGH, 1980; KUMAR et al., 1982; TOLABA & SUAREZ, 1991; SABAREZ & PRICE, 1999).

Todavia, a hipótese da difusão líquida como o único mecanismo de movimento de umidade tem sido submetido à severas críticas, principalmente porque ao utilizar esta teoria admite-se implicitamente a consideração de difusão térmica, ou seja, desprezam-se os gradientes de temperatura no interior do sólido. Esta ponderação foi feita por FORTES & OKOS (1980) num estudo revisional das diversas teorias de secagem, onde apresentam, inclusive, as formas mais modernas de se tratar a transferência simultânea de calor e umidade nos chamados corpos capilares-porosos.

CRANK (1975) apresentou diversas soluções analíticas para a equação da difusão, considerando diferentes condições iniciais e de contorno. Entretanto, estas soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples e regulares (corpos semi-infinitos: placas, cilindros e esferas). Consideraram-se os casos onde a difusividade varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água. A secagem de materiais homogêneos segundo a teoria da difusão líquida pode ser explicada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ap} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{c}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right), \quad (3)$$

em que:

c - 0, para corpos planos; 1, para corpos cilíndricos; 2, para corpos esféricos

r - distância radial ou espessura (m)

Considerando um sólido, cuja forma seja uma esfera homogênea, de difusividade constante, que a sua superfície entre em equilíbrio imediatamente com o ar de secagem e que o efeito do gradiente de temperatura dentro da partícula seja desprezível, tem-se a seguinte solução analítica:

$$RX = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \cdot \pi^2}{R^2} D_{ap} t\right] \quad (4)$$

em que,

- RX - razão de teor de umidade, adimensional
- X - teor de umidade no instante t, (%b.u)
- X_e - teor de umidade de equilíbrio, (%b.u)
- X_o - teor de umidade inicial, (%b.u)
- R - raio da esfera de igual volume da fruta, (m)

E levando em consideração as seguintes condições de contorno:

$$X(r,0) = X_i$$

$$dX/dt (0,t) = 0$$

$$X(R,t) = X_e$$

2.3.3.1. Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão, D_{ap} , é uma difusão efetiva, D_{ef} , que engloba os efeitos de todos os fenômenos, podendo intervir sobre a migração de água. Seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais, baseado em um determinado método de minimização de erros. As abordagens mais comuns para a análise da variabilidade do coeficiente de difusão em função dos parâmetros de secagem, ou teor de umidade do produto, geralmente aparecem através de duas formas de tratamento. Alguns autores propõem inicialmente uma expressão para o coeficiente de difusão e determinam as constantes da respectiva equação, minimizando os resíduos entre os valores teóricos e experimentais do teor de umidade em função do tempo (MISRA & YOUNG, 1980; SILVA & NEBRA, 1988; VAGENAS & MARINOS-KOURIS, 1991). Esta forma de abordagem é mais freqüente quando se considera uma dependência do coeficiente de difusão com alguma propriedade do produto durante a secagem, como o teor de água inicial, ou ainda, a temperatura do produto.

Dentre os autores anteriormente citados, PARTI & DUGMANICS (1990) afirmaram que a utilização de um coeficiente de difusão constante, em lugar de uma variável, pode resultar em modelos mais simples e com nível adequado de precisão.

Quando as correlações são feitas com os parâmetros do ar de secagem, comumente, os modelos são desenvolvidos para coeficientes de difusão constante, a uma dada situação de secagem. Os valores assim obtidos, do coeficiente de difusão, são posteriormente correlacionados com os parâmetros referentes a cada situação do ar de secagem, sendo freqüente o uso de funções do tipo Arrhenius (Equação 5), para expressar a dependência com a temperatura (SUAREZ et al., 1980). Esta equação descreve a relação entre a difusividade e temperatura, levando-se em consideração a energia de ativação, que representa a dificuldade de retirada de água do material.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \text{Exp}\left(-\frac{E_a}{R T_a}\right) \quad (5)$$

Em que: D_{eff} - coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 - constante de difusividade (m^2/s)

E_a - energia de ativação (J/mol)

R - constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$)

T_a - temperatura absoluta (K)

As curvas de secagem em camada delgada variam com a espécie, variedade, condições ambientais, métodos de preparo pós-colheita, entre outros fatores. Nesse sentido, diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas.

2.3.4. Equações semi-teóricas e empíricas de secagem em camada fina

Embora vários modelos tenham sido propostos para predizer o comportamento da secagem de grãos e sementes, na maioria das vezes, as relações semi-teóricas e empíricas têm-se mostrado como as melhores opções para predizer o processo de secagem, apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER et al., 1992). Esses modelos, geralmente, baseiam-se em variáveis externas ao produto, como a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem. Entretanto, não fornecem indicações sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos e consideram que todo o processo de secagem ocorre somente no período de taxa decrescente.

As equações semi-teóricas têm como base a lei de resfriamento de Newton para transferência de calor por convecção, presumindo-se que, durante a secagem, as condições

sejam isotérmicas e que a transferência de água seja restrita à superfície do produto (INCROPERA & DEWITT, 1992).

PAGE (1949) estudando a secagem de milho debulhado, em camada fina, propôs uma expressão derivada da equação de Fick (Eq. 3) para representar o processo de secagem em toda a sua extensão.

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \text{Exp}(-k.t^n), \quad (6)$$

em que:

n - constante empírica, adimensional

t - tempo de secagem [h]

k - constante de secagem [h^{-1}]

RX - razão de umidade

X - conteúdo de água [% base úmida]

X_e - conteúdo de água de equilíbrio [% base úmida]

X_i - conteúdo de água inicial [% base úmida]

Recentemente, têm sido realizados inúmeros trabalhos com o objetivo de identificar as características de diversos produtos agrícolas durante a secagem, como: trigo (SUN & WOODS, 1994), feijão-preto (AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 1999), arroz em casca (BASUNIA & ABE, 2001), uva (YALDIZ et al., 2001; RAMOS et al., 2004; 2005), pimenta (KAYMAK-ERTEKIN, 2002; AKPINAR et al., 2003), pêra (LAHSASNI et al., 2004) e trigo parbolizado (MOHAPATRA & RAO, 2005), dentre outros. Durante a modelagem e a simulação dos processos de secagem de produtos agrícolas, diversos trabalhos correlacionaram satisfatoriamente os coeficientes dos modelos ajustados aos parâmetros de secagem, principalmente a temperatura, a umidade relativa e a vazão do ar (MADAMBA et al., 1996; AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 1999; OZDEMIR & DERVES, 1999; AZZOUZ et al., 2002; KROKIDA et al., 2004; MOHAPATRA & RAO, 2005). Na Tabela 3 são selecionados os modelos utilizados para prever o fenômeno de secagem de produtos agrícolas.

Tabela 3 – Modelos empíricos e semi-teóricos para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas

| Modelo | Designação do Modelo | Equação |
|------------------------------|--|---------|
| Wang & Singh | $RX=1+at+bt^2$ | (7) |
| Verna | $RX=a \text{Exp}(-k t)+(1-a) \text{Exp}(-k_2 t)$ | (8) |
| Thompson | $t=a \ln RX+b(\ln RX)^2$ | (9) |
| Page | $RX=\text{Exp}(-k t^n)$ | (6) |
| Lewis | $RX=\text{Exp}(-k t)$ | (10) |
| Midilli | $RX=a \text{Exp}(-k t^n)+b.t$ | (11) |
| Logarítmico | $RX=a \text{Exp}(-k t)+c$ | (12) |
| Henderson & Pabis | $RX=a \text{Exp}(-k t)$ | (13) |
| Henderson & Pabis Modificado | $RX= a \text{Exp}(-k t)+b \text{Exp}(-k_o t)+c.\text{Exp}(-k_1 a t)$ | (14) |
| Exponencial de Dois termos | $RX=a \text{Exp}(-k_o t)+b \text{Exp}(-k_1 t)$ | (15) |
| Aproximação da Difusão | $RX=a \text{Exp}(-k t)+(1-a) \text{Exp}(-k b t)$ | (16) |
| Cavalcanti Mata | $RX=a_1 \text{Exp}(-b t^{a_2})+a_3 \text{Exp}(-b t^{a_4})+a_5$ | (17) |

Em que k , k_o e k_1 – constantes de secagem (s^{-1}) e a , b , c e n – coeficientes do modelo
 Fonte: CORREA et al., 2007

2.4. Extração de óleo vegetal

2.4.1. Extração por solvente

Uma das principais patentes na área de extração foi registrada em 1967, quando na Inglaterra fez-se a extração de óleos vegetais, e em 1978 na Alemanha onde foi extraída a cafeína de grãos de café. Mais tarde fez-se a extração de lúpulo no ano de 1978 nos EUA, a recuperação e desodorização de gorduras em 1973 na Holanda (ARAÚJO, 1993).

Segundo REY (1970), a extração é um processo em que um dos componentes da mistura, sólido ou líquido, é transferido a outro líquido, que atua como solvente. A extração com solventes tem por fundamento a difusão da matéria.

O estudo da extração de óleos de sementes é complicado pelo fato que a extração total do material varia em quantidade e depende do solvente e de outros fatores como a umidade da matéria-prima, que pode alterar a remoção de fosfatídeos (BOSS, 2000).

Para estudar a composição percentual dos ácidos graxos da fração lipídica da amêndoa da castanha de diferentes clones de caju, SOUSA FILHO et al. (1991) extraíram o óleo utilizando uma mistura de solventes clorofórmio-metanol (1:2) seguido pela evaporação num rotavapor à 80 °C.

AREMU et al. (2007) extraíram o óleo da amêndoa da castanha de caju por um método descrito por AKINTAYO & BAYER (2002) utilizando um aparelho Soxhlet e como solvente uma mistura de clorofórmio-metanol (2:1) durante 20 horas numa atmosfera de nitrogênio.

RYAN et al. (2006) estudando o óleo de diversas tipos de amêndoas empregaram uma extração, envolvendo uma mistura de solventes hexano-isopropanol (3:2) à temperatura ambiente por uma hora. Em seguida a mistura reacional foi tratada com 6,7% sulfato de sódio e centrifugada a 2000 RPM durante 10 minutos, resultando num rendimento de $40,4 \pm 2,0\%$ (g/100 g) de óleo.

As vantagens como maior rendimento, maior teor de pureza das substâncias extraídas, baixa temperatura de extração, fácil recuperação do gás de extração e remoção completa do solvente, motivaram o desenvolvimento de pesquisas acadêmicas e industriais para a aplicação do processo de separação com solvente sub/supercrítico (ARAÚJO, 1993).

O solvente supercrítico mais utilizado é o dióxido de carbono, o qual possui propriedades que o tornam um solvente de aplicação ideal: não tóxico, não corrosivo, não inflamável, tem baixo custo e é facilmente separado da mistura soluto/solvente (MONTEIRO, 1995).

Os processos de extração que usam o dióxido de carbono líquido ou supercrítico como solvente para isolar os componentes voláteis de frutos, condimentos e ervas têm recebido grande atenção das indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos (HIERRO & SANTA MARIA, 1992).

LAMEIRA et al. (1997) estudando a extração do óleo contido na amêndoa da castanha de caju, aplicaram a técnica da extração com fluido supercrítico (CO₂) em condições de pressão de 100-170 bar e temperaturas variando entre 40-80°C. Concluíram que o aumento da pressão acarreta um aumento na eficiência de extração. O efeito da temperatura foi o mesmo, porém menos significativo. Nestes estudos o rendimento do óleo variou de 4,5% (T = 40 °C e P = 100 bar) e 32,0% (T = 80°C e P = 170 bar). Ainda realizaram um estudo comparativo entre a extração supercrítica e a extração com solvente no Soxhlet. Foi concluído que o rendimento do óleo extraído por meio do Soxhlet foi maior do que por extração supercrítica, apresentando valores de respectivamente 46 e 32%. Contudo, a composição de ácidos graxos não apresentou diferenças significativas.

2.4.2. Extração por prensagem

Segundo BOSS (2000), no início do século XX, utilizavam-se prensas para extração de óleo e embora o óleo extraído possuísse boa qualidade, permaneciam resíduos no material sólido e que carretava grande perda de óleo e afetava a qualidade da torta, que também constitui um dos produtos efluentes do extrator.

Na Guatemala, os nativos extraem o óleo da polpa de abacate por prensagem, após o aquecimento para evaporar a água, utilizando métodos rudimentares de extração, isto é, colocando a polpa em sacos e prensando-a entre duas pesadas pedras. Devido a natureza pastosa da polpa e ao seu alto teor de água, não se pode extrair eficientemente o óleo por prensagem sem uma secagem prévia, a não ser que se utilize musgo ou outra material fibroso; ainda assim, a perda de óleo é muito grande. Na Califórnia, emprega-se, em pequenas escalas, a extração por meio de prensagem da polpa cortada em pequenos pedaços e que é colocada em estufa a 55°C para desintegração, e a parte resultante centrifugada para a separação do óleo (TANGO et al., 1981; MORETTO & FETT, 1998; MORETTO & ALVES, 1986).

De acordo com GIOVACCHINO et al. (2002), óleos em geral obtidos por prensagem apresentam teores de polifenóis e orto-difenóis mais elevados, conseqüentemente uma estabilidade oxidativa muito maior do que óleos extraídos envolvendo solvente. Resultados similares foram observados por VELASCO & DOBARGANES (2002) e SCIANCALEPOR et al. (2000) onde ainda se acrescentou que também obteve-se teores elevados para os ácidos graxos livres, índice de peróxido e absorvidade na Ultra Violeta, fatores que favorecem a estabilidade oxidativa. Entretanto, LIMA et al. (2006) ao estudarem a estabilidade térmica do óleo de soja extraído por solvente e prensagem concluíram que as curvas de termogravimetria indicam que o óleo obtido por solvente é termicamente mais estável do que o óleo por prensagem.

LIMA et al. (2004) obtiveram um rendimento de 45,7% do óleo da amêndoa de castanha de caju, extraído com uma prensa hidráulica de 50 toneladas. Este óleo apresentou uma boa estabilidade (48 h) sob condições de alta temperatura (110 °C e saturação de oxigênio)

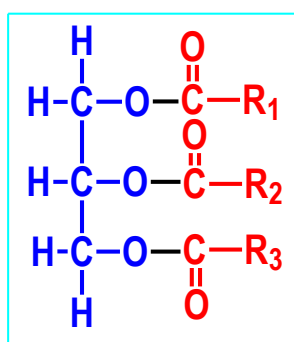
2.5. Azeites/Óleos vegetais

O Brasil ocupa a posição de maior produtor e consumidor de azeites e óleos vegetais da América Latina. A história dos óleos vegetais no Brasil foi marcada por épocas distintas:

1. Na fase pioneira dos anos 50 predominou o óleo de algodão:
 - Óleo neutro com propriedades adequadas para industrialização.
 - Desvantagem com a presença do gossipol.
2. No início da década de 60 predominou o uso do óleo de amendoim
 - Óleo de aroma agradável.
 - Desvantagem: aflatoxina
3. A partir de 1972 surgiu a cultura da soja inaugurando uma nova fase que iria marcar definitivamente a evolução dos agronegócios em oleaginosas.
4. Em 2004 o Brasil produziu cerca de 63 milhões de toneladas de soja. A maior parte é direcionada para a industrialização do óleo.

2.5.1. Óleos vegetais

Os azeites e óleos vegetais são constituídos por ésteres de glicerol com 3 ácidos orgânicos chamados ácidos graxos; formando os triacilglicerídeos (TAG). A sua estrutura molecular é apresentada na Figura 5.



Óleos: TAG que são líquidos a temperatura ambiente.

Gorduras: TAG que são sólidos a temperatura ambiente.

R1, R2, R3 são cadeia alquílicas de grande número de carbonos

Figura 5 – Estrutura molecular de ácidos graxos.

Os óleos são alimentos energéticos, pois fornecem 9,5 kcal/g quando metabolizado no organismo humano enquanto os carboidratos e proteínas cerca de 4 kcal/g. São fontes

de vitaminas e de ácido linoléico (essencial ao homem e não metabolizado no organismo humano).

- Azeite: é o óleo vegetal que não é extraído por solventes químicos e não sofre o processo de refinação.
- Azeites virgens: são aqueles obtidos por prensagem a frio e não refinados.
- Óleos: são, em geral, obtidos por prensagem, extração com solventes e posterior purificação e refino.

A palavra azeite é derivada do árabe "az-zait", suco da "az-zaituna", a azeitona, o óleo vegetal, de uso tão antigo quanto à civilização. Por outro lado azeite também é definido como um óleo da polpa de um fruto, a azeitona, distinguindo-se assim logo à partida dos restantes óleos vegetais (óleos de semente) (ABIOVE, 2006).

A qualidade e digestibilidade dos azeites e óleos vegetais comestíveis são determinadas pela qualidade e quantidade dos ácidos graxos insaturados e saturados que os compõem, sendo fundamental a presença do ácido linoléico em quantidades adequadas já que o organismo não pode sintetizá-lo. Dependendo da sua composição, o óleo é utilizado de diferentes maneiras pela indústria. Por exemplo, os óleos para fritura devem possuir alto grau de estabilidade oxidativa em temperaturas elevadas. Estes devem apresentar, em sua composição elevado teor de ácido oléico, ou devem sofrer um processo de hidrogenação, após a etapa de refino. Para a produção de margarina tipo "soft", a indústria utiliza óleos vegetais com alto grau de insaturação, ou seja, óleos que apresentem em sua composição um elevado teor percentual de ácido linoléico (CODEX, 1993; FIRESTONE, 1999).

Entre os ácidos graxos mais comuns nos óleos o ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), margárico (C17:0), esteárico (C18:0), palmitoléico (C15:1), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) são considerados os mais importantes (MORETTO & FETT, 1998)

Um óleo rico em ácido linolênico não pode ser recomendado para frituras, pois ele facilmente sofre oxidação na presença de calor e oxigênio. Para ser adequado para fritura teria que sofrer uma hidrogenação parcial para converter todo linolênico em linoléico e oléico, o que requer custos adicionais, além de um risco da produção de isômeros "trans" na hidrogenação, os quais são potencialmente cancerígenos.

Os ácidos graxos presentes nas gorduras podem ser classificados em três tipos: saturados, monoinsaturados e poliinsaturados. É recomendado que os três tipos de ácidos graxos estejam em igual proporção na dieta. Porém, para aqueles indivíduos portadores de doenças cardiovasculares, é importante reduzir os ácidos graxos saturados e aumentar o consumo de ácidos graxos mono e poliinsaturados (FERRARI, 2001).

Outras substâncias menores encontradas nos óleos brutos são: (1) os fosfatídeos ou gomas, que são os principais componentes não glicerídeos do óleo – lecitinas; (2) os esteróis, que são alcoóis cristalinos neutros de alto ponto de fusão – matéria insaponificável; (3) as ceras, que são alcoóis monoídricos de longa cadeia de carbono conhecido como alcoóis graxos; (4) os pigmentos carotenóides, responsáveis pela coloração do óleo, amarelada tendendo para o vermelho. O mais importante entre eles é o beta-caroteno ou pró-vitamina A; os antioxidantes, que evitam a oxidação do óleo (tocoferóis ou vitamina E). Em geral são eliminados na etapa de refino.

Muitas espécies oleaginosas têm despertado um enorme interesse comercial devido as suas inúmeras aplicações para:

fins comestíveis e cosmetológicos (FERRARI, 2001):

- consumo humano: os óleos de amendoim, algodão, arroz, canola, gergelim, girassol, oliva, milho, palma e soja. O interesse industrial no processamento destas oleaginosas consiste no fato das mesmas apresentarem, teor de óleo entre 20% e 60%, com exceção dos germes de milho e farelo de arroz com cerca de 10% e alto teor de gorduras insaturadas
- a indústria de cosmético: coco, babaçu (láuricos) semente de uva, abacate, andiroba, amêndoas.

2.5.1.1. Ácidos graxos essenciais

Existem dois ácidos graxos chamados de essenciais: o ômega-6 ácido linoléico e o ômega-3 ácido linolênico. Devem estar presentes na dieta, pois o corpo é incapaz de produzi-los sozinho. Estão presentes em abundância em óleos vegetais como o de girassol, o de canola e o de soja.

No corpo o ácido linoléico é convertido em ácido araquidônico, utilizado na produção de prostaglandinas e outros compostos vitais. Óleos vegetais que contenham grande quantidade de ácido α -linolênico podem ser usados como alternativa pelos vegetarianos. Sementes de linhaça e o seu óleo são fontes especialmente ricas de ácido α -linolênico.

2.5.2. Caracterização de óleos e azeites

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são, geralmente, as dos chamados índices, que são expressões de propriedades físicas ou químicas desses produtos e não as percentagens de seus constituintes. Assim, é determinado o índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, índice de refração e também cromatografia gasosa de voláteis, composição em ácidos graxos, ponto de solidificação, densidade, estabilidade oxidativa pelos métodos dinâmicos: Método de oxigênio ativo (AOM), o rancimat, e métodos não convencionais: estudo térmico ou estabilidade térmica analisando as curvas de termogravimetria (TG/DTG/DSC).

Dentre os métodos oficiais para caracterizar óleos e azeites em geral, pode-se citar os seguintes: AOCS (2006), AOAC (1995), IUPAC (2004) e INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005).

2.5.2.1. Índice de acidez

A acidez é definida como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 g da amostra. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo ou azeite. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres e indica o estado de conservação (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

2.5.2.2. 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 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). Na Tabela 4 pode-se verificar o índice de saponificação de alguns óleos

Tabela 4 – Índice de saponificação de óleos e gorduras comestíveis.

| Óleos | Índice de saponificação |
|----------|-------------------------|
| Coco | 256 |
| Oliva | 190 |
| Amendoim | 156 |
| Algodão | 193 |
| Milho | 191 |
| Girassol | 132 |
| soja | 192 |

Fonte: ARAÚJO (1995)

2.5.2.3. Índice de peróxido

O índice de peróxido é um indicador muito sensível do estágio inicial da oxidação, e sua presença é indício de que a deterioração do sabor e odor, em função de sua instabilidade, está por acontecer. Quando a sua concentração atinge certo nível, mudanças complexas ocorrem, formando composto de baixo peso molecular, oriundo de sua degradação. Durante o processo de oxidação, os valores de peróxidos alcançam determinada concentração e, posteriormente, diminuem. Sua degradação é influenciada por diversos fatores, tornando imprevisível sua retenção no óleo, ou na gordura, ou sua conversão em voláteis. Em nível industrial, o índice de peróxido é um indicador comumente utilizado para determinar o fim da vida útil do óleo/gordura. A formação destes é precedida pela degradação química do óleo/gordura, o que indica a presença de elevada concentração de uma mistura de substância complexas e potencialmente tóxicas como aldeídos, peróxidos e compostos cíclicos (ARAÚJO, 1995).

2.5.2.4. Índice de refração

Os óleos e gorduras possuem poder de refringência diferentes e de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam. O índice de refração, tanto para os óleos como para as gorduras, são indicados à temperaturas de 40°C. O índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento das cadeias hidrogenadas, e aumenta ainda, com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos.

