

ADRIANO COSTA DE CAMARGO

**Efeitos físico-químicos da radiação gama no amendoim e
a utilização da sua película como antioxidante natural**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura para obtenção do título de Mestre Ciências

Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Solange Guidolin Canniatti Brazaca

**Piracicaba
2012**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Camargo, Adriano Costa de

Efeitos físico-químicos da radiação gama no amendoim e a utilização da sua película como antioxidante natural / Adriano Costa de Camargo; orientadora Solange Guidolin Canniatti Brazaca. - - Piracicaba, 2012.

102 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Cobalto 60 2. Compostos fenólicos 3. Conservação de alimentos
4. Irradiação de alimentos 5. Lipídeos 6. Óleos e gorduras vegetais
comestíveis 7. Plantas oleaginosas 8. Subprodutos agrícolas I. Título

CDU 664.8.039.5 : 542.943

AGRADECIMENTOS

Várias foram as pessoas que contribuíram para a conclusão do meu mestrado e, passados dois anos de trabalho, deixo registrado o meu agradecimento àqueles que fizeram parte desse processo.

Início pelas Profas. Dras. Marília Oetterer e Adriana Pinheiro Martinelli, que em meados de 2009, dois anos após a conclusão do meu curso de graduação em Ciências dos Alimentos, me aconselharam a voltar para a área acadêmica e ir ao encontro de minha vocação pela pesquisa.

À Profa. Dra. Solange Guidolin Canniatti Brazaca, que durante a iniciação científica já havia me honrado com seu profissionalismo, e prontamente acreditou no tema a ser pesquisado e me aceitou como seu orientado no mestrado. Obrigado pelo carinho, respeito e apoio incondicional em todos os momentos desse trabalho, atitudes que contribuíram significativamente para o alcance dos objetivos dessa nossa parceria.

Aos colaboradores Dra. Marisa Aparecida Bismara Regitano d'Arce, Dra. Maria Antônia Calori Domingues, Dr. Severino Matias de Alencar, Dra. Thais Maria Ferreira de Souza Vieira e Dr. Valter Arthur obrigado pela disponibilidade. Todos enriqueceram o conteúdo desse trabalho e fizeram a diferença na minha formação científica.

Às estagiárias Débora Abgail Polizel, Mariana Scudeller Vicentini e Marília Grandis Martins, pelo auxílio e companheirismo na realização das análises em laboratório.

Às equipes do Laboratório de Micotoxinas, Laboratório de Bioquímica e Análise Instrumental e Laboratório de Óleos e Gorduras, que me receberam com entusiasmo e entenderam as necessidades do projeto, em especial às técnicas Ivani Valarini Zambello, Adna Prado, Ivani Aparecida Marchetto Moreno e Maria Fernanda de Almeida Prado.

Aos colegas de pós-graduação, principalmente dos laboratórios de Bromatologia e Nutrição Humana, de Bioquímica e Análise Instrumental e de Óleos e Gorduras, com os quais tive uma agradável convivência.

À bibliotecária Marília Ribeiro Garcia Henyei, sempre educada e atenciosa, características que fizeram diferença no processo final da realização desse estudo.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo), pela concessão de auxílio financeiro que possibilitou a realização deste projeto e à CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), pela bolsa de mestrado.

Aos meus amigos uspianos Ana Paula Oliveira, Eduardo Prado, Fabio Roque Leiri, Igor Pereira dos Santos, Leandro Ribeiro Molina, Nadia Guerra Macedo, Sidney Marcel Domingues pela amizade que perdura por mais de dez anos.

Aos amigos Ana Beatriz Nappi Santili, Anna Carolina Ito, Bianca Cavicchioli, Bruno Trevenzoli Fávero, Camila Calcini, Carolina Grando, Francine Pupin, Gabriela Pezolato, Marcos Paulo Freitas e Thiago Tofoli, que fazem parte da minha família esalqueana.

Aos meus pais Lucia Catarina Costa e Roque Edno de Camargo que me apoiaram na minha jornada e acreditaram em minha escolha profissional.

Aos meus irmãos Ana Flavia Fogaça de Camargo, Ana Laura Fogaça de Camargo, Marcelo Edson de Camargo e Rafael Fogaça de Camargo, que sempre demonstraram o seu orgulho por ter um irmão dedicado à ciência.