O índice de refração de uma substância pura é uma constante, se mantida às condições de temperatura e pressão e, como tal, pode ser usada como meio de identificação. Em análise de alimentos, embora não se trate de substâncias puras no estreito sentido, em certos casos, como o de óleos, gorduras, óleos essenciais e azeites, o índice de refração apresenta variação pequena sendo usado para uma avaliação do produto. O índice de refração da água a 20°C é 1,3330. A presença de sólidos solúveis na água resulta numa alteração do índice de refração. É possível determinar a quantidade de soluto pelo conhecimento do índice de refração da solução aquosa. Esta propriedade é utilizada para determinar a concentração de sólidos solúveis de soluções de açúcar (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

2.5.2.5. Composição em ácidos graxos

A composição de ácidos graxos é determinada por métodos instrumentais, mais comumente a cromatografia gasosa acoplada com um espectro de massa, um método eficaz para a quantificação e qualificação. Organizações internacionais de excelência em química analítica como *Association of Official Analytical Chemistry (AOAC)*, *American Oil Chemists' Society (AOCS)*, *International Organization for Standardization (ISO)*, preconizam a determinação quantitativa dos ácidos graxos por CG empregando metodologia com adição de padrão interno. O padrão interno é um composto de natureza química semelhante ao composto que será determinado e é adicionado à amostra, sendo que o cálculo da composição dos analíticos de interesse é feito em relação à área e massa deste componente. Na análise de ácidos graxos são utilizados padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos com número ímpar de carbono, uma vez que muitos destes não são

encontrados na gordura dos alimentos (ISO, 1990; AOCS, 2006; AOAC, 1995; ANTONIASSI, 2001)

2.5.2.6. Massa específica

A massa específica é a relação entre a massa m de um líquido e o seu volume unitário, v , a uma determinada temperatura. É um parâmetro importante para compreender o poder de solvatação de uma substância nas diversas fases do solvente (QUEIROZ, 1993). Sofre influência direta da pressão e temperatura, aumenta com o aumento da pressão à temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura à pressão constante.

2.5.3. Estabilidade de óleos vegetais

Os lipídios são fontes de energia, vitaminas lipossolúveis, e ácidos graxos essenciais. Além disso, realça as características sensoriais dos alimentos. Quando oxidados os lipídios formam produtos primários e secundários que afetam desfavoravelmente suas funções, é o fator principal da deterioração de óleos e gorduras, podendo causar desenvolvimento de sabores e odores indesejáveis, alterações de cor e viscosidade, redução no valor nutricional e aumento de toxicidade.

Os mecanismos envolvidos nas reações de oxidação são: a oxidação de ácidos graxos insaturados dando origem a radicais livres e espécies reativas de oxigênio e a interação dos radicais livres com outros constituintes dos alimentos: pigmentos, vitaminas, aminoácidos e proteínas.

A cinética da reação aumenta com o grau de insaturação; tomando como base o consumo de oxigênio tem-se: C18:1 de ordem 1, C18:2 de ordem 50 e C18:3 de ordem 100

O monitoramento da oxidação pode ser realizado por meio de: análise sensorial, cor, cromatografia gasosa de voláteis, composição em ácidos graxos, índice de acidez, índice de iodo e índice de peróxidos. Dentre os fatores que afetam a estabilidade oxidativa se destacam o: processamento, umidade, temperatura, luz e disponibilidade de oxigênio. A oxidação lipídica pode ser evitada pelo uso de antioxidantes, que interrompem ou retardam a reação em cadeia ao reagir com os radicais livres formando produtos estáveis.

LIMA et al. (2004) confirmaram a boa estabilidade (48 h) do óleo da amêndoa de castanha de caju devido à predominância de ácidos graxos saturados. Embora houvesse uma elevada percentagem de ácidos graxos insaturados (82,74%), predominaram o ácido oléico (60,30%) e o linoléico (21,53%). Estes ácidos graxos apresentam maior estabilidade à oxidação quando comparados com o ácido linoléico. Quanto à análise de tocoferóis foram encontrados teores de 10,58mg/100g de óleo. Estes compostos são importantes do ponto de vista da qualidade e da estabilidade dos óleos vegetais pelo fato de ter uma função antioxidante.

AREMU et al. (2007) estudaram os ácidos graxos e aminoácidos da fração lipídica da castanha de caju usaram a razão ácido oléico/linoléico (O/L) como indicador para a estabilidade do óleo. Obtiveram uma razão O/L = 12,48 para o óleo de castanha que os levou a concluir que este valor alto, comparado com outros óleos, implica numa estabilidade alta.

NOBILE et al. (2003) propuseram um modelo matemático bidimensional capaz de simular o perfil da concentração de hidroperóxido e oxigênio no azeite engarrafado e armazenado. Com este modelo foi possível determinar o efeito da geometria (forma e tamanho) do frasco/recipiente na cinética de degradação da qualidade. Concluíram que esta cinética depende do material de embalagem e a pressão parcial de oxigênio no espaço livre do frasco. Este modelo foi validado no estudo comparativo entre os dados experimentais e teóricos. Os resultados comprovaram que é possível obter uma cinética de degradação de qualidade mais lenta quando usar um adsorvente de oxigênio ou reduzir a concentração de oxigênio dissolvido no óleo antes de engarrafar. Neste trabalho foram consideradas a difusividade de oxigênio, a espessura da embalagem e a concentração de oxigênio dissolvido no óleo antes de ser engarrafado. Foi concluído que a principal razão de degradação da qualidade é devido à presença de oxigênio dissolvido no óleo.

2.5.4. Embalagens

KAYA et al. (1993) e GAMBACORTA et al. (2004) estudaram vários tipos de embalagens para óleos vegetais e azeites, levando em consideração a taxa de difusão/transmissão de oxigênio pelos poros do material de embalagem. Concluíram que a estabilidade do óleo está diretamente correlacionada ao tipo de material de embalagem em que se tem: embalagem Vidro Escuro<Vidro Transparente<PET com uma camada de resina<PET normal. Além destes materiais de embalagem, citados acima, MENDEZ & FALQUE (2005) também estudaram embalagens de estanho e tetra-brik. Depois de 6 meses de armazenamento, amostras nas embalagens de estanho e tetra-brik apresentaram uma estabilidade maior do que as demais. O armazenamento em frascos plásticos e não exposto à luz (coberto com folha de alumínio) permite/favorece a conservação das suas propriedades por um tempo mais prolongado do que os frascos plásticos na exposição da luz; desta forma pode ser concluído que o efeito da luz predomina mais na degradação da estabilidade do que a permeabilidade de oxigênio. Por outro lado, o material de vidro transparente apresenta uma barreira para o oxigênio, porém o efeito da luz favorece a rancidez oxidativa, ou a foto-oxidação e o óleo se altera mais facilmente comparado com o óleo em frascos de plástico não exposto à luz.

Este efeito da luz foi explorado por LUNA et al. (2006) onde foi levado em consideração o fato que a luz/energia solar consiste em 3 tipos de radiação: ultra violeta, visível e infra vermelho próximo. Neste trabalho amostras de óleos virgem foram submetidos às radiações de UV, uma vez que são elas que provocam o maior dano à qualidade. Foi constatada uma redução de 20% no teor de ácidos graxos total. Da mesma forma houve uma redução significativa (maior que 45%) no teor de fenóis, isto apenas nos primeiros 5 dias.

Este efeito da luz também foi confirmado por CAPIONO et al. (2005) quando estudaram a qualidade de vários tipos de óleos vegetais armazenados por 12 meses. Concluíram que as amostras armazenadas no escuro apresentaram teores de tocoferol, carotenóide e clorofila mais altos do que as expostas à luz; isto é, na ausência e luz encontra-se mais produtos formados por reações de oxidação primária, enquanto o efeito da luz favorece produtos de oxidação secundários. Também estabeleceram um critério que

óleos virgens expostos à luz excedendo um período de 2 meses, não podem mais ser classificados como virgem.

GUTIÉRREZ & FERNANDEZ (2002) também se baseando neste critério, exploraram os parâmetros e componentes determinantes durante o armazenamento de vários óleos vegetais visando um modelo para estimar o tempo exato em que o óleo não pode mais ser considerado *virgem*. Foram considerados os índices de qualidade estabelecidos pela União Européia como também a evolução da estabilidade oxidativa e os teores de esteróis, polifenóis, -tocoferol, pigmentos e ácidos graxos. Neste trabalho foi concluído que apenas dois índices de qualidade, o K_{270} (*specific extinction coefficient – absorvidade*) e a avaliação sensorial indicam a perda da qualidade do óleo virgem. Foi estabelecida uma correlação excelente com um desvio padrão menor que 10% entre a estabilidade inicial e o tempo até atingir o limite de $K_{270} \leq 0,25$ considerado o limite de óleo sendo classificado como virgem.

GRIGORIADOU & TSIMIDOU (2006) estudando o controle de qualidade e armazenamento de vários óleos vegetais visaram a substituição do índice de peróxido pelo coeficiente, K_{232} , da absorvidade e outras características de absorvidade de U.V. Dados de regressão mostraram que há uma correlação entre as índices de peróxido e o coeficiente de absorvidade, K_{232} . Em virtude disso, concluíram que o K_{232} pode substituir o índice de peróxido com as seguintes vantagens: (a) o uso de menos solvente (b) redução de tempo de análise e (c) obtenção de uma combinação de informações quantitativas e qualitativas.

Estes coeficientes de absorvidade (K_{270} e K_{232}) também foram usados como indicador de qualidade quando GIOVACCINI et al. (2002) tentaram manter a qualidade de óleo de azeite armazenado com atmosfera de nitrogênio. Neste trabalho o nitrogênio contribuiu para evitar reações de auto-oxidação, apresentando um acréscimo de apenas 1% para o teor de ácidos graxos num período de armazenamento de 24 meses.

TSIMIDOU et al. (2005), VACCA et al. (2006) e MORELLO et al. (2004) estudando a estabilidade de azeite virgem durante 9 meses de armazenamento, concluíram que a degradação da estabilidade está relacionada à perda de polifenóis. Foram comparadas amostras de óleo filtrado e não filtrado, em que verificou-se que no caso da filtração do óleo havia uma redução no conteúdo de polifenóis livres.

Esta redução no conteúdo de polifenóis também pode ocorrer quando o óleo é submetido a um processo de centrifugação (CARO et al., 2006). Entretanto esta presença de polifenóis foi relacionada ao sabor amargo do óleo por um modelo empírico (SILIANI et al., 2006), o qual é capaz de estimar a intensidade do sabor amargo em função do teor de fenóis. Este modelo é uma equação exponencial onde a intensidade do amargo aumenta com o aumento do teor de fenóis.

Na linha de modelagem matemática COUTELIERSIS & KANAVOURAS (2006) desenvolveram uma solução numérica para o modelo matemático envolvendo as variáveis temperatura, intensidade de iluminação, tempo e material de embalagem durante o armazenamento de azeite. Este modelo mostrou ter condições para estimar a vida útil do óleo quando for armazenado em vários tipos de embalagem.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola, na Oficina de Mecânica da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, ambos da Universidade Federal de Campina Grande, no Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal do Pára e no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da unidade de EMBRAPA – Algodão.

Os experimentos foram realizados utilizando-se amêndoas de castanha de caju, com as seguintes identificações:

- Origem : Clone CCP 06, processado por uma fabrica de beneficiamento de castanha de caju - Ceará
- Classificação : Mistura de S1, S2 e S3
- Embalagem : vácuo em sacos de alumínio de 50 LBS ou 22,68 kg



Em geral o procedimento da parte experimental consistiu de duas partes unitárias:

- 1) Cinética de secagem das amêndoas de castanha de caju:
aproximadamente 70 g de amêndoas foram submetidas a uma secagem em estufa de bandejas com circulação de ar às temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C; os dados experimentais foram ajustados como foi explicado no capítulo 3.2;
- 2) Extração do óleo da amêndoa da castanha de caju e seu armazenamento sob duas condições distintas: exposto à luz e não exposto à luz:
foram selecionadas amêndoas submetidas à secagem nas temperaturas de 50 e 70 °C para extrair o óleo, utilizando uma prensa hidráulica de 50 ton (Cap. 3.3) e este óleo foi devidamente armazenado em frascos como foi descrito no Capítulo 3.5

Na Figura 6 apresenta-se o fluxograma das etapas que foram executadas nesta pesquisa.

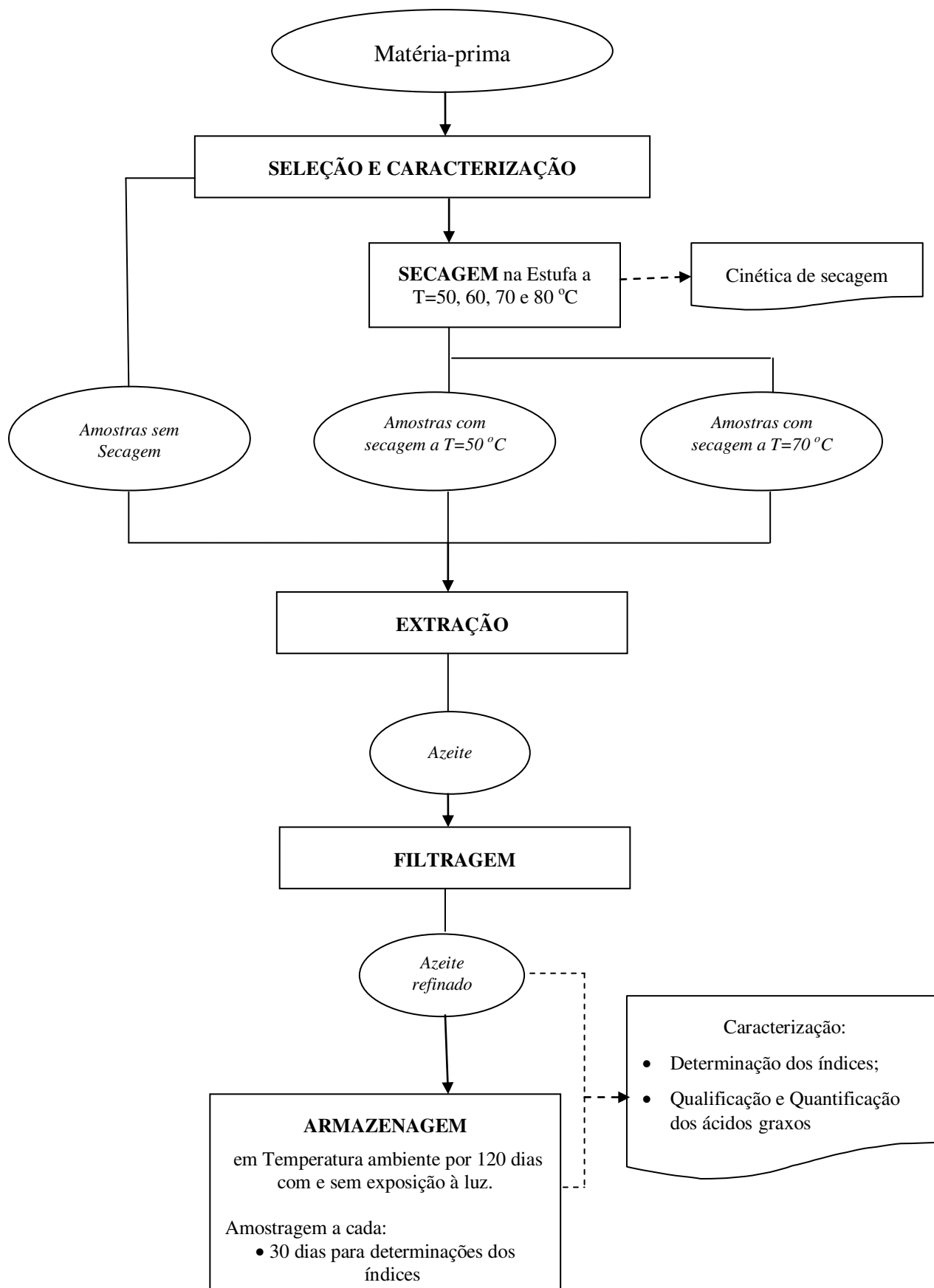


Figura 6 – Fluxograma de processamento de amêndoas de castanha de caju para obtenção, caracterização e armazenagem de azeite

3.1. Seleção e caracterização

Apesar das amostras terem sido previamente classificadas pela indústria, realizou-se uma seleção manual das amêndoas com o objetivo de se eliminar unidades estragadas. Na caracterização físico-química das amêndoas de castanha de caju, todos os procedimentos seguiram as recomendações da AOAC (1995).

3.1.1. Proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo método Kjeldahl, que consiste na determinação do nitrogênio total. Para converter o resultado em proteína bruta foi utilizado o fator 6,25. Os resultados foram expressos em percentagem, em relação ao peso da amostra integral ou seca.

3.1.2. Lipídios (extrato etéreo)

O teor de lipídios foi determinado com três repetições, utilizando-se o método Soxhlet, no qual amostras de $\pm 2,0$ g, são colocadas em um papel de filtro, no mesmo recipiente utilizado para a extração da gordura. Com o aquecimento e volatilização do éter de petróleo e posterior condensamento e circulação através da amostra ocorrem o carregamento do material que nele se solubiliza. Esse processo foi repetido até que não restasse nenhum material a ser extraído. O éter foi destilado e coletado em outro recipiente, o lipídio remanescente foi pesado e os resultados expressos em percentagem. O tempo utilizado para extração foi de seis horas.

3.1.3. Cinzas

As cinzas foram obtidas por incineração de uma quantidade conhecida da amostra, em mufla a 550 °C ate peso constante. Os resultados são expressos em percentagem em relação ao peso da amostra integral ou seca.

3.1.4 Umidade (Teor de água)

A determinação do teor de água foi realizada pelo método gravimétrico de volatilização, usando-se a estufa a 105 ± 3 °C.

3.2. Secagem

Antes de iniciar a secagem, foi determinado o teor de água inicial da amêndoa de castanha de caju, seguindo as recomendações de AOAC (1995), que consistiu em submeter as amostras em estufa a uma temperatura de 105 ± 2 °C por um período de 72 h para permitir a retirada total da água.

As amostras de amêndoa de castanha de caju foram dispostas em camada delgada, em bandejas de tela de aço inox e levados para o secador FANEM 330, composto de seis compartimentos, com circulação forçada de ar, em cada compartimento. Para cada temperatura estudada (50, 60, 70 e 80 °C), a secagem foi realizada até atingir o teor de água de equilíbrio.

Conhecendo-se o teor de água inicial das amostras, foi acompanhada a perda de massa das amostras de amêndoas de castanha de caju, utilizando-se uma balança analítica. Para determinar o teor de água, baseou-se na seguinte equação:

$$\%X \text{ (b.u)} = \frac{M_i - M_t}{M_i} \cdot 100 \quad (18)$$

em que: %X b.u. - teor de água na base úmida, (%)

M_i - massa de água inicial (g)

M_t - massa de água evaporada no tempo t (g)

Para determinar a razão de teor de umidade adimensional, usou-se a seguinte relação:

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} \quad (19)$$

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 (%)

Com os dados experimentais de secagem das amêndoas de castanha de caju em camada fina, foram testadas as Equações 4, 6, 7, 9, 13 e 15. As constantes de secagem destas equações foram obtidas por análises de regressão não linear utilizando-se o método de estimação Quasi—Newton contido no software STATSOFT STATISTICA 7.0. No caso da solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, o raio equivalente (R_e) foi determinado pela seguinte relação;

$$R_e = \frac{\sqrt[3]{a.b.c}}{2} \quad (20)$$

em que a, b e c são, respectivamente, o maior, médio e menor diâmetro (em metros) da amêndoa de castanha de caju, que neste caso, é tomado como sendo semelhante a um elipsóide triaxial.

A esfericidade, φ , da amêndoa da castanha de caju foi determinada por:

$$\varphi = \frac{d_e}{d_c} \quad (21)$$

em que,

d_e = diâmetro de uma esfera de volume igual ao da amêndoa, também chamado de diâmetro da esfera equivalente (m)

d_c = diâmetro da menor circunferência que circunscreve a projeção da amêndoa na posição de repouso (m)

3.3. Extração

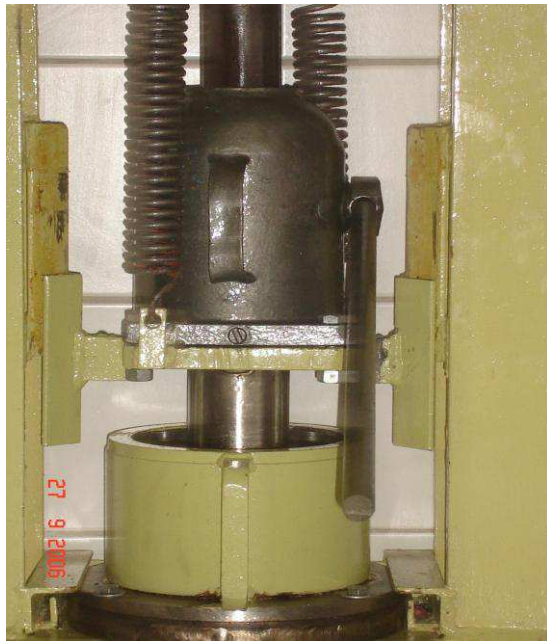


Figura 7 – Prensa hidráulica de 30 toneladas

O azeite foi extraído a frio, sem a necessidade de preparo prévio, nem de solventes, com uma prensa hidráulica de 30 toneladas, com capacidade para esmagar 2 kg de amostra por batelada. Após a obtenção do azeite, este foi filtrado com papel de filtro, para separar partículas que são arrastadas com o azeite no processo da extração mecânica.

3.4. Caracterização do óleo de amêndoa de castanha de caju

3.4.1. Determinação dos Índices

Os índices – acidez, peróxido, saponificação, matéria insaponificável e refração – foram determinados seguindo os métodos oficiais e as recomendações da American Oil Chemists' Society (AOCS). Estas determinações estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 5 – Determinações dos índices pelos métodos oficiais e as recomendações da AOCS 2006

| Determinações | Método |
|-----------------------------------|---------------|
| Índice de acidez | AOCS Cd 3d-63 |
| Índice de peróxido | AOCS Cd 8-53 |
| Índice de saponificação | AOCS Tl 1a-64 |
| Índice de matéria insaponificável | AOCS Ca 6b-53 |
| Índice de refração (40°C) | AOCS Cc 7-25 |

3.4.2. Caracterização química – qualidade do óleo

A composição em ácidos graxos do óleo foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando-se o método oficial AOCS Ce 1-62. A cromatografia gasosa é uma técnica que serve para separar gases ou substâncias voláteis. Essa separação é baseada na diferença da distribuição das substâncias da amostra analisada entre uma fase estacionária (sólido ou líquido) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS, 2000).

O aparelho utilizado foi o Cromatógrafo VARIAN CP 3800 (Figura 8), com detector de ionização de chama FID. Foram identificados e quantificados os seguintes ácidos graxos:

- Ácido palmítico
- Ácido Palmitoléico
- Ácido esteárico
- Ácido oléico
- Ácido linoléico
- Ácido linolênico
- Ácido araquídico
- Ácido lignocérico



Figura 8 - Cromatógrafo VARIAN CP 3800

As possíveis estruturas dos compostos foram avaliadas através da análise de CG-MS e comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 12, empregando índices de similaridade (IS).

Antes de serem submetidas à análise cromatográfica as amostras do óleo da amêndoa da castanha de caju foram esterificadas pelo método oficial AOCS Ce 2-66, resultando nos ésteres metílicos do ácidos graxos. O procedimento experimental consistiu em pesar 0,2 g da amostra em um balão, adicionar 3,0 mL de KOH 0,5M, fazendo o refluxo por 4 minutos (contando a partir da primeira gota da solução). Adicionou-se 7,5 mL da solução de esterificação e fez-se o refluxo por 30 min. Colocou-se o conteúdo dentro do funil de separação. Adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25 mL de água destilada. Agitou-se e deixou-se separar as duas fases. A parte inferior foi transferida para outro funil de separação, onde adicionou-se 12,5 mL de éter etílico e 25 mL de água destilada. Desprezou-se a parte inferior usando papel de filtro, no próprio tubo, com sulfato de sódio anidro contido no papel de filtro no funil.

A identificação destes ésteres metílicos se baseia na comparação com o tempo de retenção dos ésteres das soluções padrões. As condições das análises cromatográficas foram:

Tabela 6 - Condições das análises cromatográficas

| Especificações | |
|-------------------------|---|
| Tipo de coluna | CP WAX 52 CB (30 m X 0,32 mm); DF: 1 µm |
| Temperatura do injetor | 200 °C |
| Temperatura do detector | 250 °C |
| Gás de arraste | Hélio |
| Fluxo | 1,0 mL/min |

Estas especificações foram fornecidas na parte computacional do CG (Figura 9). Recomenda-se a temperatura inicial da coluna cerca de 80 °C e a temperatura final de 250 °C, de acordo com a seguinte rampa de aquecimento:

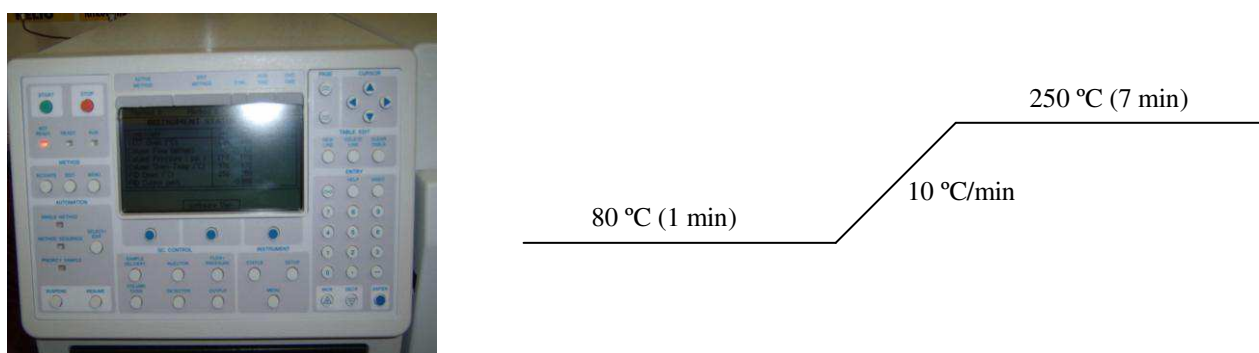


Figura 9 – Painel de controle onde se fornece as especificações das análises e a rampa de aquecimento

3.4.3. Caracterização física

Na caracterização física foi determinada a massa específica, utilizando um picnômetro de 50 ml. A massa específica das amostras do óleo da amendoa de castanha de caju foi calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro, como representado pela Equação 22.

$$\rho = \frac{(C - A)}{(B - A)} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (22)$$

em que, ρ - Massa específica (g/mL)

A - Massa do picnômetro (g)

B - Massa do picnômetro + amostra (g)

C - Massa do picnômetro + água destilada (g)

$\rho_{\text{água}}$ - Densidade da água (g/mL)

3.5. Armazenamento

O armazenamento do óleo foi em frascos herméticos de vidro de 70 mL e um espaço sob o óleo de 5 mL. Na estocagem o efeito da luminosidade foi estudado deixando uma parte das amostras exposta à luz do ambiente enquanto a outra parte das amostras completamente isolada da luz; neste caso os frascos foram cobertos com folia de alumínio e armazenados num armário fechado, de acordo com a Figura 10.



Figura 10 – Embalagem das amostras do óleo de amêndoa de castanha de caju

O período de armazenamento foi de 120 dias onde a cada 30 dias amostras foram analisadas quanto a seus índices, densidade, além da sua aparência, cor e odor. A cada 60 dias foram realizadas análises da composição das amostras do óleo da amêndoa da castanha de caju com relação ao teor de ácidos graxos.

3.6. Tratamento Estatístico

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com o esquema fatorial 3 x 2 x 5 e 2 repetições, considerando os fatores:

- 1) secagem com 3 níveis – sem secagem, secagem a 50 °C e secagem a 70 °C;
- 2) embalagem com 2 níveis – sem efeito da luz, com efeito da luz;
- 3) armazenagem com 5 níveis – t = 0, t = 30, t = 60, t = 90 e t = 120 dias.

Foi utilizado o software ASSISTAT 7.5 beta (2006) para realizar a análise estatística.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química das amostras da amêndoa de castanha de caju se encontra na Tabela 7. Observa-se que os resultados estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores.

Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química da amêndoa de castanha de caju

| | Autor (Kross, 2008) | MELO et al. (1998) | PEIXOTO (2003) | LIMA et al. (2004) | AREMU et al. (2006) |
|--------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|
| Umidade (%b.u) | 5,98 ± 0,21 | 5,05 ± 0,28 | 2,0 ± 9,0 | 3,29 | 5,7 ± 0,2 |
| Proteína bruta (%) | 24,3 ± 0,3 | 22,11 ± 0,97 | 20,0 ± 21,0 | 24,5 | 25,3 ± 0,2 |
| Extrato etéreo (%) | 47,31 ± 0,36 | 46,28 ± 0,47 | 45,0 ± 47,0 | 46,64 | 36,7 ± 0,1 |
| Cinzas (%) | 2,31 ± 0,06 | 2,40 ± 0,04 | - | 2,50 | 4,4 ± 0,1 |

Após a extração do óleo da amêndoa, a torta foi analisada quanto as suas características físico-químicas, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização físico-química da torta (co-produto da prensagem) de castanha de caju

| Determinação | Teor |
|---------------------------|--------------|
| Teor da água (%b.u) | 5,61 ± 0,11 |
| Proteína bruta ((N*6,25)% | 38,1 ± 0,7 |
| Extrato etéreo (%) | 20,11 ± 0,42 |
| Cinzas (%) | 2,78 ± 0,10 |

Nota-se que as operações de aquecimento e prensagem das amêndoas elevaram os conteúdos de proteína e cinzas na torta e reduziram os níveis de umidade e extrato etéreo em relação à amêndoa integral. O teor de proteína bruta aumentou de 24,3 para 38,1% (um acréscimo de 13,8%) e da mesma forma houve um aumento de 0,47% no teor de cinzas. Por outro lado houve uma redução de 27,10% no teor de extrato etéreo, e 0,37% no teor de umidade. Um comportamento semelhante nos teores destas determinações também foi constatado por LIMA et al. (2004) quando estudaram a obtenção e caracterização dos principais produtos de caju.

4.1. Cinética de secagem

4.1.1. Modelos empíricos e semi-teóricos

Os dados experimentais da secagem de amêndoas da castanha de caju foram ajustados aos modelos empíricos de Wang & Singh e Thompson e aos modelos semi-teóricos de Page, Henderson & Pabis e Lewis, Dois termos. No caso dos modelos de Wang & Singh e Thompson os parâmetros de ajustes, “a” e “b”, na equação não são correlacionados com os mecanismos envolvidos durante o processo de secagem, ou seja, os fenômenos de transferência de massa e calor. Todavia obteve-se um ajuste satisfatório com valores dos coeficientes de determinação entre 98,59 e 99,75% para o modelo de Wang & Singh, e entre 89,53 e 99,75% para o modelo de Thompson. Estas curvas estão ilustradas nas Figuras 11 e 12.

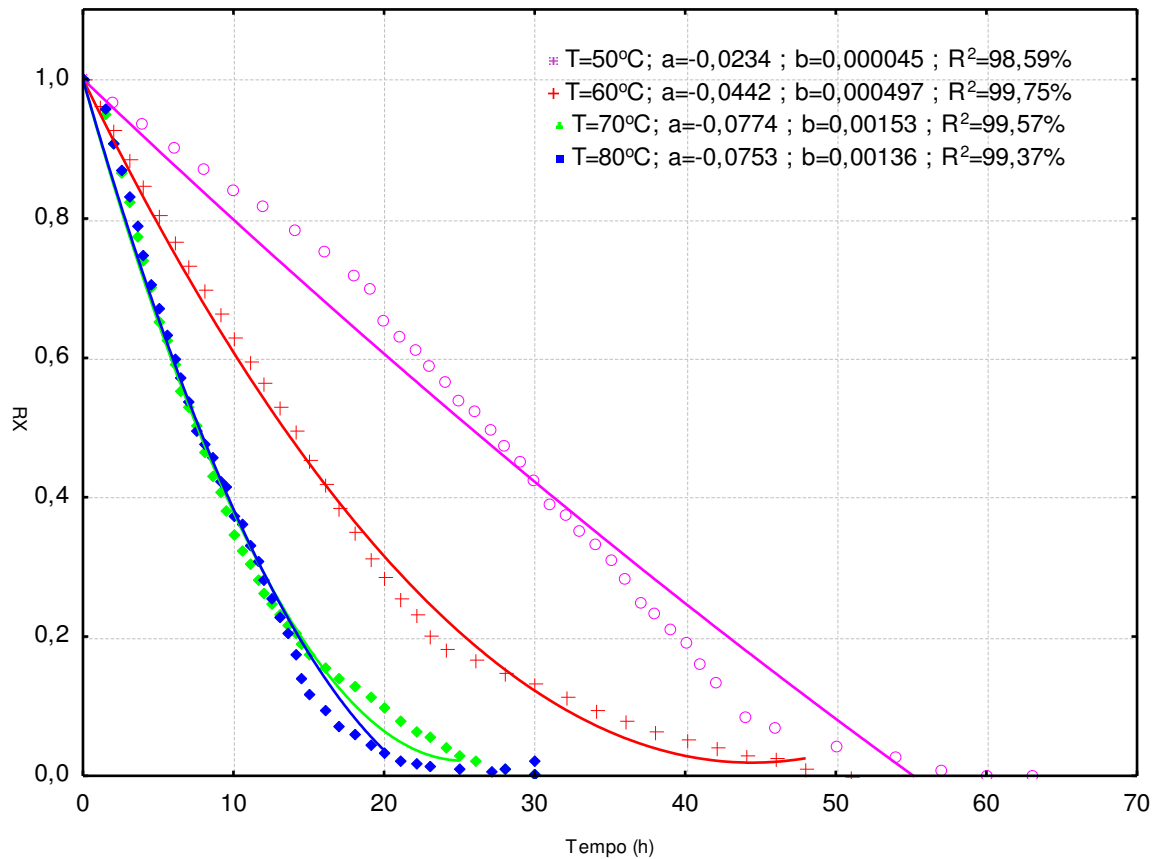


Figura 11 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Wangh & Singh

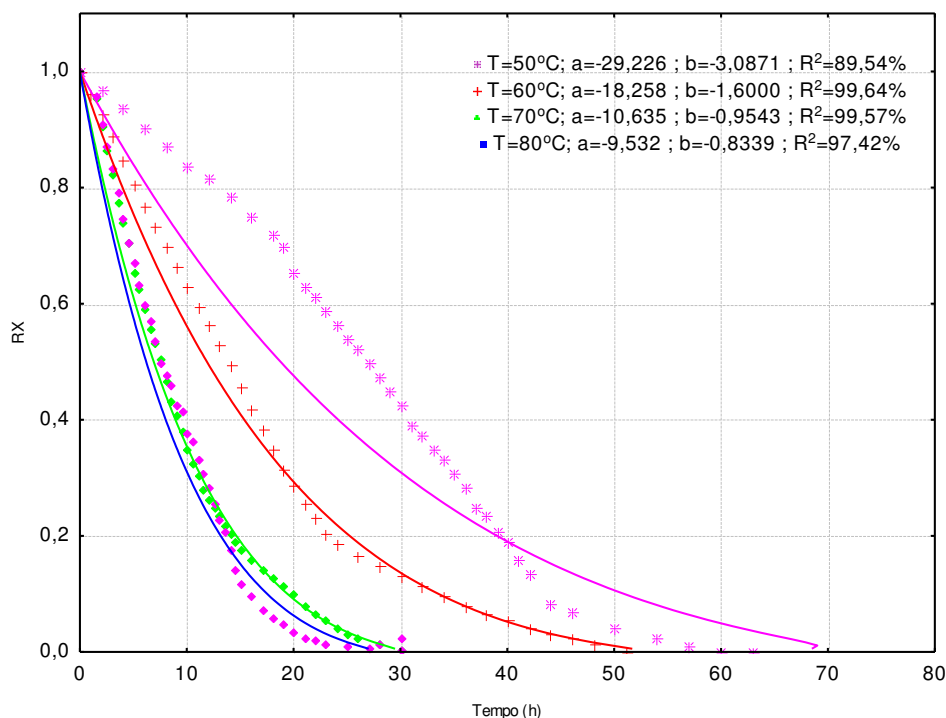


Figura 12 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Thompson

As constantes relacionados à taxa de secagem, chamados de “k”, dos modelos semi-teóricos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros estimados dos modelos de Page, Henderson & Pabis, Lewis, Dois termos na secagem às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C

| | Temperatura (°C) | | | |
|----------------------------------|------------------|--------|--------|--------|
| | 50 | 60 | 70 | 80 |
| <u>Modelo empírico</u> | | | | |
| ▪ Page | | | | |
| $k_P \times 10^{-5} (s^{-1})$ | 0,032 | 0,621 | 1,362 | 1,331 |
| n | 1,961 | 1,332 | 1,317 | 1,418 |
| R ² | 99,52 | 99,87 | 99,93 | 99,86 |
| ▪ Henderson & Pabis | | | | |
| $k_{HP} \times 10^{-5} (s^{-1})$ | 1,018 | 1,758 | 3,216 | 3,353 |
| R ² | 95,38 | 89,21 | 99,49 | 98,82 |
| ▪ Lewis | | | | |
| $k_L \times 10^{-5} (s^{-1})$ | 0,8662 | 1,6076 | 2,8264 | 2,8818 |
| R ² | 93,65 | 98,76 | 98,66 | 97,76 |
| ▪ Dois termos | | | | |
| $k_E \times 10^{-5} (s^{-1})$ | 1,018 | 1,758 | 3,216 | 3,353 |
| R ² | 95,38 | 89,21 | 99,49 | 98,82 |

k_P , k_{HP} , k_L e k_E são as constantes de secagem dos modelos de Page, Henderson & Pabis, Lewis e Dois termos respectivamente

As variáveis contidas na Tabela 10 foram estimadas pelo método Quasi-Newton. Pode-se afirmar que estes modelos se ajustaram de forma satisfatória, com R^2 variando entre 89,21 e 99,93%. OZDEMIR & DEVRES (1999), HEBBAR & RASTOGI (2001), KASHANINEJAD et al. (2007) e TARIGAN et. al. (2007), ao estudarem a cinética de secagem de amêndoas de avelã, pistachio, castanha de caju e noz macadâmia, respectivamente, em camada fina e diversas faixas de temperaturas, ajustaram os dados experimentais a vários modelos empíricos e matemáticos, e também obtiveram valores do coeficiente de determinação em intervalos semelhantes aos determinados.

No presente estudo obteve-se valores idênticos do coeficiente k para o modelo de Henderson & Pabis e o modelo de Dois termos em todas as temperaturas de secagem. Matematicamente tal comportamento era esperado, uma vez que o modelo de Dois termos foi desenvolvido pela extensão/pelo acréscimo de um segundo termo, “ $b \cdot \text{Exp}(-k_2 \cdot t)$ ”, ao modelo de Henderson & Pabis, “ $RX = a \cdot \text{Exp}(-k_1 \cdot t)$ ”.

Por outro lado observa-se que os valores dos coeficientes k aumentam em função da temperatura, ressaltando ainda o fato que nas temperaturas mais elevadas de 70 e 80°C os valores se encontram muito próximos. No caso dos modelos de Henderson & Pabis e de Dois termos a diferença foi de 0,492 s^{-1} com relação às duas temperaturas; no caso do modelo de Page essa diferença foi de 0,110 s^{-1} e para o modelo de Lewis uma diferença de 0,199 s^{-1} . Em geral o aumento da constante k de secagem destes modelos ocorre em função da temperatura, comportamento também encontrado nos trabalhos de OZDEMIR & DEVRES (1999), MOHAPATRA & RAO (2005), KASHANINEJAD et al. (2007), TARIGAN et al. (2007) e ROBERTS et al. (2008).

Observa-se ainda que o modelo de Page, com sua magnitude da constante de secagem (k_p), que representa o efeito das condições externas de secagem, é o modelo que melhor representa os dados experimentais com valores do coeficiente de determinação entre 99,52 e 99,93%. Segundo MADAMBA et al. (1996) e BABALIS & BELESSIOTIS (2004), a constante de secagem no modelo de Page pode ser utilizada como aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada à difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Page está representado na Figura 13.

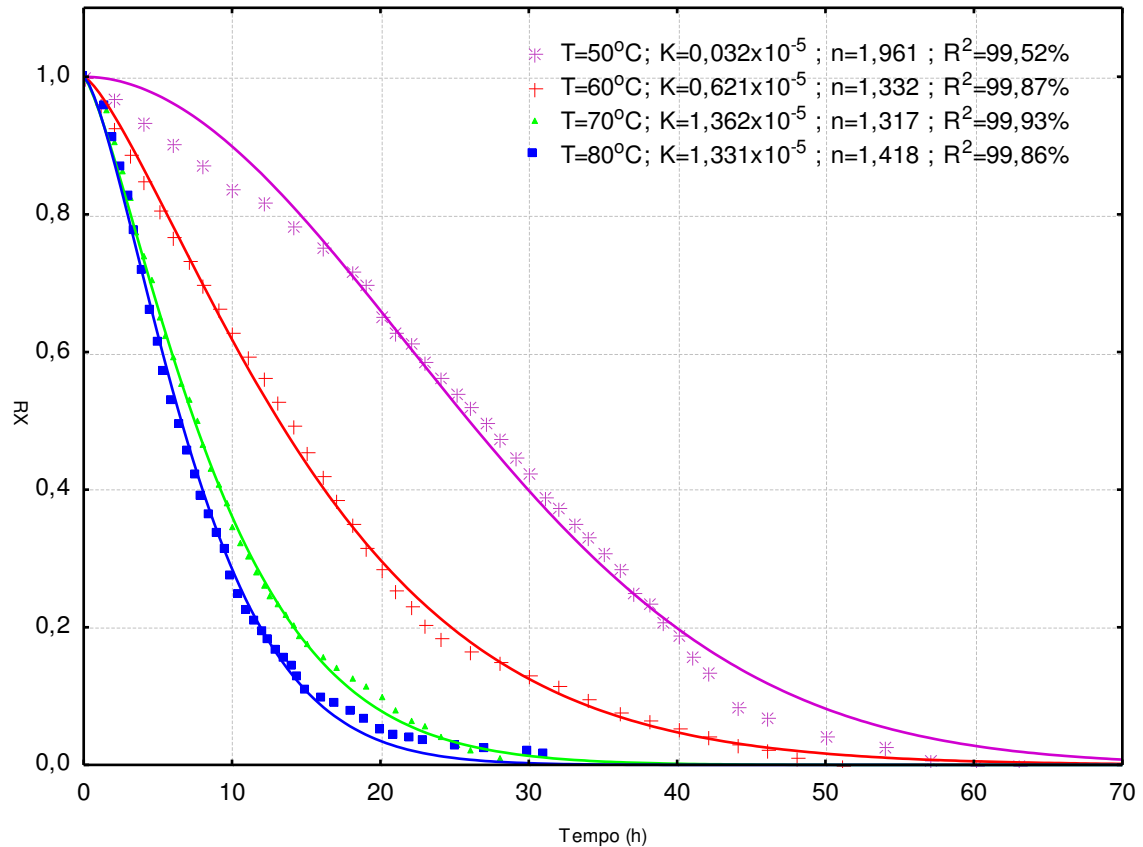


Figura 13 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Page

Ao estudarem vários modelos empíricos para descrever o processo de secagem de produtos com baixo teor de umidade, em camada delgada, DOYMAZ & PALA (2003), TARIGAN et al. (2007), KASHANINEJAD et al. (2007) e CORREA et al. (2007) concluíram que o modelo de Page representa melhor os dados experimentais. OZDEMIR & DEVRES (1999) tiveram melhor ajustes com o modelo de Page e o modelo de Dois termos, quando estudaram a cinética de secagem de amêndoas de avelã. ROBERTS et al. (2008) estudaram a cinética de secagem testando vários modelos empíricos e concluíram que os modelos de Page, Lewis e Henderson & Pabis representam satisfatoriamente os dados experimentais de secagem em camada delgada de vários sementes.

Os modelos de Lewis, Henderson & Pabis e de Dois termos estão apresentados nas Figuras 14 a 16.