Ao amigo Rodrigo Alves da Silva que esteve sempre próximo, nos melhores e piores momentos, e me deu forças para continuar e nunca desistir dos meus objetivos.

À Deus que nunca me deixou perder a fé de que eu conseguiria obter êxito nesta etapa da minha vida.

RESUMO

CAMARGO, A. C. de. **Efeitos físico-químicos da radiação gama no amendoim e a utilização da sua película como antioxidante natural**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

O amendoim está entre os grãos oleaginosos mais populares do mundo, seu conteúdo em lipídeos é, em média, de 50%. Sua composição em ácidos graxos se caracteriza pela alta porcentagem de ácidos graxos insaturados. O amendoim é fonte dietética de tocoferol e polifenóis, antioxidantes benéficos à saúde humana. Entretanto, a presença de fungos potencialmente aflatoxigênicos é alvo de preocupação da cadeia produtiva desta oleaginosa. A radiação gama, juntamente com boas práticas agrícolas, tem sido apontada como tratamento eficiente para a desinfecção fúngica do amendoim e como potencial processo na redução da alergenicidade deste produto. Contudo, o processo de irradiação pode promover a formação de radicais livres, aumentar a taxa de oxidação e induzir alterações moleculares que podem refletir na alteração das propriedades antioxidantes. No presente estudo amostras de amendoim cultivar IAC-Runner 886 em casca, descascadas e blancheadas, assim como a película residual do blanchamento, foram submetidas à radiação gama de cobalto-60 nas doses de 0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy e taxa de dose de 7,5 kGy/h. As amostras foram armazenadas sob temperatura ambiente e as análises foram realizadas no tempo zero, três e seis meses para o amendoim, e no tempo zero para a película. As poucas alterações nos parâmetros físicos de cor foram mais relacionadas ao armazenamento do que ao processo de irradiação. Os parâmetros químicos relacionados às propriedades antioxidantes do amendoim tiveram pouca alteração devido ao processo de irradiação, o armazenamento se configurou como determinante na diminuição de compostos bioativos assim como na atividade antioxidante das amostras. Não houve correlação entre a irradiação e as alterações no perfil de ácidos graxos do amendoim. O conteúdo de tocoferóis e o período de indução do óleo bruto de amendoim se correlacionaram negativamente com as doses de irradiação. Houve correlação positiva entre a irradiação e compostos primários e secundários da oxidação. A película de amendoim, removida no seu processo de blanchamento, é rica em compostos bioativos com propriedades antioxidantes. A viabilidade da utilização desta fonte natural de antioxidantes para substituir os sintéticos foi avaliada. A estabilidade oxidativa das amostras de óleo soja foi determinada utilizando o método de oxidação acelerada em Rancimat e comparação com um controle ou amostras adicionadas de antioxidantes sintéticos (BHT ou TBHQ). A irradiação modificou o conteúdo de fenólicos totais, taninos condensados e fenólicos totais, assim como a atividade antioxidante. Extratos etanólicos, de películas irradiadas ou não, apresentaram aumento no período de indução (h) do óleo de soja, avaliado em Rancimat, em comparação ao controle. A atividade antioxidante da película de

amendoim foi maior que o BHT e menor que o TBHQ. O presente estudo confirmou que a radiação gama não afetou o poder antioxidante dos extratos da película de amendoim em sistema modelo de óleo de soja. A irradiação não causou efeitos negativos aos bioativos não nutricionais como os polifenóis. Os efeitos negativos foram associados ao tempo de armazenamento. A irradiação, assim como o armazenamento, causou oxidação da fração lipídica e, conseqüentemente, a diminuição de antioxidantes nutricionais como os tocoferóis.

Palavras-chave: Amendoim. Radiação gama. Armazenamento. Antioxidantes. Oxidação lipídica.