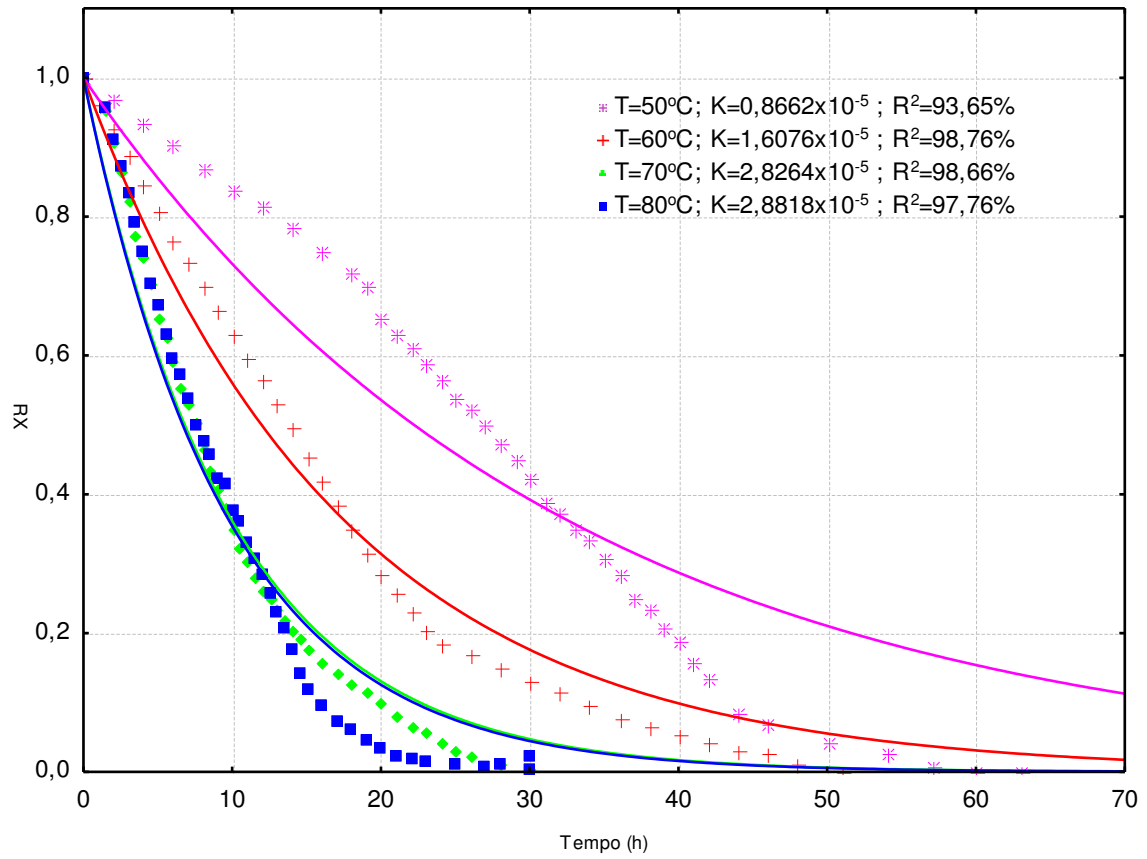


Figura 14 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Lewis

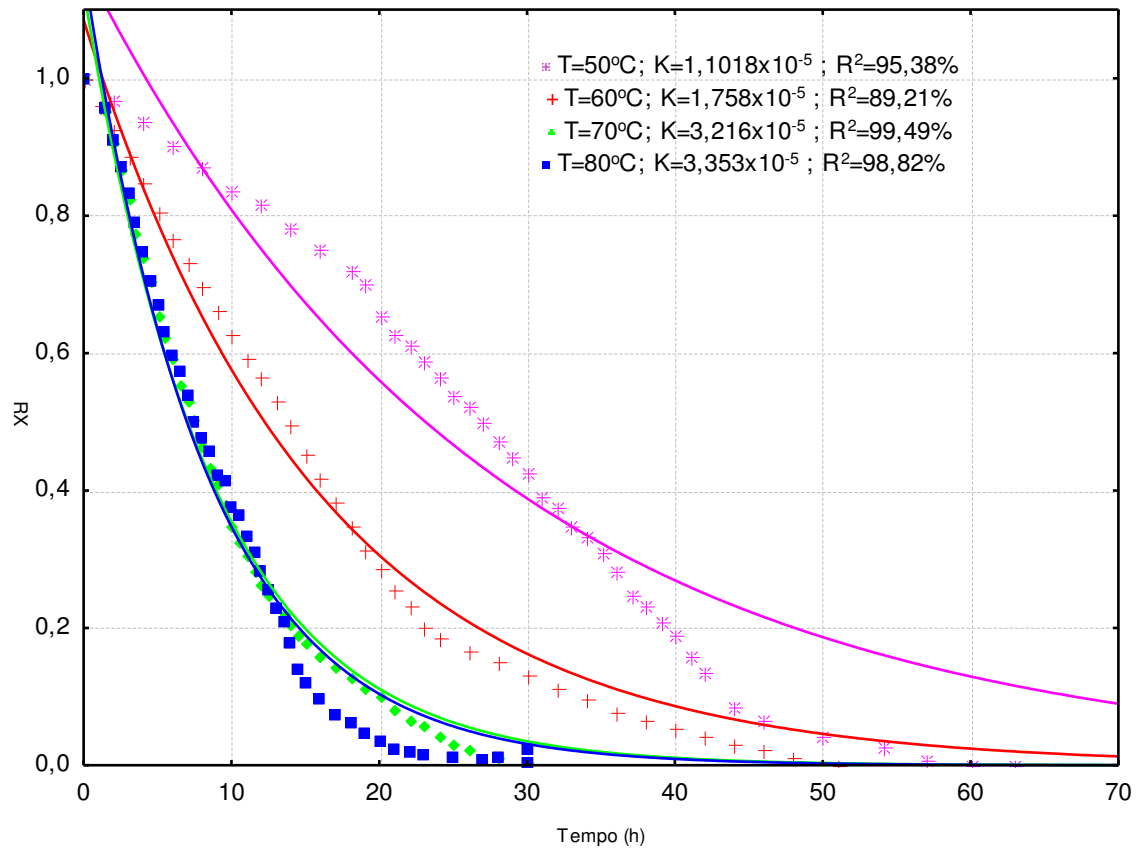


Figura 15 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Henderson & Pabis

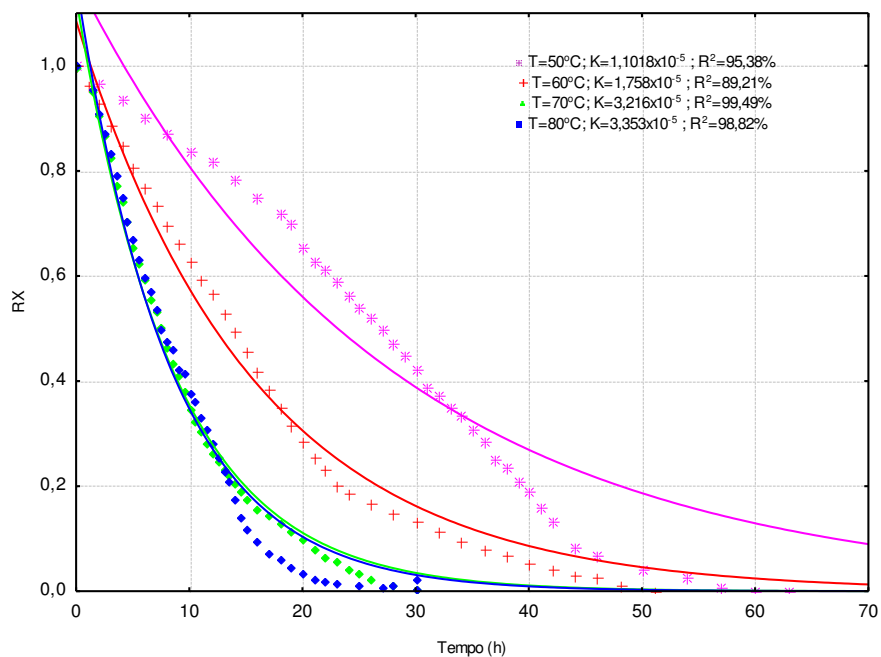


Figura 16 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo o modelo de Dois termos

A tendência das constantes dos modelos utilizados neste trabalho em função da temperatura pode ser melhor visualizado na Figura 17.

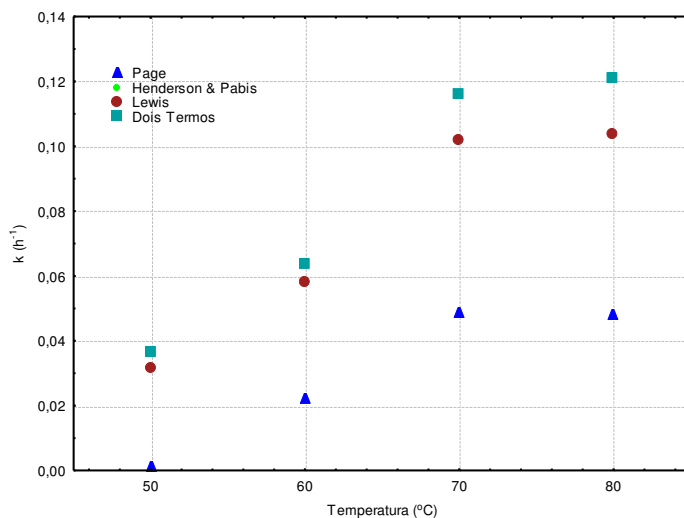


Figura 17 – Valores dos constantes de secagem dos modelos de Page, Henderson & Pabis, Lewis, Dois termos em função da Temperatura

A relação entre a constante de secagem, k , dos modelos de Page, de Henderson e Pabis e de Lewis e a temperatura do ar de secagem pode ser descrita pela Lei de Arrhenius a qual se representa graficamente na Figura 18.

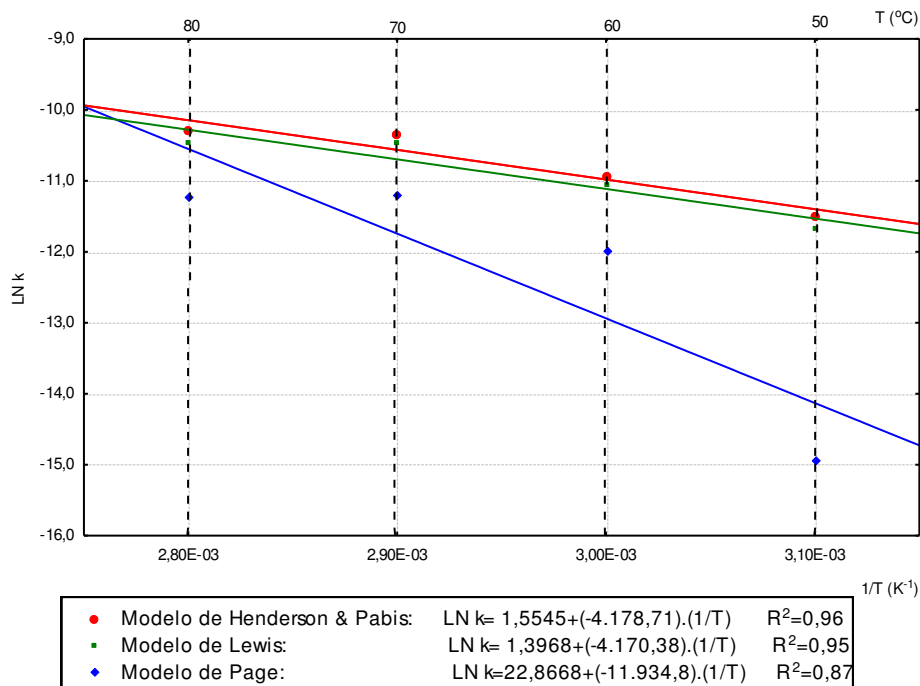


Figura 18 - Representação da Equação do Tipo Arrhenius para a constante de secagem k dos modelos de Henderson & Pabis, Lewis e Page para a secagem de amêndoa de castanha de caju em camada delgada nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C

Desta forma a energia de ativação envolvida no processo de secagem de amêndoas de castanha de caju em camada delgada, na faixa de temperatura entre 50 a 80°C, é de 99,23; 34,74 e 34,67 kJ/mol, estimada respectivamente pelo modelo de Page, de Henderson & Pabis e de Lewis. Observa-se que esta energia estimada pelos modelos de Henderson & Pabis e Lewis apresenta valores muito semelhantes, enquanto conforme o modelo de Page, esta energia apresenta um valor, aproximadamente, 3 vezes maior. Isto pode ser atribuído ao fato de que a constante k do modelo de Page na temperatura de 50°C situa-se na ordem de 10^{-7} , enquanto nas demais temperaturas obteve-se valores na ordem de 10^{-5} . Para entender melhor este fato, analisou-se o fenômeno físico durante a secagem através da curva de perda de massa das amostras da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo, aplicando-se a derivada (dM/dt) para detectar os picos característicos no gráfico. Esta análise gráfica esta apresentada nas Figuras 19 a 22.

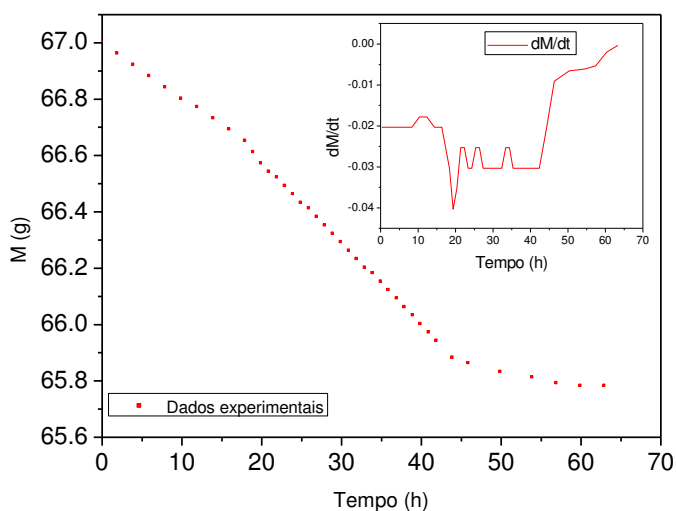


Figura 19 – Perda de massa em função do tempo na secagem à 50°C

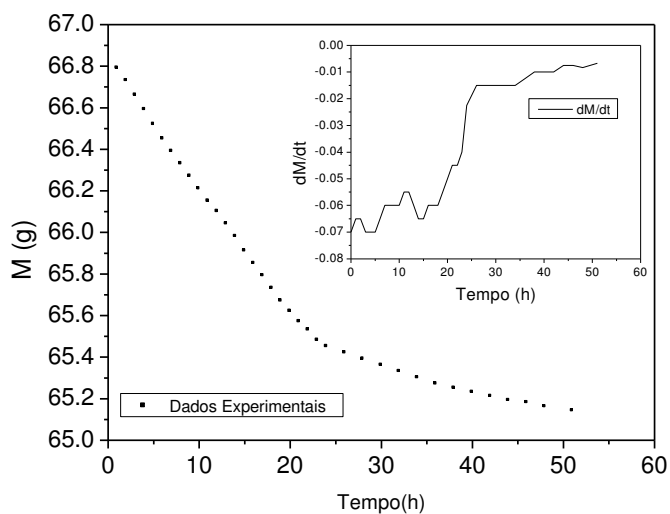


Figura 20 – Perda de massa em função do tempo na secagem à 60°C

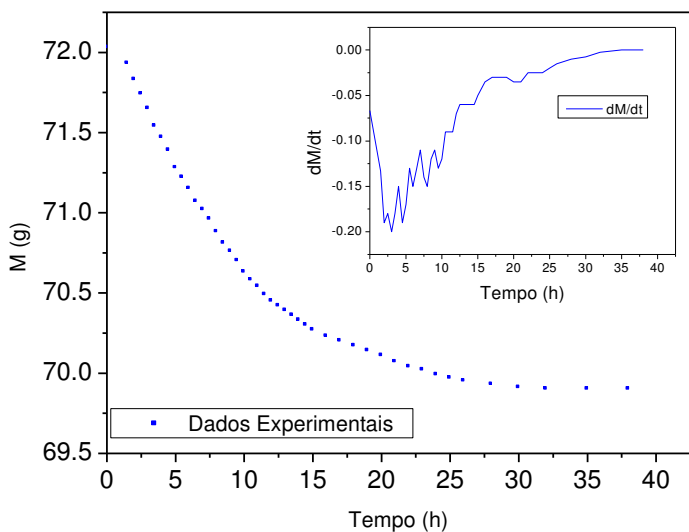


Figura 21 – Perda de massa em função do tempo na secagem à 70°C

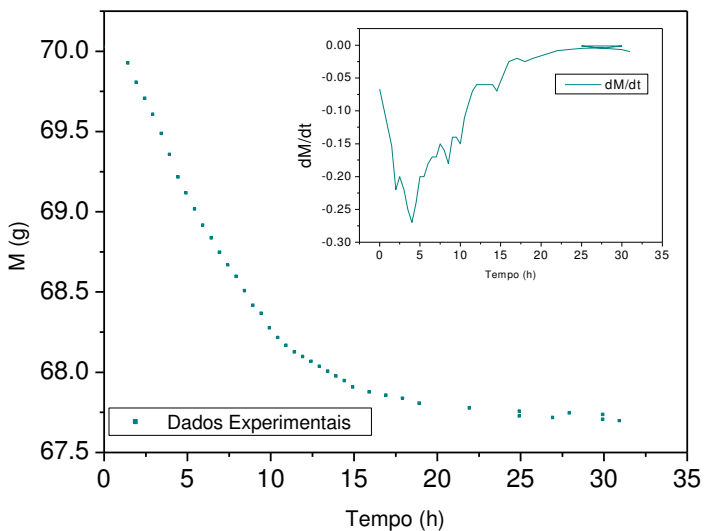


Figura 22 – Perda de Massa em função do tempo na secagem à 80°C

Na Figura 19 pode ser observado que o processo de secagem, levando-se em consideração a perda de massa (umidade), ocorreu praticamente a uma taxa de secagem constante durante as primeiras 16 horas, seguida por uma taxa decrescente. Enquanto que nas demais temperaturas, este comportamento não foi detectado. Este fenômeno a uma taxa constante nas primeiras horas de secagem a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ possivelmente ocorre em função das propriedades termodinâmicas do ar de secagem, mais especificamente o binômio

temperatura de ar de secagem/umidade relativa do ar e ainda considerando o conteúdo de água inicial do produto que é bastante baixo ($5,98 \pm 0,21$)%. Nestas condições operacionais pode-se assumir que os fenômenos de transferência de água e calor envolvidos neste processo a uma temperatura de 50°C ocorreram em uma taxa muito lenta.

Comparando o modelo de Page com os demais modelos empíricos citados neste trabalho, deve ser levado em consideração que na equação do modelo de Page, há um parâmetro “n” embutido como expoente, para que o modelo consiga descrever o processo físico. De acordo com a Tabela 12 verifica-se que os valores de n do modelo de Page para as temperaturas de 60 , 70 e 80°C foram muito semelhantes: $1,332$; $1,317$ e $1,418$ respectivamente, enquanto este valor para a temperatura de 50°C ficou em $1,961$. Para analisar o efeito deste parâmetro nos resultados foi calculado um valor médio de n que foi mantido constante para ajustar o modelo de Page aos dados experimentais. A média de n calculada foi de $1,356$ e a Figura 23 representa a comparação entre as 2 equações do modelo de Page, com n fixo igual a $1,356$ e com n como parâmetro de ajuste.

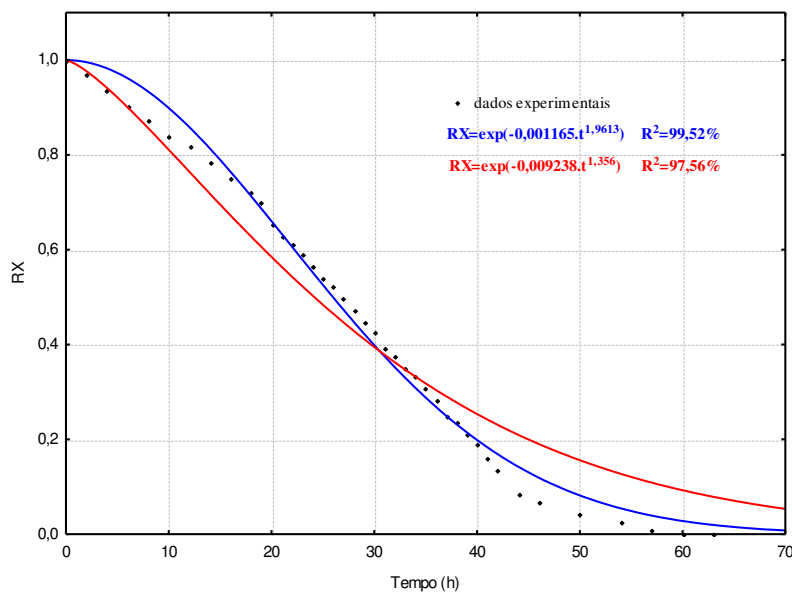


Figura 23 – Representação gráfica da comparação das equações do modelo de Page com n fixo e n como parâmetro para descrever o processo de secagem a 50°C

De acordo com a Figura 23 verifica-se que o valor de n fixo resulta numa redução do coeficiente de determinação de cerca de 2 pontos percentuais e por outro lado num acréscimo na constante de secagem de Page, apresentando um valor de $9,238 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ ($0,257 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), ou seja, aproximadamente 10 vezes maior que o valor encontrado para esta

constante quando o valor n não é mantida fixo. Ainda com base nesta análise, o valor de n fixo resulta uma energia de ativação de 54,78 kJ/mol, ou seja, uma redução de 45% com relação ao valor obtido de 99,23 kJ/mol. De ponto vista do fenômeno físico, ou seja, considerando os dados experimentais, este valor de 99,23 kJ/mol representa melhor a realidade, uma vez que já foi verificado na Figura 18 que a taxa dM/dt nas primeiras 16 h foi praticamente constante. Este comportamento constatado na temperatura de 50°C provavelmente não foi descrito pelos modelos de Lewis e Henderson & Pabis, resultando em valores para a energia de ativação na ordem de 34 kJ/mol, porque se trata de uma energia de ativação na faixa de temperatura estudada, que neste caso específico é de 50 a 80°C.

4.1.2. Modelo matemático

A solução analítica da segunda lei de Fick para uma esfera foi ajustada aos dados experimentais, considerando a difusividade efetiva constante ao longo do período de secagem, utilizando vários termos da série até obtenção do melhor ajuste.

Nas Figuras 24 a 27 estão apresentados as curvas de secagem das amostras de amêndoas de castanha de caju nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, utilizando vários termos da série.

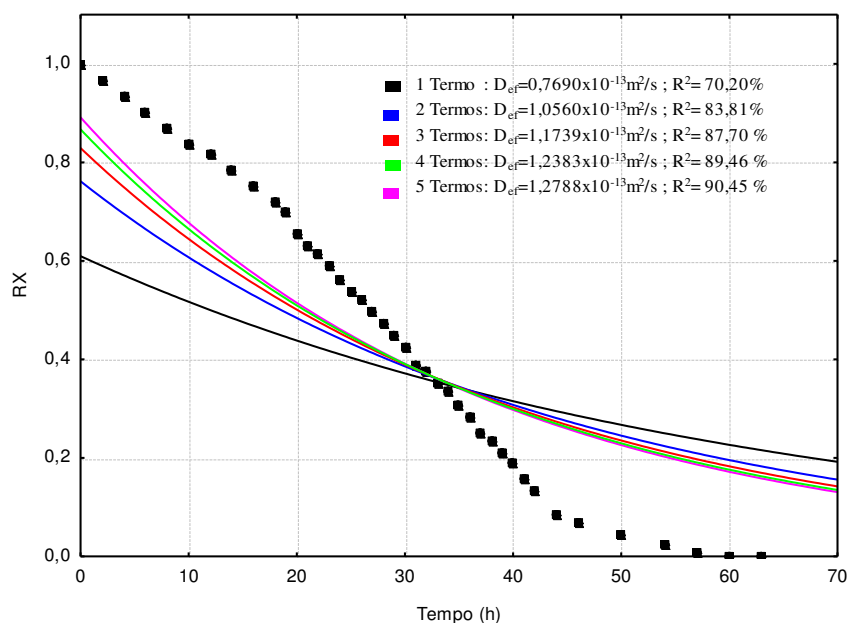


Figura 24 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju à temperatura de 50°C e curvas ajustadas segundo a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, usando até 5 termos da série

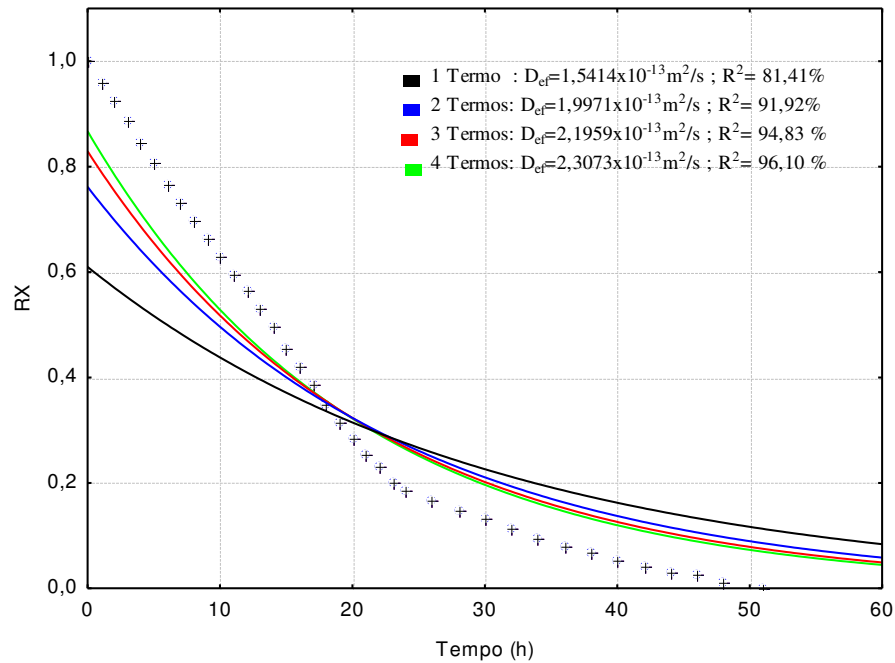


Figura 25 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju à temperatura de 60°C e curvas ajustadas segundo a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, usando até 4 termos da série

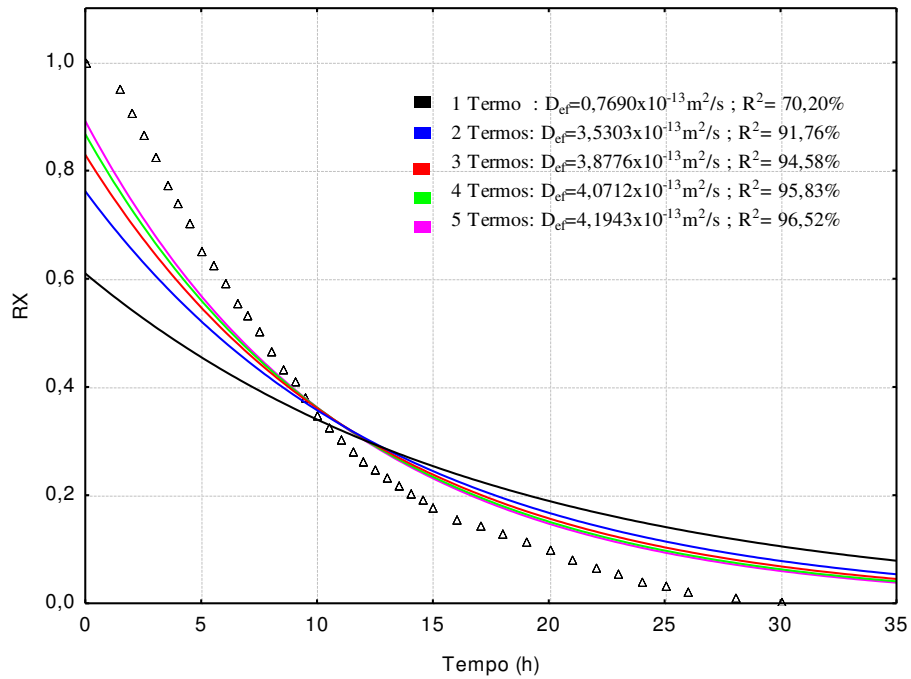


Figura 26 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju à temperatura de 70°C e curvas ajustadas segundo a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, usando ate 5 termos da série

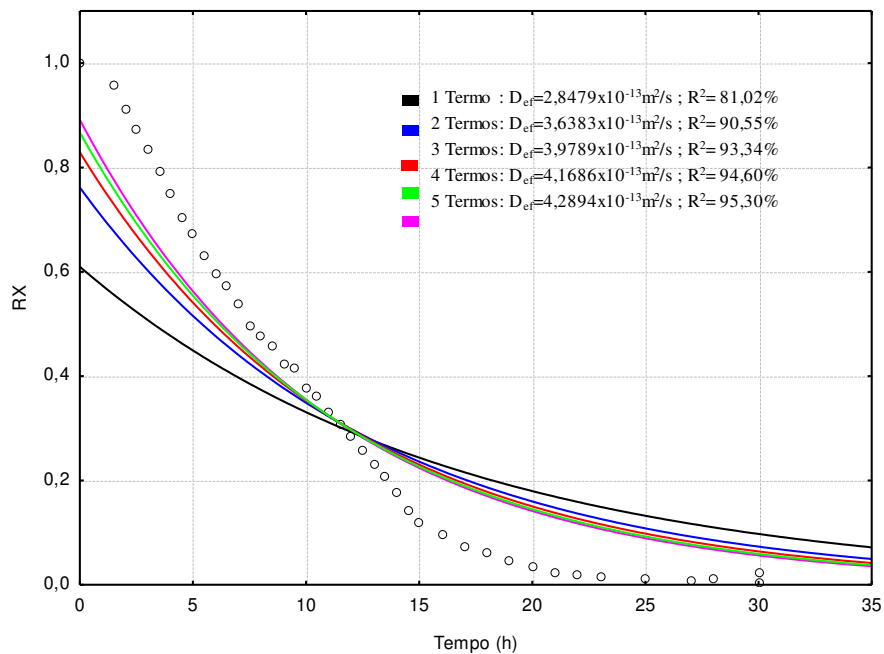


Figura 27 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju à temperatura de 80°C e curvas ajustadas segundo a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, usando ate 5 termos da série

Nestes gráficos (Figuras 24 – 27) pode-se observar que foram utilizados 5 termos da série da solução analítica para ajuste do modelo aos dados experimentais nas temperaturas de 50, 70 e 80°C e 4 termos da série para a curva a 60°C, visando o melhor ajuste aos dados experimentais.

Vale ressaltar que no tempo inicial (zero) da solução analítica utilizando 1, 2, 3, 4 e 5 termos da série, o valor de RX corresponde a 0,6098; 0,7618; 0,8293; 0,8673 e 0,8916 respectivamente. Este fato pode ser bem visualizado nas Figuras 24 a 27. No entanto não pode ser negligenciado o fato importante que para os dados experimentais no tempo zero, o RX equivale 1,0, ou seja, neste caso, na solução analítica da 2ª Lei de Fick cerca de 1,0% do potencial de secagem não está sendo levado em consideração, na estimação da difusividade efetiva.

O melhor ajuste, considerando o valor de R^2 , para todas as temperaturas está sendo apresentado na Figura 28.

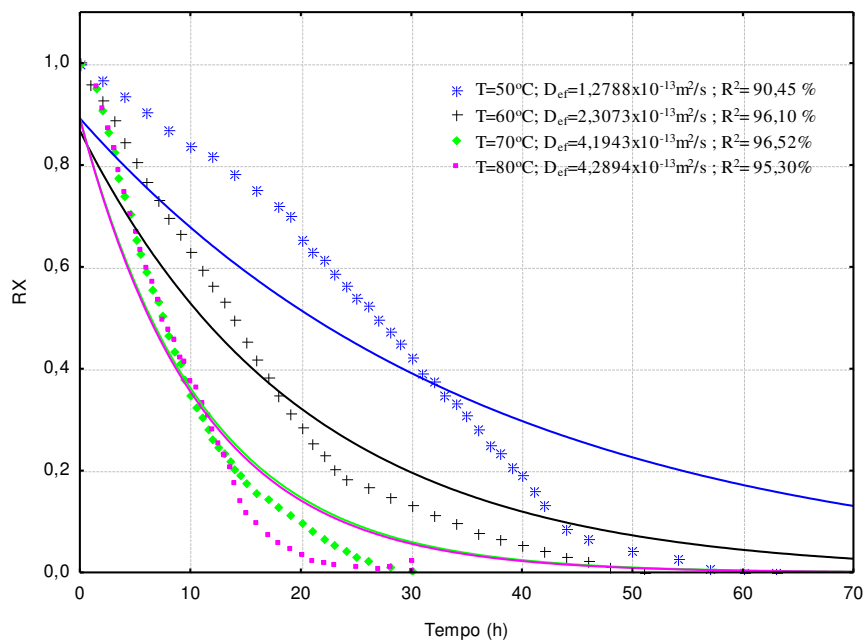


Figura 24 – Dados experimentais de secagem de amêndoas de castanha de caju às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C e curvas ajustadas segundo a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera

De acordo com a Figura 28 nota-se que as curvas de ajuste nas temperaturas mais elevadas (70 e 80°C), estão praticamente se sobrepondo, ou seja, o processo de secagem

está ocorrendo a uma taxa quase igual. Este fato pode ser melhor analisado levando-se em consideração os valores da difusividade efetiva.

Os valores da difusividade efetiva, D_{ef} , foram estimados pelo método de Quasi-Newton, obtendo-se valores de coeficientes de determinação satisfatórios entre 90,45 e 96,52%. Estes resultados estão apresentados na Tabela 11. Neste caso foi utilizado a Equação 4 e para calcular o raio equivalente, R_e , e a esfericidade, ϕ , as Equações 20 e 21, obtendo-se valores de $(0,407 \pm 0,021) \times 10^{-3}$ m e 0,83 respectivamente. Estes resultados estão de acordo com HEBBAR & RASTOGI (2001), que obtiveram $0,45 \times 10^{-3}$ m e 0,90 respectivamente.

Tabela 11 – Valores da difusividade efetiva, D_{ef} , estimados pelo ajuste dos dados experimentais à equação da solução analítica da 2ª Lei de Fick a 50, 60, 70 e 80°C, utilizando vários termos da série

| Temperatura (°C) | Termos | $D_{ef} \times 10^{-13} (\text{m}^2/\text{s})$ | R^2 (%) |
|------------------|--------|--|-----------|
| 50 | 1 | 0,7690 | 70,28 |
| | 2 | 1,0560 | 83,81 |
| | 3 | 1,1739 | 87,70 |
| | 4 | 1,2383 | 89,46 |
| | 5 | 1,2788 | 90,45 |
| 60 | 1 | 1,5414 | 81,41 |
| | 2 | 1,9971 | 91,92 |
| | 3 | 2,1959 | 94,83 |
| | 4 | 2,3073 | 96,10 |
| 70 | 1 | 2,7249 | 81,87 |
| | 2 | 3,5303 | 91,76 |
| | 3 | 3,8776 | 94,58 |
| | 4 | 4,0712 | 95,83 |
| | 5 | 4,1943 | 96,52 |
| 80 | 1 | 2,8479 | 81,02 |
| | 2 | 3,6383 | 90,55 |
| | 3 | 3,9789 | 93,34 |
| | 4 | 4,1686 | 94,60 |
| | 5 | 4,2894 | 95,30 |

De acordo com os resultados contidos na Tabela 11 pode ser observado como o valor de R^2 evolui em função dos termos da série da solução analítica da 2ª Lei de Fick. Também pode ser confirmado que a difusividade efetiva aumenta em função da

temperatura, apresentando valores máximos de 1,2788; 2,3073; 4,1943 e 4,2894 $\times 10^{-13}$ m^2/s para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, respectivamente. Este aumento em função da temperatura também foi observado por vários pesquisadores listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores da Difusividade efetiva, D_{ef} , estimados pela solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, segundo alguns autores

| Amostra | Condições Operacionais | D_{ef} (m^2/s) | Referências |
|-----------------------------|---|------------------------------|----------------------------|
| Avelã | T = 100-160°C X_i = 5-6% b.u. R_e = 9-11 mm | 2,301-11,75 $\times 10^{-7}$ | OZDEMIR & DEVRES (1999) |
| Amêndoa de Castanha de caju | T* = 100-120°C X_i = 7-7,5% b.s. R_e = 7 mm | 0,948-2,200 $\times 10^{-9}$ | HEBBAR & RASTOGI (2001) |
| Pistachio | T = 25-70°C X_i = 36-37% b.u. R_e = 6,5 mm | 5,42-9,29 $\times 10^{-10}$ | KASHANINEJAD et al. (2007) |

T*: secagem num forno de infravermelho (3-15 μm)

De acordo com a Tabela 12, os resultados obtidos de D_{ef} para estas amostras semelhantes, em termos das características físicas e físico-químicas às amêndoas da castanha de caju, percebe-se que os valores variam entre as ordens de grandeza de 10^{-7} a 10^{-9} m^2/s , enquanto neste trabalho o valor de D_{ef} esta na ordem de 10^{-13} m^2/s . Tal comportamento poderia ser atribuído às condições operacionais de cada experimento, levando se em consideração o binômio das propriedades termodinâmicas do ar, umidade relativa e temperatura ambiente. Além disto, os pesquisadores OZDEMIR & DEVRES (1999) e HEBBAR et al. (2001) empregaram temperaturas de secagem mais elevadas nos seus experimentos. Já que KASHANINEJAD et al. (2007) usaram amostras de pistachio com teores de umidade iniciais mais elevados (36-37% b.u.) com relação ao presente trabalho (4-6% b.u.).

Na Figura 29 se encontra a influência da temperatura na difusividade efetiva, D_{ef} , ajustada pela solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera, descrita por meio da equação do tipo Arrhenius.

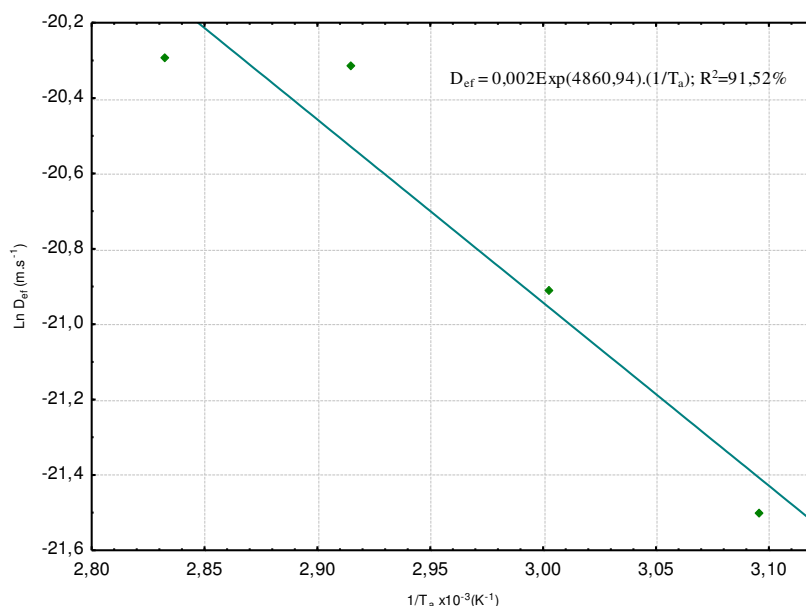


Figura 29 – Representação do modelo de Arrhenius para a difusividade efetiva, D_{ef} , durante a secagem de amêndoa de castanha de caju em camada delgada

Observa-se na Figura 29 que a linearidade encontrada evidencia a uniformidade da taxa de secagem dentro da faixa de temperatura estudada. Neste caso a relação entre a difusividade e a temperatura absoluta pode ser expressa como:

$$D_e = 0,002 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{4860,94}{T_a}\right)$$

De acordo com esta equação a energia de ativação para o fenômeno de secagem de amêndoas de castanha de caju foi de 40,42 kJ/mol para a faixa de temperatura entre 50 e 80 °C; da mesma forma tem-se que o valor da constante da difusividade igual a 0,002 m²/s. Termodinamicamente, a energia de ativação é definida, como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto. Nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade de água no produto. ZOGZAS et al. (1996) ressaltaram que a energia de ativação de produtos agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ/mol; em virtude disso pode se confirmar que o resultado encontrado para este trabalho encontra-se dentro da faixa. ROBERTS et al. (2008) encontraram um valor de E_a (40,14 kJ/mol) semelhante ao presente trabalho, quando estudaram a cinética de secagem de sementes de uva numa estufa à temperaturas entre 40 e 60°C.

OZDEMIR & DEVRES (1999) ao estudaram a cinética de secagem de avelã entre 100 e 160 °C, estimaram o valor de 34,10 kJ/mol para a energia de ativação e 0,014 m²/s

para a constante da difusividade, valores bem próximos e que satisfazem os resultados do presente estudo.

No estudo da cinética de secagem de amêndoas de castanha de caju, utilizando uma estufa de infravermelho e temperaturas entre 100 e 120°C, HEBBAR & RASTOGI (2001) ajustando os dados experimentais à 2ª Lei de Fick, estimaram uma difusividade efetiva de 28,7 kJ/mol, resultado também bastante semelhante ao encontrado neste trabalho.

Também, KASHANINEJAD et al. (2007), estudando a cinética de secagem de pistache num intervalo de temperatura entre 25 e 70 °C obtiveram valores de 30,79 kJ/mol e $-9,98 \text{ m}^2/\text{s}$ respectivamente para a energia de ativação e a constante da difusividade. Num outro estudo com grãos de milho estes pesquisadores obtiveram uma energia de ativação de 34,17 kJ/mol numa faixa de temperatura de 25-70°C.

Igualmente aos resultados obtidos por KASHANINEJAD et al. (2007), DOYMAZ & PALA (2003) obtiveram resultados bem aproximados ao presente trabalho de que foram de $E_a = 30,56 \text{ kJ/mol}$ e $D_o = 6,144 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, quando secaram grãos de milho numa estufa à temperaturas entre 55 e 75°C.

4.1.3 Modelos empíricos versus modelo matemático

Para estabelecer uma comparação entre os modelos empíricos e matemáticos levou-se em consideração os valores das constantes de secagem “k” e o coeficiente de difusão da solução analítica da 2ª Lei de Fick, D_{ef} . Haja vista, que o coeficiente de difusão envolve a geometria esférica unidirecional do produto pelo termo ($\Pi^2/R_c^2 = 5,960 \times 10^{-7} \text{ m}^{-2}$), ou seja, a transferência de massa e calor por área superficial por unidade de tempo, se faz necessário envolver esta geometria da esfera na constante de secagem dos modelos empíricos. Desta forma obtêm-se as constantes expressas por área superficial por unidade de tempo, apresentadas na Tabela 13, que por sua vez foram comparadas com os coeficientes de difusão, D_{ef} .

Tabela 13 – Valores das constantes de secagem dos modelos de Page, de Henderson & Pabis, de Lewis e dos coeficientes de difusão da Lei de Fick

| Temperatura (°C) | Page (10^{-13} m ² /s) | Henderson & Pabis (10^{-13} m ² /s) | Lewis (10^{-13} m ² /s) | Lei de Fick (10^{-13} m ² /s) |
|---------------------|---|---|--|--|
| 50 | 0,054 | 1,709 | 1,453 | 1,279 |
| 60 | 1,043 | 2,950 | 2,697 | 2,307 |
| 70 | 2,285 | 5,396 | 4,742 | 4,194 |
| 80 | 2,233 | 5,625 | 4,835 | 4,289 |

De acordo com os resultados da Tabela 13, pode ser verificado que todos as constantes têm a mesma ordem de grandeza de 10^{-13} com exceção da constante de secagem do modelo de Page na temperatura de 50°C, apresentando um valor na ordem de 10^{-15} , fato já discutido no item 4.1.1. Ainda analisando a comparação das constantes da secagem e os coeficientes de difusão, nota-se que o modelo de Lewis e a solução analítica da 2ª Lei de Fick para uma esfera têm valores muito próximos.

4.2. Caracterização físico-química e química do óleo da amêndoa da castanha de caju

Na extração do óleo de castanha de caju, obteve-se um rendimento de 8,5%. As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim, são determinados o índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de matéria insaponificável, índice de refração, além das propriedades físicas: Massa específica, aparência, cor e odor.

4.2.1. Determinação dos índices físico-químicos e químico

Nas Tabelas 14 e 15 encontram-se os resultados dos índices e propriedades físicas do óleo da amêndoa de castanha de caju acondicionado hermeticamente em frascos *expostos e não expostos* à luz, durante 120 dias de armazenamento; óleo extraído de amêndoas com 3 tratamentos diferentes: *não submetidas à secagem, submetidas à secagem de 50 °C e submetidas à secagem de 70 °C*.

Tabela 14 – Caracterização do óleo da amêndoa de castanha de caju sem a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias

| Determinação | Óleo extraído de amêndoas sem secagem | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Período de armazenamento (dias) | | | | |
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Índice de Acidez (%) | 0,90 ± 0,01 | 1,45 ± 0,04 | 1,63 ± 0,02 | 1,80 ± 0,04 | 1,91 ± 0,06 |
| Índice de Peróxido (%) | 0,82 ± 0,01 | 0,88 ± 0,01 | 0,92 ± 0,01 | 1,49 ± 0,01 | 2,02 ± 0,01 |
| Índice de Saponificação (%) | 197,2 ± 0,6 | 195,2 ± 0,3 | 199,0 ± 0,7 | 198,9 ± 0,3 | 198,0 ± 0,7 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,17 ± 0,03 | 0,19 ± 0,00 | 0,19 ± 0,01 | 0,18 ± 0,02 | 0,16 ± 0,02 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9766±0,0004 | 0,9823 ± 0,0002 | 0,9990±0,0001 | 0,9956±0,0004 | 0,9900±0,0001 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |

Cont.. Tabela 14

| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=50°C | | | | | |
|---|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Determinação | Período de Armazenamento (dias) | | | | |
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Índice de Acidez (%) | 0,89 ± 0,06 | 1,38 ± 0,04 | 1,60 ± 0,06 | 1,81 ± 0,03 | 1,99 ± 0,03 |
| Índice de Peróxido (%) | 0,80 ± 0,03 | 0,86 ± 0,04 | 0,90 ± 0,04 | 1,48 ± 0,04 | 2,06 ± 0,04 |
| Índice de Saponificação (%) | 196,9 ± 2,8 | 195,9 ± 2,1 | 198,4 ± 1,7 | 197,4 ± 1,7 | 197,8 ± 3,4 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,21 ± 0,03 | 0,22 ± 0,04 | 0,20 ± 0,01 | 0,20 ± 0,01 | 0,18 ± 0,01 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9701±0,0001 | 0,9802±0,0005 | 0,9561±0,0001 | 0,9652±0,0005 | 0,9861±0,0005 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=70°C | | | | | |
| Índice de Acidez (%) | 0,92 ± 0,03 | 1,44 ± 0,03 | 1,65 ± 0,04 | 1,81 ± 0,04 | 2,01 ± 0,04 |
| Índ. de Peróxido (%) | 0,81 ± 0,04 | 0,89 ± 0,04 | 0,90 ± 0,01 | 1,50 ± 0,04 | 2,10 ± 0,01 |
| Índice de Saponificação (%) | 195,9 ± 0,6 | 196,7 ± 1,9 | 196,1 ± 2,2 | 196,9 ± 1,3 | 199,1 ± 0,8 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,21 ± 0,03 | 0,18 ± 0,01 | 0,20 ± 0,01 | 0,19 ± 0,00 | 0,22 ± 0,04 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9800±0,0008 | 0,9789±0,0006 | 0,9799±0,0006 | 0,9800±0,0001 | 0,9834±0,0003 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |

Tabela 15 – Caracterização do óleo da amêndoa de castanha de caju com a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias

| Óleo extraído de amêndoas sem secagem | | | | | |
|---|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Determinação | Período de Armazenamento (dias) | | | | |
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Índice de Acidez (%) | 0,90 ± 0,03 | 1,91±0,04 | 2,21±0,04 | 2,44±0,03 | 2,66±0,04 |
| Índice de Peróxido (%) | 0,82 ± 0,02 | 1,53±0,02 | 1,80±0,03 | 2,51±0,05 | 3,98±0,08 |
| Índice de Saponificação (%) | 197,2 ± 1,6 | 188,3±0,9 | 199,2±0,8 | 199,1±5,0 | 197,3±1,6 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,19 ± 0,01 | 0,19±0,00 | 0,18±0,01 | 0,21±0,01 | 0,21±0,02 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9766±0,0004 | 0,9856±0,0023 | 0,9888±0,0006 | 0,9979±0,0006 | 0,9872±0,0005 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=50°C | | | | | |
| Índice de Acidez (%) | 0,89±0,03 | 1,88±0,01 | 2,20±0,07 | 2,42±0,03 | 2,70±0,05 |
| Índice de Peróxido (%) | 0,80±0,03 | 1,51±0,03 | 1,81±0,03 | 2,58±0,08 | 4,02±0,06 |
| Índice de Saponificação (%) | 196,9±1,3 | 190,9±2,2 | 193,9±1,3 | 198,7±1,2 | 197,9±1,3 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,19±0,01 | 0,20±0,01 | 0,20±0,01 | 0,18±0,02 | 0,22±0,04 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9701±0,0005 | 0,9901±0,0069 | 0,9900±0,0003 | 0,9888±0,0008 | 0,9679±0,0001 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=70°C | | | | | |
| Índice de Acidez (%) | 0,92±0,03 | 1,92±0,03 | 2,22±0,01 | 2,43±0,02 | 2,71±0,04 |
| Índice de Peróxido (%) | 0,81±0,04 | 1,50±0,03 | 1,82±0,03 | 2,54±0,03 | 4,06±0,04 |
| Índice de Saponificação (%) | 195,9±2,2 | 191,1±2,8 | 198,0±0,7 | 198,1±1,5 | 199,1±2,9 |
| Índice de Matéria Insaponificável (%) | 0,17±0,03 | 0,20±0,01 | 0,20±0,01 | 0,22±0,04 | 0,19±0,01 |
| Índice de Refração | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 | 1,4615 |
| Massa específica (g/mL) | 0,9800±0,0004 | 0,9896±0,0004 | 0,9891±0,0011 | 0,9923±0,0009 | 0,9833±0,0023 |
| Aparência | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente | Líquido Transparente |
| Cor | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro | Amarelo Claro |
| Odor | Característico | Característico | Característico | Característico | Característico |

Os valores obtidos para os índices de acidez do óleo, imediatamente após extração (no t=0) estão de acordo com os resultados citados por AKINHANMI et al. (2008), AREMU et al. (2006) e LIMA et al. (2004), que obtiveram 10,7; 0,82 e 0,80 meqKOH/g respectivamente.

Os valores correspondentes aos índices de saponificação e de refração e à massa específica também estão de acordo com resultados obtidos na literatura. AKINHANMI et al. (2008) obtiveram 137 mgKOH/g; 1,458 e 0,962 g/mL respectivamente; nessa seqüência AREMU et al. (2006) obtiveram 168,3 mgKOH/g; 1,654 e 0,964 g/mL, respectivamente.

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA) das propriedades físico-químicas e física (Tabela 16) foi constatado que só os índices de acidez e peróxido apresentaram diferenças significativas, considerando estes efeitos ao longo do período de armazenagem. Os resultados desta ANOVA do índice de acidez estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Quadro de Análise de Variância do índice de acidez do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem

| F.V. | S.Q. | Q.M. |
|-----------------------|-------------|-----------------------|
| Secagem (S) | 0,01222 | 0,00611 * |
| Embalagem (E) | 3,54780 | 3,54780 ** |
| Armazenagem(A) | 14,87359 | 3,71840 ** |
| S x E | 0,00060 | 0,00030 ^{ns} |
| S x A | 0,04891 | 0,00611 ** |
| E x A | 0,93562 | 0,23391 ** |
| S x E x A | 0,00860 | 0,00107 ^{ns} |
| Resíduo | 0,04195 | 0,00140 |

** F significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* F significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

F.V.= Fonte de Variação; G.L = Grau de Liberdade;

S.Q = Soma dos Quadrados; F = Variável do teste F

Conforme pode ser observado na Tabela 16, houve diferença significativa para os 3 fatores: Secagem, Embalagem e Período de Armazenagem.

Na interação secagem versus armazenagem (ANEXO B), observou-se que, em geral, os índices de acidez não foram afetados pelo tratamento de secagem, e que este índice apenas aumentou em função do tempo de armazenagem. Apenas no final da armazenagem observou-se que o índice de acidez da amostra do óleo extraído de amêndoas de castanha de caju não submetidas à secagem foi estatisticamente diferente, apresentando-se com um valor inferior. Os resultados desta análise podem ser visualizados no histograma contido na Figura 30.

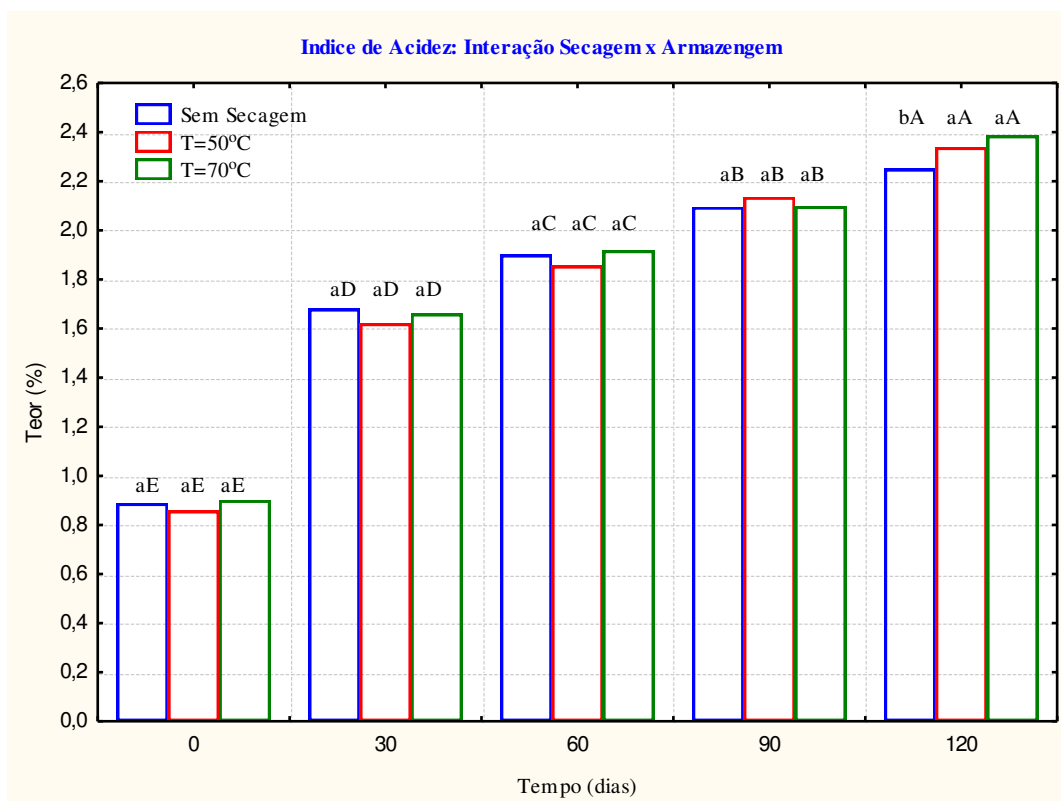


Figura 30 – Representação gráfica da interação entre os Fatores Secagem e Armazenagem para os índices de acidez

Na interação embalagem versus armazenagem (ANEXO B), onde deve ser levado em consideração o efeito da luz, constatou-se que o índice de acidez aumentou em função do tempo de armazenagem. Vale salientar ainda que as amostras expostas à luz sempre apresentaram um aumento do índice de acidez menor que amostras não expostas à luz. Os resultados desta análise podem ser melhor visualizados no histograma contido na Figura 31.

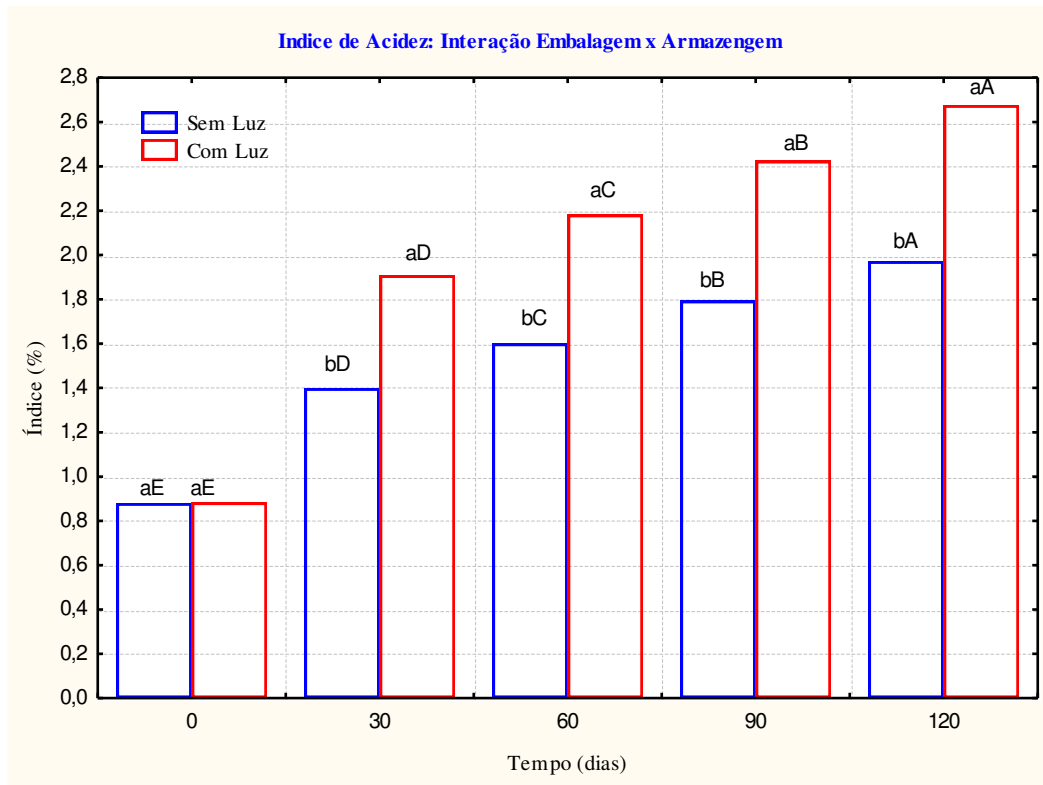


Figura 31 – Representação gráfica da interação entre os Fatores Embalagem e Armazenagem para os índices de acidez

Em geral o comportamento dos índices de acidez em função do tempo pode ser bem visualizado nas Figuras 32 e 33.

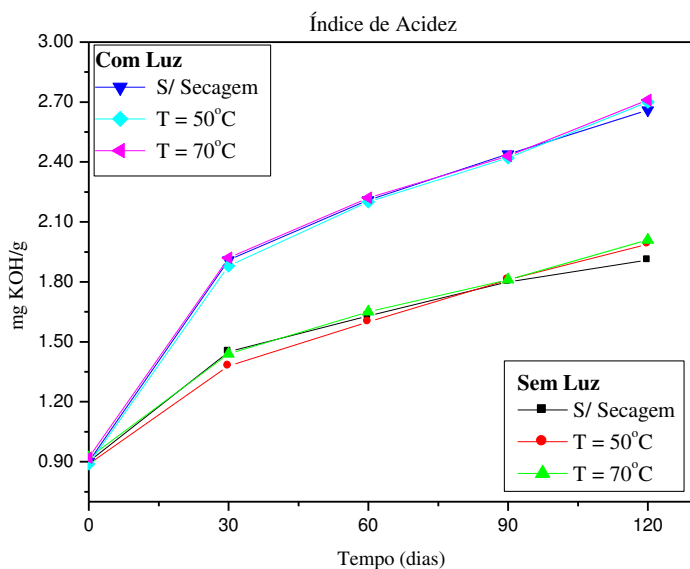


Figura 32 – Índice de acidez no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

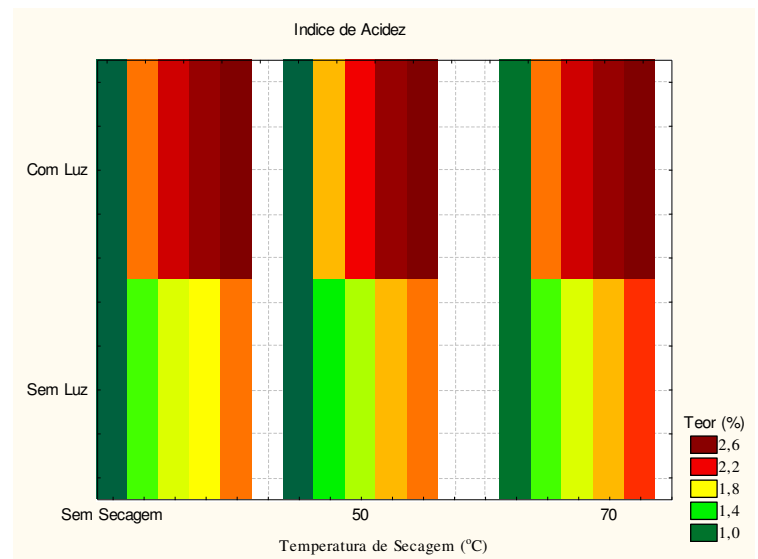


Figura 33 – Gráfico de Contorno do índice de acidez no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

O aumento do índice de acidez também foi confirmado por VACCA et al. (2006) e GUITIERREZ & FERNANDEZ (2002) que estudaram a estabilidade de azeite de oliva ao longo de um período de armazenagem de 180 dias, com e sem exposição à luz. Este aumento foi atribuído às reações de hidrólise dos ácidos graxos livres. O mesmo fenômeno também foi verificado por MENDEZ et al. (2005), estudando o efeito do período de armazenagem e o tipo de embalagem na qualidade de óleo extra virgem, e estes autores atribuíram tal comportamento ao processo hidrolítico dos triglicerídeos.

Os resultados da análise de variância do índice de peróxido estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Quadro de análise de variância do índice de peróxido do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem

| F.V. | S.Q. | Q.M. |
|-----------------------|-------------|-----------------------|
| Secagem (S) | 0,00104 | 0,00052 ^{ns} |
| Embalagem (E) | 1,35788 | 1,35788 ** |
| Armazenagem(A) | 36,54552 | 9,13638 ** |
| S x E | 0,00660 | 0,00330 ^{ns} |
| S x A | 0,02986 | 0,00373 * |
| E x A | 6,03584 | 1,50896 ** |
| S x E x A | 0,00680 | 0,00085 ^{ns} |
| Resíduo | 0,04115 | 0,00137 |

** F significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* F significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

F.V.= Fonte de Variação; G.L = Grau de Liberdade;

S.Q = Soma dos Quadrados; F = Variável do teste F

Conforme pode ser observado na Tabela 17 houve diferença significativa para os fatores: Embalagem e Armazenagem. O tratamento de secagem não afetou estes índices.

Na interação secagem versus armazenagem (ANEXO C), observou-se que em geral os índices de peróxido aumentam em função do tempo de armazenagem e que este índice não foi afetado pelo tratamento de secagem, com exceção da amostra no final de armazenagem sem o tratamento de secagem.

Os resultados desta análise podem ser melhor visualizados no histograma contido na Figura 34.

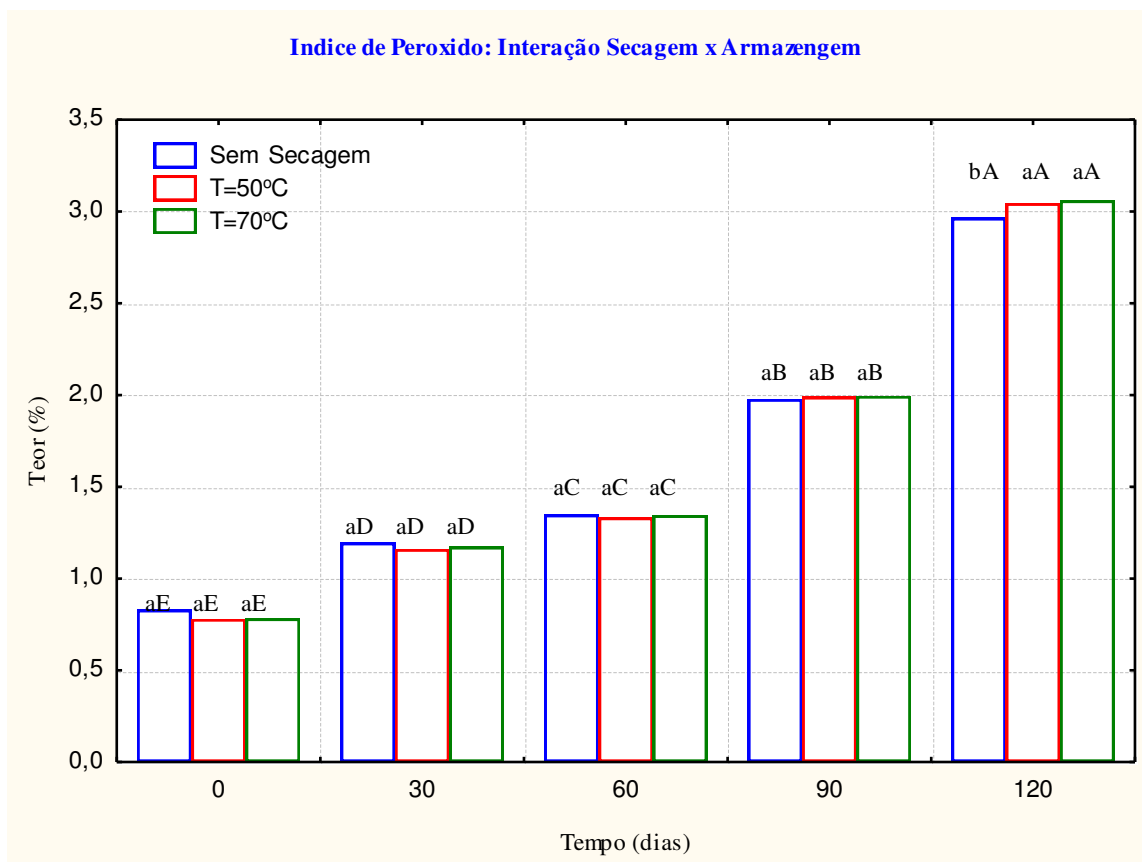


Figura 34 - Representação gráfica da interação entre os Fatores Secagem e Armazenagem para os índices de peróxido

Na interação Embalagem versus Armazenagem (ANEXO C) observou-se que o índice de peróxido aumentou em função do tempo de armazenagem. Este aumento sempre foi muito maior para as amostras expostas à luz.

A representação gráfica em histogramas desta interação entre o tipo de embalagem versus o tempo de armazenagem é apresentada na Figura 35.

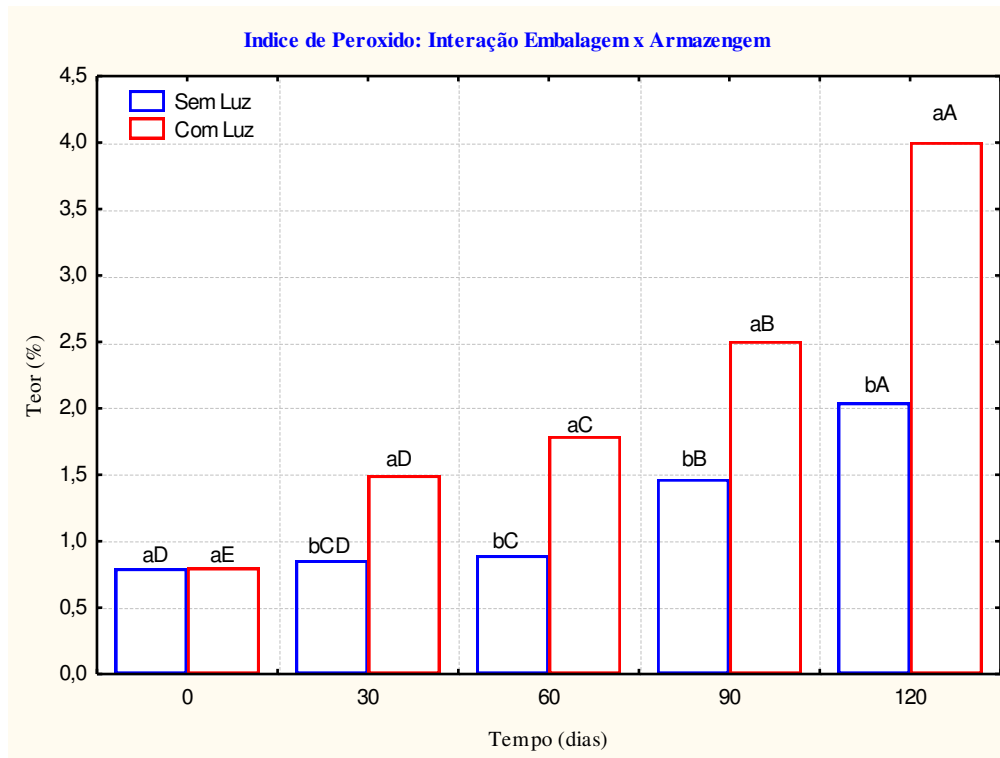


Figura 35 - Representação gráfica da interação entre os Fatores Embalagem e Armazenagem para os índices de peróxido

Em geral o comportamento dos índices de acidez em função do tempo podem ser bem visualizado nas Figuras 36 e 37.

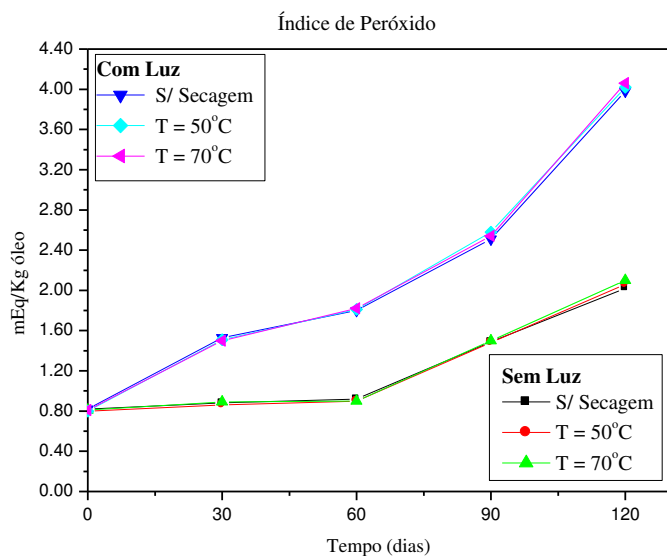


Figura 36 – Índice de peróxido no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

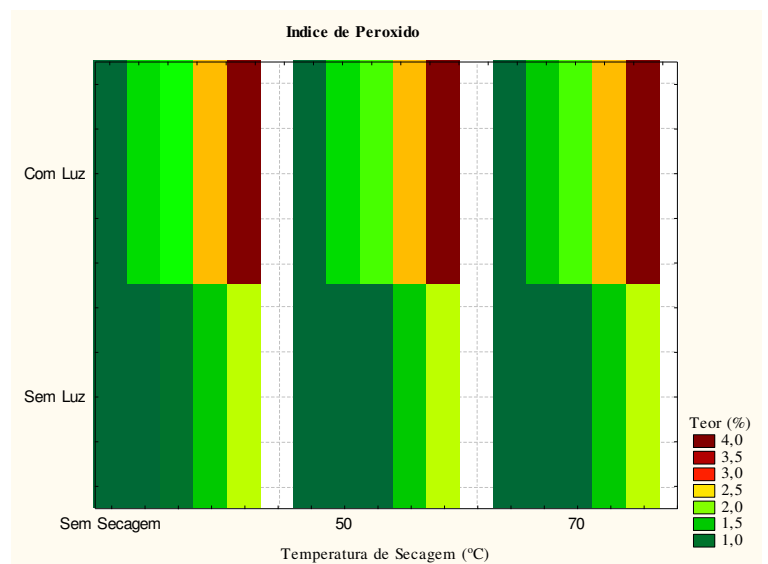


Figura 37 – Gráfico de Contorno do índice de peróxido no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

O aumento do índice de peróxido também foi confirmado por CARO et al. (2006) e VACCA et al. (2006). Este aumento é devido à auto-oxidação. Na fase desta propagação as reações envolvidas só param quando todos os radicais livres ficaram desativados. A exposição à luz favorece a cinética deste processo.

GUITIERREZ & FERNANDEZ (2002) e MENDEZ et al. (2005) ainda acrescentaram que a permeabilidade da embalagem também se torna um fator muito importante quando eles estudaram os parâmetros determinantes na armazenagem de azeite e constataram o aumento do índice de peróxido. O oxigênio favorece a formação e decomposição de hidroperóxidos, resultando em compostos voláteis com peso molecular mais baixo, que são responsáveis pelo odor e sabor desagradável. Por outro lado a luz também catalisa a foto-oxidação, justificando o fato que o aumento dos índices de peróxido de amostras expostas à luz sempre foi maior do que as não expostas à luz.

De acordo com a Análise de Variância dos índices de saponificação e da matéria insaponificável, considerando os níveis de tratamentos e os 3 fatores (efeitos) não houve diferença significativa na interação dos fatores. Este resultado está de acordo com MORELLO et al. (2004) que estudaram as alterações do óleo de azeite durante a sua armazenagem sem e com exposição à luz durante 12 meses. Os quadros de análise de variância estão apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Quadro de Análise de Variância do índice de Saponificação do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem

| F.V. | S.Q. | Q.M. |
|----------------|-----------|------------------------|
| Secagem (S) | 6,51233 | 3,25617 ^{ns} |
| Embalagem (E) | 9,92267 | 9,92267 ^{ns} |
| Armazenagem(A) | 131,50567 | 32,87642 ^{**} |
| S x E | 22,68233 | 11,34117 ^{ns} |
| S x A | 45,93933 | 5,74242 ^{ns} |
| E x A | 38,25567 | 9,56392 ^{ns} |
| S x E x A | 44,97933 | 5,62242 ^{ns} |
| Resíduo | 108,94000 | 3,63133 |

** F significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* F significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

F.V.= Fonte de Variação; G.L = Grau de Liberdade; S.Q = Soma dos Quadrados;

F = Variável do teste F

Tabela 19 – Quadro de Análise de Variância do índice de matéria insaponificável do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem

| F.V. | S.Q. | Q.M. |
|----------------|---------|-----------------------|
| Secagem (S) | 0,00200 | 0,00100 ^{ns} |
| Embalagem (E) | 0,00008 | 0,00008 ^{ns} |
| Armazenagem(A) | 0,00029 | 0,00007 ^{ns} |
| S x E | 0,00184 | 0,00092 ^{ns} |
| S x A | 0,00180 | 0,00022 ^{ns} |
| E x A | 0,00226 | 0,00056 ^{ns} |
| S x E x A | 0,00589 | 0,00074 ^{ns} |
| Resíduo | 0,01165 | 0,00039 |

** F significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* F significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

F.V.= Fonte de Variação; G.L = Grau de Liberdade; S.Q = Soma dos Quadrados;

F = Variável do teste F

De acordo com a análise de variância da massa específica (Tabela 20) houve uma diferença significativa para todos os fatores, porem sem poder estabelecer alguma tendência ou correlação dos valores em função destes fatores.

Tabela 20 – Quadro de Análise de Variância do massa específica do óleo de amêndoa de castanha de caju ao longo de 120 dias de armazenagem

| F.V. | S.Q. | Q.M. |
|----------------|---------|------------|
| Secagem (S) | 0,00113 | 0,00056 ** |
| Embalagem (E) | 0,00035 | 0,00035 ** |
| Armazenagem(A) | 0,00083 | 0,00021 ** |
| S x E | 0,00040 | 0,00020 ** |
| S x A | 0,00100 | 0,00012 ** |
| E x A | 0,00087 | 0,00022 ** |
| S x E x A | 0,00107 | 0,00013 ** |
| Resíduo | 0,00007 | 0,00000 ** |

** F significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* F significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$)

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

F.V.= Fonte de Variação; G.L = Grau de Liberdade; S.Q = Soma dos Quadrados;
F = Variável do teste F

Há uma dispersão de valores distribuídos entre 0,9678 e 0,9991 g/mL. Esta dispersão pode ser atribuída a fatores experimentais ou aleatórios e foi plotada na Figura 38.

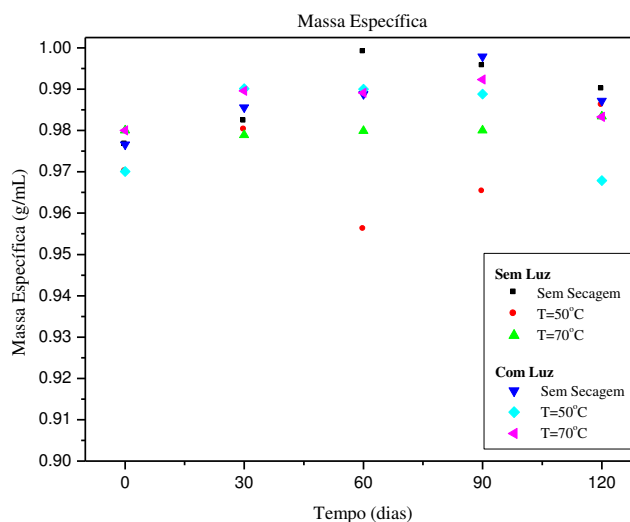


Figura 38 – Valores da Massa específica do óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do período de armazenagem

4.2.2. Composição dos ácidos graxos

Na análise da composição dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de castanha de caju foram obtidos os seguintes resultados, apresentados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 – Caracterização dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de castanha de caju sem a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias

| Óleo extraído de amêndoas sem secagem | | | |
|---|--|-----------|------------|
| Determinação | Período de Armazenamento (dias) | | |
| | 0 | 60 | 120 |
| Ácido Palmítico | 8,5262 | 8,5254 | 8,5189 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2632 | 0,2632 | 0,2633 |
| Ácido Esteárico | 8,3205 | 8,3205 | 8,3205 |
| Ácido Oléico | 65,4189 | 66,1218 | 66,9218 |
| Ácido Linoléico | 15,7215 | 15,4201 | 14,9201 |
| Ácido Linolênico | 0,1377 | 0,1301 | 0,1251 |
| Ácido Araquídico | 0,5445 | 0,5445 | 0,5436 |
| Ácido Lignocérico | 0,1927 | 0,1927 | 0,1931 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5413 | 81,9352 | 82,2303 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6821 | 66,3850 | 67,1851 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8592 | 15,5502 | 15,0452 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5839 | 17,5839 | 17,5839 |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=50°C | | | |
| Ácido Palmítico | 8,5299 | 8,5206 | 8,5223 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2600 | 0,2600 | 0,2619 |
| Ácido Esteárico | 8,3185 | 8,3210 | 8,3185 |
| Ácido Oléico | 65,4181 | 66,1200 | 66,9216 |
| Ácido Linoléico | 15,7199 | 15,4198 | 14,9199 |
| Ácido Linolênico | 0,1392 | 0,1300 | 0,1248 |
| Ácido Araquídico | 0,5438 | 0,5439 | 0,5441 |
| Ácido Lignocérico | 0,1918 | 0,1918 | 0,1928 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5372 | 81,9298 | 82,2282 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6781 | 66,3800 | 67,1835 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8591 | 15,5498 | 15,0447 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5840 | 17,5773 | 17,5777 |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=70°C | | | |
| Ácido Palmítico | 8,5239 | 8,5236 | 8,5212 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2648 | 0,2611 | 0,2635 |
| Ácido Esteárico | 8,3253 | 8,3198 | 8,3253 |
| Ácido Oléico | 65,4199 | 66,1221 | 66,9220 |
| Ácido Linoléico | 15,7235 | 15,4206 | 14,9206 |
| Ácido Linolênico | 0,1308 | 0,1304 | 0,1253 |
| Ácido Araquídico | 0,5440 | 0,5442 | 0,5429 |
| Ácido Lignocérico | 0,1920 | 0,1920 | 0,1940 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5390 | 81,9342 | 82,2314 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6847 | 66,3832 | 67,1855 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8543 | 15,5510 | 15,0459 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5852 | 17,5796 | 17,5834 |

Tabela 22 – Caracterização dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de castanha de caju com a exposição à luz, ao longo do período de armazenamento de 120 dias

| Óleo extraído de amêndoas sem secagem | | | |
|---|--|-----------|------------|
| Determinação | Período de Armazenamento (dias) | | |
| | 0 | 60 | 120 |
| Ácido Palmítico | 8,5262 | 8,5206 | 8,5226 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2632 | 0,2599 | 0,2636 |
| Ácido Esteárico | 8,3205 | 8,3200 | 8,3259 |
| Ácido Oléico | 65,4189 | 66,2189 | 67,6189 |
| Ácido Linoléico | 15,7215 | 15,4153 | 14,4008 |
| Ácido Linolênico | 0,1377 | 0,1299 | 0,1240 |
| Ácido Araquídico | 0,5445 | 0,5443 | 0,5451 |
| Ácido Lignocérico | 0,1927 | 0,1926 | 0,1930 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5413 | 82,0240 | 82,4073 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6821 | 66,4788 | 67,8825 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8592 | 15,5452 | 14,5248 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5839 | 17,5775 | 17,5866 |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=50°C | | | |
| Ácido Palmítico | 8,5299 | 8,5206 | 8,5223 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2600 | 0,2600 | 0,2619 |
| Ácido Esteárico | 8,3185 | 8,3210 | 8,3185 |
| Ácido Oléico | 65,4181 | 66,1200 | 66,9216 |
| Ácido Linoléico | 15,7199 | 15,4198 | 14,9199 |
| Ácido Linolênico | 0,1392 | 0,1295 | 0,1231 |
| Ácido Araquídico | 0,5438 | 0,5439 | 0,5441 |
| Ácido Lignocérico | 0,1918 | 0,1918 | 0,1928 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5372 | 82,1233 | 82,4090 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6781 | 66,5788 | 67,9836 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8591 | 15,5445 | 14,4254 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5840 | 17,5813 | 17,5804 |
| Óleo extraído de amêndoas com secagem a T=70°C | | | |
| Ácido Palmítico | 8,5239 | 8,5236 | 8,5212 |
| Ácido Palmitoléico | 0,2648 | 0,2611 | 0,2635 |
| Ácido Esteárico | 8,3253 | 8,3198 | 8,3253 |
| Ácido Oléico | 65,4199 | 66,1221 | 66,9220 |
| Ácido Linoléico | 15,7235 | 15,4206 | 14,9206 |
| Ácido Linolênico | 0,1308 | 0,1301 | 0,1226 |
| Ácido Araquídico | 0,5440 | 0,5442 | 0,5429 |
| Ácido Lignocérico | 0,1920 | 0,1920 | 0,1940 |
| Ácidos graxos em geral | | | |
| Ácidos Graxos Insaturados | 81,5390 | 82,1248 | 82,3167 |
| ▪ Mono-insaturados | 65,6847 | 66,5789 | 67,8823 |
| ▪ Poli-insaturados | 15,8543 | 15,5459 | 14,4344 |
| Ácidos Graxos Saturados | 17,5852 | 17,5788 | 17,5830 |

Os teores dos principais ácidos graxos que definem a identidade do azeite foram de 65,4189% para o ácido oléico, 15,7215% para o ácido linoléico e 0,1377% para o ácido linolênico; estes ácidos são os ácidos graxos insaturados que sofrem oxidação devido à

presença da ligação dupla na estrutura molecular. Observa-se que em geral os ácidos graxos insaturados representaram um teor de 81,5413%, enquanto os ácidos graxos saturados, um teor de 17,5839% no estado inicial, ou seja, assim que o óleo foi extraído da amêndoa de castanha de caju. Os teores dos ácidos graxos do óleo assim que foi extraído da amêndoa de castanha de caju estão de conformidade com os resultados obtidos por RYAN et al. (2006), LAMEIRA et al. (1997) e SOUSA FILHO et al. (1991).

Destes ácidos graxos insaturados RYAN et al. (2006) encontraram 57,24, 20,80 e 0,23% para os respectivos ácidos: oléico, linoléico e linolênico. LAMEIRA et al. (1997) obtiveram 61,21 e 18,86% respectivamente para o teor do ácido oléico e linoléico. SOUSA FILHO et al. (1991) encontraram 60,23% para o teor de ácido oléico e 19,16% para o teor de ácido linoléico.

Ao longo do período de armazenagem foi constatado que os teores do ácido linoléico e do ácido linolênico diminuíram, ressaltando ainda que após 60 dias esta redução foi mais intensa para amostras de óleo expostas à luz. Esta tendência no caso do ácido linoléico é ilustrada nas Figuras 39 e 40

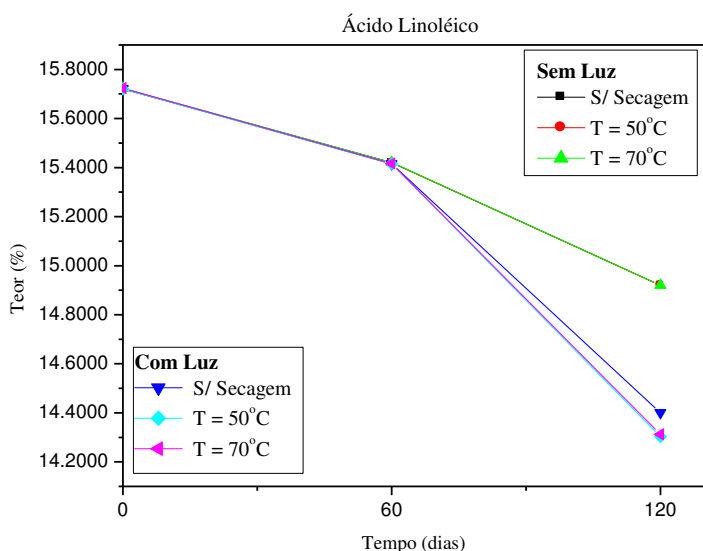


Figura 39 – Teor de ácido linoléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

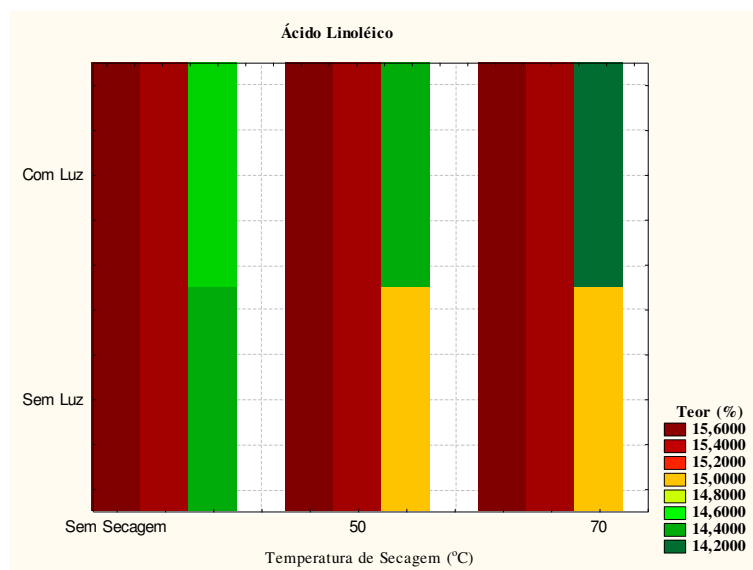


Figura 40 – Gráfico de Contorno do teor de ácido linoléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

Observa-se que até 60 dias de armazenagem houve uma perda de 1,92 e 1,95% com relação ao seu teor inicial do ácido linoléico nas amostras não expostas e expostas à luz respectivamente. Até os 120 dias de armazenagem, amostras expostas à luz apresentaram uma perda total de 8,80% do ácido linoléico, enquanto amostras mantidas na ausência de luz perderam 5,10%. O comportamento do ácido linolênico ao longo do período de armazenagem é ilustrado nas Figuras 41 e 42.

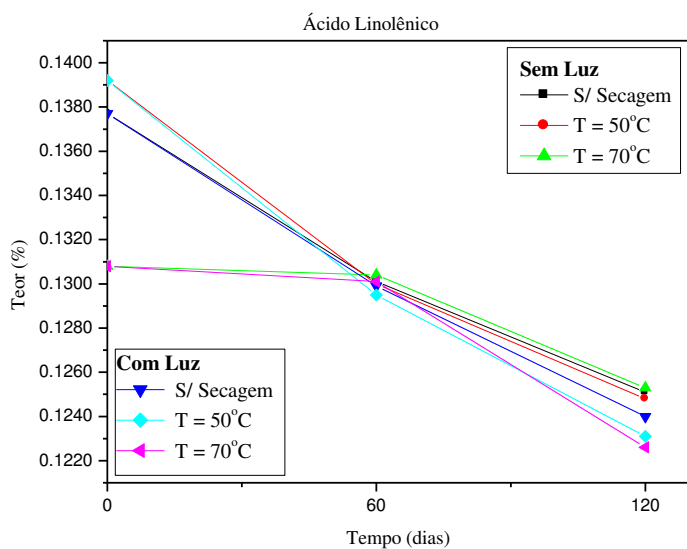


Figura 41 – Teor de ácido linolênico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

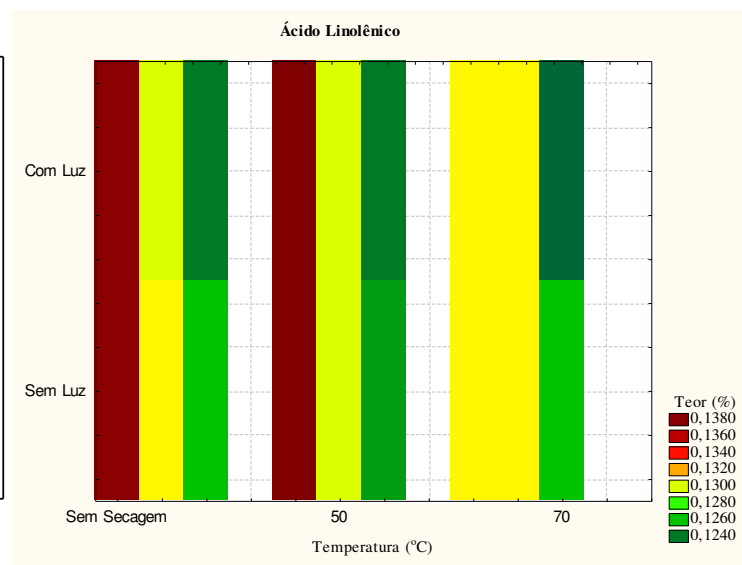


Figura 42 – Gráfico de Contorno do teor de ácido linolênico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

Analogamente ao ácido linoléico, observou-se que até 60 dias de armazenagem houve uma redução de 4,14 e 4,39% com relação ao teor inicial do ácido linolênico nas amostras do óleo não expostas e expostas à luz respectivamente. No final do período de armazenagem (t=120 dias) houve uma redução total de 8,00% do ácido linolênico nas amostras no escuro, enquanto amostras expostas à luz perderam 9,26% do ácido linolênico com relação ao seu teor inicial.

Comparando a perda do ácido linolênico com o ácido linoléico até os 60 dias de armazenagem, verificou-se que a cinética da reação oxidativa como o principal motivo desta perda, foi da ordem de 2 vezes maior para o ácido linolênico, independentemente do efeito da luz. A embalagem de vidro funciona como uma barreira, ou seja, reduz a permeabilidade de oxigênio, porém permite a ação direta da luz favorecendo a rancidez oxidativa provocada pela foto oxidação. Com isso pode ser confirmado o fato que o efeito

da presença de oxigênio quimicamente não ligada no espaço livre dentro do frasco é maior que o efeito da luz (NOBILE et al., 2003; MENDEZ et al., 2005); neste caso trata-se da auto-oxidação. Ainda acrescentando que a cinética da reação oxidativa foi maior para o ácido linolênico devido ao maior grau de insaturação, isto é, a presença de 3 ligações duplas (C=C), na cadeia molecular, enquanto o ácido linoléico contém 2 ligações.

MORELLO et al. (2004) ao estudarem a estabilidade do azeite armazenado por 12 meses, em frascos de vidro na ausência de luz, constataram uma perda total de 71,0% deste ácido linolênico e 14,4% do ácido linoléico.

Por outro lado, considerando agora o período de armazenagem até 120 dias, observou-se que no caso do teor de ácido linoléico possivelmente houve uma participação mais efetiva de reações de foto-oxidação nas amostras de óleo expostas à luz no período entre 60 e 120 dias. Neste estágio a presença de radicais livres oriundos das reações oxidativas envolvendo o ácido linolênico e a exposição à luz catalisa os mecanismos da etapa da propagação dos radicais, resultando num aumento do teor de ácido oléico, além de outros traços de produtos estáveis, tais com aldeídos (CACIONO et al., 2005; MENDEZ & FALQUE, 2005; MORELLO et al., 2004). Este aumento do teor de ácido oléico ao longo do período de armazenagem pode ser visualizado nas Figuras 43 e 44

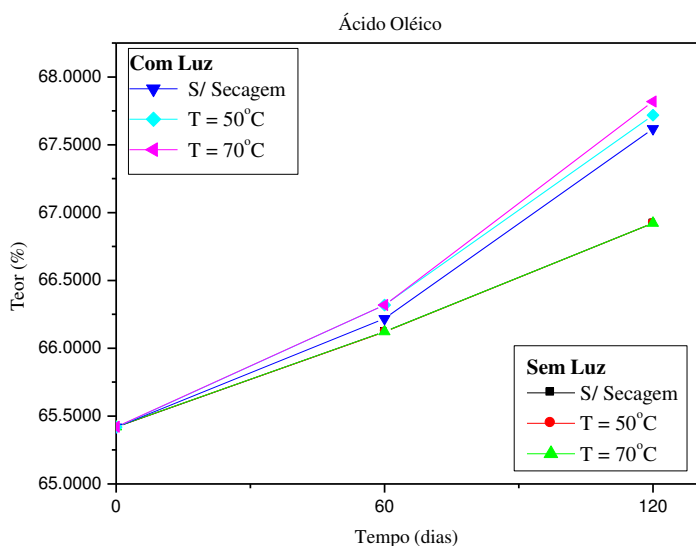


Figura 43 – Teor de ácido oléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

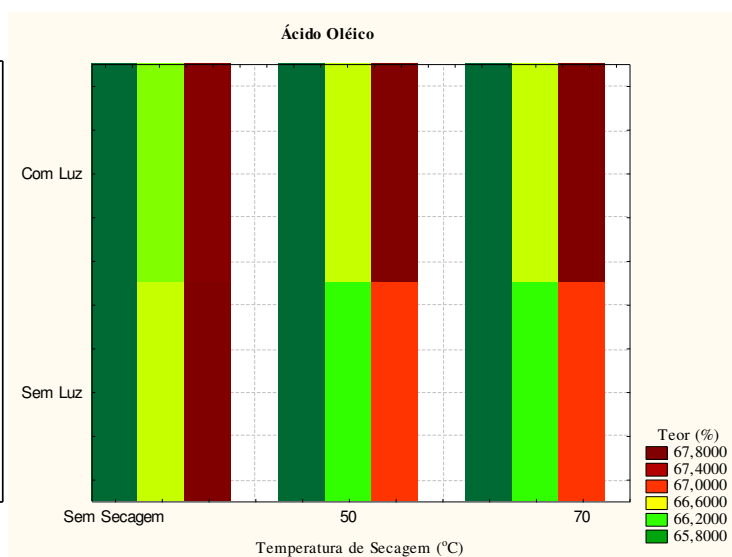


Figura 44 – Gráfico de Contorno do teor de ácido oléico no óleo da amêndoa de castanha de caju ao longo do tempo de armazenagem

Conforme as Figuras 43 e 44, pode ser observado que para todos os tratamentos e seus níveis, o teor de ácido oléico nas amostras do óleo de castanha de caju aumentou ao longo do período de armazenagem.

Até 60 dias de armazenagem, amostras expostas à luz apresentaram um aumento de 1,32% com relação ao seu teor inicial e este aumento para as amostras no escuro foi de 1,07%. Até o período final de armazenagem (t=120 dias) este teor nas amostras expostas à luz foi de 3,41% enquanto as amostras no escuro apresentaram um aumento de 2,30% com relação ao teor inicial. Neste caso pode ser confirmado da mesma forma do ácido linoléico que o efeito da participação da luz nas reações de foto-oxidação se manifestou com mais intensidade depois de 60 dias de armazenado e exposto à luz. A oxidação mais intensa do ácido linoléico resulta na formação do ácido oléico.

Este aumento do ácido oléico também foi constatado por MORELLO et al. (2004) quando armazenou azeite de oliva em frascos de vidro de 100mL no escuro durante 12 meses; o aumento foi de 4,0% com relação ao teor inicial, atribuindo este aumento à degradação dos ácidos poli-insaturados.

MENDEZ et al. (2005) armazenando o óleo extra virgem em frascos de vidro durante 6 meses expostos e não expostos à luz, verificaram que houve um aumento de 2,0% no teor de ácido oléico. Atribuíram a deterioração de óleos extra virgem às reações de oxidação e de hidrólise. Quanto mais diminui o grau de insaturação mais se está aproximando à data de vencimento do produto.

Em virtude destas reações oxidativas envolvendo, principalmente, os ácidos graxos poli-insaturados (ácido linolênico e ácido linoléico) pode ser observado (Tabela 25 e 26) que em geral o teor destes ácidos graxos poli-insaturados se reduziram ao longo do período de armazenagem independentemente dos tratamentos e seus níveis. Entretanto, notou-se que em geral o teor dos ácidos graxos insaturados aumentou ao longo do tempo de armazenagem devido à degradação do ácido linolênico para o ácido linoléico, que por sua vez junto com os radicais livres presentes no óleo participam nas reações de propagação resultando em teores de ácido oléico mais elevados, com relação ao seu teor inicial, independentemente dos níveis de tratamento. Por outro lado observou-se que o teor de

ácidos graxos saturados, em geral, permaneceu praticamente constante ao longo do tempo independentemente das condições de armazenagem. Este fato era esperado visto se tratar de uma fração quimicamente estável e dificilmente oxidável, devido à ausência de ligações duplas. As ligações covalentes envolvidas na estrutura molecular se caracterizam pela exigência de uma energia de ativação elevada para serem rompidas.

Considerando-se os resultados obtidos na análise da composição do óleo da amêndoa de castanha de caju, observa-se que estão dentro das normas estabelecidas a nível internacional. O Codex Alimentarius estabelece que o azeite de oliva deve apresentar como ácidos graxos predominantes: o ácido palmítico (7,5-20,0%), palmitoléico (0,25-3,5%), esteárico (0,5-5,0%), oléico (55,0-83,0%), linoléico (3,5-21,0%) e linolênico ($\leq 1,5\%$). Já que pelos padrões da União Européia os teores dos ácidos graxos no azeite não podem passar os seguintes máximos estabelecidos: 0,9% para linolênico; 0,6% para araquídico; 0,2% para lignocérico; 0,2% para docosanóico; 0,4% para eicosenóico e 0,05% para mirístico. O regulamento técnico do Brasil para óleos e gorduras vegetais definiu os seguintes padrões de qualidade e identidade para o azeite de oliva: 55,0-83,0% para o ácido oléico; $\leq 0,05\%$ para o ácido mirístico; 0,3-3,5% para o ácido palmitoléico; 55,0-83,0% para o ácido oléico; 3,5-21,0% para o ácido linoléico e $\leq 0,4$ para eicosenóico.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que:

Com relação à cinética de secagem das amêndoas de castanha de caju nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, tem-se que:

1. dos modelos empíricos, o de Wang & Singh teve um melhor ajuste, apresentando valores dos coeficientes de determinação entre 98,59 e 99,75%;
2. dos modelos semi-teóricos, o de Page foi que melhor representou o fenômeno físico, com valores do coeficiente de determinação entre 99,52 e 99,93%. Obteve-se valores para as constantes de secagem, k , entre 0,032 e $1,331 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
3. a energia de ativação, envolvida no processo de secagem de amêndoas de castanha de caju em camada delgada na faixa de temperatura entre 50 a 80 °C, estimada pelas constantes dos Modelo de Page, de Henderson & Pabis e de Lewis ajustados à equação do tipo Arrhenius foi de 99,23; 34,74 e 34,67 kJ/mol, respectivamente;
4. da solução analítica da 2ª Lei de Fick, obteve-se os coeficientes de difusão variando entre $2788 \text{ e } 4,2894 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$;
5. a energia de ativação para o processo de secagem de amêndoas de castanha de caju foi de 40,42 kJ/mol para a faixa de temperatura entre 50 e 80 °C.

Com relação ao processamento das amêndoas para o azeite, tem-se que:

1. na extração do óleo obteve-se um rendimento baixo de 8,5%, devido à técnica de extração não apropriada;
2. o tratamento prévio de secagem ($T = 50$ e 70 °C) das amêndoas não influenciou nas características físico-químicas do azeite;
3. ao longo do tempo de armazenagem de 120 dias, houve um aumento nas índices de peróxido e acidez e o teor do ácido oléico; por outro lado houve uma redução nos teores dos ácidos linoléico e linolênico;
4. houve um efeito da luz significativo, que se refletiu no aumento dos índices de peróxido e acidez e o teor do ácido oléico e a redução nos teores de dos ácidos linoléico e linolênico;
5. em geral as outras características, relacionadas à qualidade do azeite, que foram analisadas neste trabalho não foram influenciadas nestas condições adotadas;
6. considerando as legislações da vigilância sanitária a nível internacional, o azeite apresentou-se de ponto de vista nutricional (composição dos ácidos graxos essenciais: mono- e poliinsaturados) dentro das faixas estabelecidas, além de estar também em harmonia com os demais azeites comerciais; isso, obviamente, restrito às análises realizadas neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. Disponível em : < <http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 15.01.2006.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n.3, p.349-53, 1999.

AKINTAYO, E.T; BAYER, E. Identification of oils by NMR spectroscopy. **La Rivista Italiana Delle sostanze Grasse**, v. LXXIX, p. 207-210, 2002.

AKINHANMI, T.F; AKINTOKUN, P.O. Chemical composition and physicochemical properties of cashew nut (*Anacardium occidentale*) oil and cashew nut shell liquid. **Agricultural, Food and Environmental Sciences**, v. 2, n. 3, p.1-7, 2008.

ANTONIASSI, R. **Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras**. Curitiba, PR: UFPR-CEPPA, v.19, p.353-380, 2001. (UFPR-CEPPA. Boletim do CEPPA).

AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 4th.ed. Washington, DC, 1995.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed, Champaign, USA, 2006.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa: UFV. Imprensa Universitária, 1995. 335p.

ARAÚJO, M.E. **Extração com gás supercrítico e suas aplicações na indústria de alimentos**. 1993. 84f. Monografia – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP Campinas, SP.

AREMU, M.O; OGUNLADE, I; OLONISAKIN, A. Fatty acid and amino acid composition of protein concentrate from cashew nut grown in Nasarawa State, Nigeria. **Pakistan Journal of Nutrition**, v.6, n.5. p 419-423, 2007.

AREMU, M.O; OLONISAKIN, D.A; BAKO, D.A; MADU, P.C. Compositional studies and physicochemical characteristics of cashew nut flour. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 5, n.4, p. 328-333, 2006.

BARROS, L.M.; PIMENTEL, C.R.M.; CORRÊA, M.P.F.; MESQUITA, A.L.M. **Recomendações técnicas para a cultura do cajueiro anão precoce**. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 1993. 65p. (EMBRAPA-CNPAT - Circular Técnica, 1).

BASUNIA, M.A.; ABE, T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice. **Journal of Stored Products Research**. v.37, n.2, p.205-19, 2001.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos**. 2000. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

CACEX - Carteira do Comércio Exterior/Banco do Brasil S.A. - **Tipos exportáveis de amêndoas de castanha de caju**. CACEX/BB/Departamento Geral de Exportação. 3p. (s.n), mimeografado, 2003

CAPIONO, F; BILANCIA, M.T; PASQUALONE, A; SIKORSKA, E; GOMES, T. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. **European Food Research Technology**, v. 221, p. 92-98, 2005.

CARO, A; VACCA, V; POIANA, M; FENU, P; PIGA, A. Influence of technology, storage and storage and exposure on components of extra virgin oil (*Bosana cv*) from whole and de-stoned fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 98, p. 311-316, 2006.

CASIMIRO, A R. S.; CAMPOS, J.O.S.; BRINGEL, M.H.F.; BORGES, M.F. **Avaliação de leveduras industriais na fermentação do suco de caju - II; Aspectos cinéticos**. In: Simpósio Íbero-Americano de Engenharia de Alimentos,1,. Campinas,SP. **Anais...** Campinas: SIEA/UNICAMP, 1995.

CHIRIFE, J. **Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of fruits.** In: *Advances in Drying*. Ed. Arum S. Mujumdar, Hemisphere publishing corporation. Washington, p. 73-102, 1983.

CODEX alimentarius commission. **Fats, oils and related products.** 2th ed. Rome: FAO/WHO. v.8, p.13, 25, 57. 1993.

CORREA, P.C; RESENDE, O; MARTINAZZO, P; GONELI, A; BOTELHO, M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.501-510, 2007.

COUTELIERIS, F.A; KANAVOURAS, A. Experimental and theoretical investigation of packaged oil: Development of a quality indicator based on mathematical predictions. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 85-92, 2006.

CRANK, J. **The Mathematics of diffusion.** Great Britain, 2ed. Clarendon Press, Oxford, 1975. 414p.

DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, London, v.60, n.2, p.125-30, 2003.

FAO. Food and agriculture organization of the united nations. **Commodities and trade technical paper. Small Island Developing States Agricultural Production and Trade, Preferences and Policy.** Rome. 2005. 70p.

FERRARI, R.A. Componentes minoritários de óleos vegetais. **Óleos & grãos**, n.58, p.20-28, 2001.

FIGUEIREDO, R. W.; LIMA, A. C.; PAIVA, F. F. de A.; BASTOS, M. do S. R.; MELO, Q. M. S.; FREIRE, F. Das C. O.; ALVES, R. E. Colheita e pós-colheita da castanha. In: ALVES, R. E. ; FILGUEIRAS, H. A. C. (Ed) **Caju: Pós-colheita.** Brasília: Embrapa Informação Tecnológica; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical; Brasília: Informação tecnológica, 2002. p. 30 - 36.(Frutas do Brasil,31).

FIRESTONE, D. **Physical and characteristics of oils fats and waxes**. Champaign: AOCS Press. p.56-101, 1999.

FORTES, M; OKOS, M. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. In.: **Advances in Drying**, ed Arum S. MUJUMDAR, Hemisphere Publishing Corporation. Washington, v.1, p.119-154, 1980.

GAMBACORTA, G; NOBILE, M.A.; TAMAGNONE, P; LEONARDI, M.; FACCIA, M; NOTTE, E. Shelf-life of extra virgin olive oil stored in packages with different oxygen barrier properties. **Italian Journal of Food Science**, v. 16, n. 4, p417-428, 2004.

GIOVACCHINO, L; MUCCIARELLA, N; CONSTANTINI, M.L; SURRICCHIO, G. Use of Nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. **Journal of American Oil Chemistry Society**. v. 79, n. 4, 2002.

GRIGORIADOU, D; TSIMIDOU, M.Z. Quality control and storage studies of virgin olive oil: exploiting UV spectrophotometry potential. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 61-69, 2006.

HALL, C.W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI, 1980. 381p.

HEBBAR, H.U. RASTOGI, N.K. Mass transfer during infrared drying of cashew kernel. **Journal of Food Engineering**. v.47, p.1-5, 2001.

HIERRO, M.T.G & SANTA-MARIA, G.; Supercritical fluid extraction of vegetable and animal fats with CO₂ – A mini review. **Food Chemistry**, n.45, p.189–192, 1992.

HOLANDA, L. F. F. **Castanha de caju (*Anacardium occidentale*, L.): processo mecânico de extração da amêndoa**. 1988. 216 f. Tese (Professor Titular) - Departamento de Tecnologia de Alimentos, CCA, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1992. 380p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz** Normas, Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4a ed., Brasília, ANVISA, 2005.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Animal and vegetable fats and oils – Analysis by gas chromatography of methylesters of fatty acids - ISO 5508**. 1990.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives**. 7th ed. Boston: Blackwell Scientific Publications, 2004. (Method 2.301). (Report of IUPAC Working Group WG 2/87).

KASHANINEJAD, M. ;MAGHSOUDLOU, Y. RAFIEE, S. KHOMEIRI, M. Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.1383-1390, 2007.

KAYA, A.; TEKIN, A.R; ONER, M.D. Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. **Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie**, v.26, p. 464, 1993.

KUMAR, A; BLAISDELL, J.L.; HERUM, F.L. Generalized analytical model for moisture diffusion in a composite cylindrical body. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.25, n.3, p.752-758, 1982.

LAMEIRA, C.P; COELHO, G.L.V; MOTHE, C.G. Extração de lipídeos da amêndoa de castanha de caju com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, n. 4, 1997.

LEITE, L.A. de S. **A agroindústria do caju no Brasil: políticas públicas e transformações econômicas**. Fortaleza: Embrapa-CNPAT, 1994. 195 p.

LIMA, A.C; GARCIA, N.H.P; LIMA, J.R. **Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju**. CEPPA, v. 22, n. 1, p. 133-144, 2004.

LIMA, M.S; ROCHA, L.A; MOLINA, E.F; CAETANO, B. O uso da análise térmica no estudo da estabilidade do óleo de soja obtido por diferentes tipos de extração. **Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (V ABRATEC)**, 2006.

LOPES NETO, A. **A agroindústria do caju no nordeste do Brasil e em outros grandes países produtores**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. 472p., 1981.

LUNA, G; MORALES, M.T; APARICIO, R. Changes induced by UV radiation virgin oil storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** . v. 54, p 4790-4794, 2006.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**. v.29, n.1, p.75-97, 1996.

MELO, M.L.P; MAIA, G; SILVA, A.P.; OLIVEIRA, G.S.; FIGUEIREDO, R.W. Caracterização físico-química da amêndoa da castanha de caju crua e tostada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n.2, 1998.

MENDEZ, A.I; FALQUE, E. Effect of the storage time and container type on the quality of extra-virgin oil. **Food Control**. v. 18, p. 521-529, 2005.

MISRA, R. N.; YOUNG, J. H. Numerical solution of simultaneous diffusion and shrinkage during soybean drying. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.23, n.5, p.1277-1282, 1980.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. v.66, n.4, p.513-18, 2005.

MONTEIRO, A.R. **Estudo da cinética de extração dos solúveis da casca do fruto bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ líquido**. 1995. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MORELLO, J.; MOTILVA, M.; TOVAR, M.; ROMERO, M. Changes in commercial virgin olive oil (*cv* Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. **Journal of Food Engineering**. v. 85, p. 357-364, 2004.

NOBILE, M.A.; AMBROSINO, M.L.; SACCHI, R.; MAIS, P. Design of plastic bottles for packaging of virgin oil. **Journal of Food Science**, v. 8, n.1, 2003.

NOBILE, M.A.; BOVE, S.; NOTTE, E.; SACCHI, R. Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetic of bottled virgin oil. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 189-197, 2003.

OZDEMIR, M.; DEVRES, Y.O. The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, London, v.42, n.4, p.225-33, 1999.

PAGE, G. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled. corn in thin layers**. 1949. MSc thesis, Purdue University, Lafayette.

PARTI, M; DUGMANICS, I. Diffusion coefficient for corn drying. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.33, n.5, p.1652-1656, 1990.

PAULA PESSOA, P.F.A; PAIVA, F. F. A.; SILVA NETO, R. M.; LEITE, L. A. de S. O Caju. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: castanha de caju**. SEBRAE/EMBRAPA, p.11-38, 2003.

PEIXOTO, D.O. **Elaboração de um creme de amêndoas de castanha de caju e otimização do tempo de tostagem da amêndoa**. 2003. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

QUEIROZ, F. **Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim – limão com dióxido de carbono líquido**. 1993. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAMOS, I.N.; SILVA, C.L.M.; SERENO A.M.; AGUILERA, J.M. Quantification of microstructural changes during first stage air drying of grape tissue. **Journal of Food Engineering**, v.62, n.2, p.159-64, 2004.

REY, A.B. **Física-química moderna: Química tecnológica fundamental**. São Paulo: Ed. Fortaleza. v.5, 1970.

ROBERTS, J.S.; KIDD, D.R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying Kinetics of Grape Seeds. **Journal of Food Engineering**. Accepted Manuscript 23.05.2008.

RYAN, E; GALVIN, K; O' CONNER, T.P; MAGUIRE, A.R; O' BRIEN, N.M. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of Brazil, pecan, pine, pistachio and cashew nuts. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 57, n.3/4, p. 219-228, 2006.

SABAREZ, H.T.; PRICE, W.E. A diffusion model for prune dehydration. **Journal of Food Engineering**, v.42, Great Britain, p.167-172, 1999.

SCIANCELEPORE, V; STEFANO, G; PIACQUADIO, P. Effects of the cold percolation system on the quality of virgin olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 680-683, 2000.

SILIANI, S; MATTEI, A; INNOCENTI, L.B; ZANONI, B. Bitter taste and phenolic compounds in extra virgin olive oil: an empirical relationship. **Journal of Food Quality**, v.29, p.431-441, 2006.

SILVA, M. A. ; NEBRA, S. A. . The Calculation Of The Moisture Distribution In A Drying Process. In: VI International Drying Symposium (IDS88), 1988, Versailles. **Proceedings of the VI international drying symposium**. Versailles, France, v.1, p.145-150, 1988.

SILVA, F. de A. S. e. & AZEVEDO, C. A. V. de. A New Version of The Assisat-Statistical Assistance Software. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN

AGRICULTURE, 4, Orlando-FL-USA: Anais... Orlando: American Society of Agricultural Engineers, 2006. p.393-396.

SOUSA FILHO, M. de S.M. de ; MAIA, Geraldo Arraes ; HOLANDA, L. F. F. ; ORIÁ, H. F. ; OLIVEIRA, G. S. F. de ; FIGUEIREDO, Raimundo Wilane de . Composição percentual dos ácidos graxos da fração lipídica da amendoa da castanha de diferentes clones de caju. **Revista Ciência Agronômica**, v.22, n.102, p.43-46, 1991.

STEFFE, J.F.; SINGH, Liquid diffusivity of rough rice components. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.23, n.3, p.767-774, 1980.

SUAREZ, G.; VIOLLAZ, P. E.; CHIFRE, J. Difusional analysis of air drying of grain sorghum. **Journal Food Technology**, v.15, n.5, p.523-531, 1980.

SUN, D.W.; WOODS, J.L. Low temperature moisture transfer characteristics of wheat in thin layers. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v.37, n.4, p.1919-26, 1994.

TARIGAN, E.; PRATEEPCHAIKUL, G.; YAMSAENGSUNG, R.; SIRICHOTE, A.; TEKASAKUL, P. Drying characteristics of unshelled kernels of candle nuts. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.828-833, 2007.

TELLES, P.R.S. **Industrialização do pseudofruto e da castanha**. In: Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil/Escritório de Estudos Econômicos do Nordeste. (Estudos Econômicos e Sociais). cap.13, p.357-401, 1988.

TOLABA, M.P.; SUAREZ, C. Shape characterization for diffusional analysis of corn drying, **Drying Technology**, v.7, n.2, p.205-217, 1991.

TSIMIDOU, M.Z.; GEORGIU, A.; KOIDIS, A.; BOSKOU, D. Loss of stability of “veiled” (cloudy) virgin olive oils in storage. **Journal of Food Engineering**, v. 93, p. 377-383, 2005.

VACCA, V; CARO, A; POIANA, M; PIGA, A. Effect of storage period and exposure conditions on the quality of Bosana extra-virgin-oil. **Journal of Food Quality**. v.29, p.139-150, 2006.

VAGENAS, G.K; MARINOS-KOURIS; D. Finite element simulation of drying of agricultural products. **Applied Mathematical Modeling**, v.15, n.9, p.475-482, 1991.

VELASCO, J; DOBARGANES, C. Oxidative stability of virgin olive oil. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.104, p. 661-676, 2002.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H.I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**. v.26, n.5, p.457-465, 2001.

ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, New York, v.14, n.10, p.25-33, 1996.

ANEXO A Classificação das amêndoas de Castanha de caju

- a) Special Large Wholes (SLW) - contagem inferior ou até 180 amêndoas por libra/peso:
- SLW - Inteira Super Especial de 1^a,
 - SLW2 - Inteira Super Especial de 2^a,
 - SLW3 - Inteira Super Especial de 3^a ;
- b) Large Wholes(LW) - contagem entre 180/210 amêndoas por libra/peso:
- LW - Inteira Especial de 1^a,
 - LW2 - Inteira Especial de 2^a,
 - LW3 - Inteira Especial de 3^a;
- c) Wholes (W) - contagem entre 200/210 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 210 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 210 - Inteira de 2^a;
- Wholes (W) - contagem entre 220/240 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 240 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 240 - Inteira de 2^a;
- Wholes (W) - contagem entre 260/280 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 280 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 280 - Inteira de 2^a;
- Wholes (W) - contagem entre 300/320 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 320 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 320 - Inteira de 2^a;
- Wholes (W) - contagem entre 350/400 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 400 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 400 - Inteira de 2^a;
- Wholes (W) - contagem entre 400/450 amêndoas por libra/peso:
- W1 - 450 - Inteira de 1^a,
 - W2 - 450 - Inteira de 2^a;
- d) Small Wholes (SW) - contagem superior a 400 amêndoas por libra/peso:
- SW1 - 450 - Inteira de 1^a,
 - SW2 - 450 - Inteira de 2^a;
- e) Mixed Wholes - mistura de todos os tipos de inteira, desde a super especial à pequena:
- W1M - Inteira Misturada de 1^a,
 - W2M - Inteira Misturada de 2^a
- Mixed Wholes - misturada de tipos inteiros
- W - 210 a W- 400:
- W1 - Inteira de 1^a,
 - W2 - Inteira de 2^a,
- W3 - Inteira de 3^a,
 - W4 - Inteira de 4^a;
- f) Splites (S) - metades naturais das amêndoas (cotilédones inteiros), isentos de fraturas:
- S1 - Bandas de 1^a,
 - S2 - Bandas de 2^a,
 - S3 - Bandas de 3^a;
- g) Butts (B) - amêndoas quase inteiras, apresentando pequena fratura transversal em um ou ambos cotilédones desde que não venha a ultrapassar mais de ¼ do tamanho da amêndoa:
- B1 - Batoques de 1^a,
 - B2 - Batoques de 2^a,
 - B3 - Batoques de 3^a;
- h) Pieces (P) - fragmentos de amêndoas retidos na peneira de 4 mesh, ou seja, 4 malhas por polegada linear, arame 16 SWG:
- P1 - Pedaçoes grandes de 1^a,
 - P2 - Pedaçoes grandes de 2^a,
 - P3 - Pedaçoes grandes de 3^a;
- fragmentos de amêndoas retidos na peneira de malha 16 arame 18 SWG:
- SP1 - Pedaçoes médios de 1^a,
 - SP2 - Pedaçoes médios de 2^a;
- SSP1 - Pedaçoes pequenos de 1^a,
 - SSP2 - Pedaçoes pequenos de 2^a;
- i) Grânulos - fragmentos de amêndoas retidos na peneira de malha 10 arame 20 SWG:
- G1 - Grânulos de 1^a,
 - G2 - Grânulos de 2^a;
- j) Xerém (X) - fragmentos de amêndoa retidos na peneira de malha 14 arame 20 SWG:
- k) Farinha (FE) - fragmentos de amêndoas que vazaram na peneira de malha 14, arame 22 SWG.

ANEXO B Tabelas de interações para o índice de acidez

Tabela 23 – Resultados da interação dos fatores secagem versus armazenagem para os índices de acidez

| Tratamento de Secagem | Período de armazenagem (Dias) | | | | |
|-----------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Sem secagem | 0,8875 aE | 1,6800 aD | 1,9000 aC | 2,0950 aB | 2,2500 bA |
| Secagem a 50 °C | 0,8575 aE | 1,6200 aD | 1,8550 aC | 2,1350 aB | 2,3375 aA |
| Secagem a 70 °C | 0,9000 aE | 1,6600 aD | 1,9175 aC | 2,0975 aB | 2,3850 aA |

DMS para colunas = 0,0651

(Classificação c/letras minúsculas)

Teste de Tukey ao nível de 5%

DMS para linhas = 0,0768

(Classificação c/letras maiúsculas)

Tabela 24 – Resultados da interação dos fatores embalagem versus armazenagem para os índices de acidez

| Embalagem | Período de armazenagem (Dias) | | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Sem luz | 0,8800 aE | 1,3983 bD | 1,6000 bC | 1,7933 bB | 1,9717 bA |
| Com luz | 0,8833 aE | 1,9083 aD | 2,1817 aC | 2,4250 aB | 2,6767 aA |

DMS para colunas = 0,0441

(Classificação c/letras minúsculas)

Teste de Tukey ao nível de 5%

DMS para linhas = 0,0627

(Classificação c/letras maiúsculas)

ANEXO C Tabelas de interações para o índice de peróxido

Tabela 25 – Resultados da interação dos fatores secagem versus armazenagem para os índices de peróxido

| Tratamento de Secagem | Período de Armazenamento (Dias) | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Sem secagem | 0,8300 aE | 1,1950 aD | 1,3475 aC | 1,9775 aB | 2,9650 bA |
| Secagem a 50 °C | 0,7800 aE | 1,1600 aD | 1,3325 aC | 1,9900 aB | 3,0450 aA |
| Secagem a 70 °C | 0,7825 aE | 1,1725 aD | 1,3450 aC | 1,9950 aB | 3,0600 aA |

DMS para colunas = 0,0644 (Classificação c/letras minúsculas)
 DMS para linhas = 0,0761 (Classificação c/letras maiúsculas)
 Teste de Tukey ao nível de 5%

Tabela 26 – Resultados da interação dos Fatores Embalagem versus Armazenagem para os índices de peróxido

| Embalagem | Período de Armazenamento (Dias) | | | | |
|-----------|---------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| Sem Luz | 0,7950 aD | 0,8567 bCD | 0,8933 bC | 1,4683 bB | 2,0433 bA |
| Com Luz | 0,8000 aE | 1,4950 aD | 1,7900 aC | 2,5067 aB | 4,0033 aA |

DMS para colunas = 0,0437 (Classificação c/letras minúsculas)
 DMS para linhas = 0,0621 (Classificação c/letras maiúsculas)
 Teste de Tukey ao nível de 5%