ABSTRACT

CAMARGO, A. C. de. **Physicochemical effects of gamma radiation in peanuts and the utilization of their peanut skins as natural antioxidant.** 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

Peanuts are among the most popular oilseed in the world, their lipid content is about 50%, on average. Their fatty acid composition is characterized by high percentage of unsaturated fatty acids. Peanuts are a source of dietary tocopherol and polyphenols, antioxidants that play benefits to human health. However, the presence of potential mycotoxic fungi is a concern of this oilseed production chain. Gamma radiation, in addition to good agricultural practices, has been identified as an effective treatment for disinfecting peanuts of fungi and has been identified as a potential tool for reducing their allergenicity. However, the physicochemical quality of the peanuts deserves attention due to its high lipid percentage. The irradiation process can promote the formation of free radicals, increase lipid oxidation and induce molecular changes that may reflect changes in the antioxidant properties. In the present study samples of peanut from IAC Runner 886 cultivar, peeled, in shell and blanched as well as their peanut skins were subjected to gamma radiation in doses of 0.0, 5.0, 7.5 or 10.0 kGy with dose rate of 7.5 kGy.h⁻¹ using a cobalt-60 source. The samples were stored for six months at room temperature and analysis were performed at the beginning of the study and after each three month storage on peanuts and just at the beginning of the study on peanut skins. Few changes noticed in the physical parameters of color seem to be more related to storage than the irradiation process. Chemical parameters related to the antioxidant properties showed moderate change due to the irradiation process, while storage was determinant on the reduction of bioactive compounds as well as the antioxidant activity in the samples. No correlation was found between gamma radiation and fatty acid changes of peanuts. Tocopherol content and the induction period of the crude peanut oil were negatively correlated with gamma radiation doses. Peanut skin, which is removed in the peanut blanching process, is rich in bioactive compounds with antioxidant properties. The viability of using natural sources of antioxidants to replace synthetic antioxidants was assessed. The oxidative stability of the soybean oil samples was determined using the Rancimat method for accelerated oxidation and compared to a control and synthetic antioxidants (BHT and TBHQ). Gamma radiation changed total phenolic content, total condensed tannins, total flavonoid content, and the antioxidant activity. Ethanolic extracts, gamma irradiated or not, presented increasing induction period (h), measured by the Rancimat method, when compared with the control. Antioxidant activity of the peanut skins was higher than BHT but lower than THBQ. The present study confirmed that gamma radiation did not affect the peanut skin extracts' antioxidative level when added to soybean oil model system. Irradiation did not cause adverse effects to non-nutritional bioactive compounds such as polyphenols. Negative effects were associated with the storage time. Gamma radiation as well as

the storage caused lipid oxidation and, consequently, decrease of nutritional antioxidants such as tocopherols.

Keywords: Peanuts. Gamma radiation. Storage. Antioxidants. Lipid oxidation.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Experimento I	14
1.1.2 Experimento II	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Irradiação de alimentos	15
2.2 Ácidos graxos em cultivares de amendoim	16
2.3 Oxidação lipídica	21
2.4 Antioxidantes	22
2.4.1 Tocoferóis	22
2.4.2 Polifenóis	24
2.5 Branqueamento	29
REFERÊNCIAS	30
3 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO E DO ARMAZENAMENTO NA COLORAÇÃO E COMPOSTOS BIOATIVOS DE AMENDOIM (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	36
Resumo	36
Abstract	37
3.1 Introdução	38
3.2 Material e Métodos	40
3.2.1 Material	40
3.2.2 Métodos	40
3.2.2.1 Cor	40
3.2.2.2 Fenólicos totais	41
3.2.2.3 Taninos condensados	41
3.2.2.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH	41
3.2.2.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS	42
3.2.2.6 Análise estatística	42
3.3 Resultados e Discussão	43
3.3.1 Cor	43
3.3.2 Fenólicos totais	45
3.3.3 Taninos condensados	47
3.3.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH	49

3.3.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS.....	51
3.4 Conclusões	53
Referências.....	53
4 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO E DO ARMAZENAMENTO NA FRAÇÃO LIPÍDICA DE AMENDOIM (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	
LIPÍDICA DE AMENDOIM (<i>Arachis hypogaea</i> L.)	58
Resumo	58
Abstract.....	59
4.1 Introdução	60
4.2 Material e Métodos	61
4.2.1 Material	61
4.2.2 Métodos	61
4.2.2.1 Composição centesimal.....	61
4.2.2.2 Extração do óleo	61
4.2.2.4 Perfil de ácidos graxos.....	62
4.2.2.3 Tocoferol.....	62
4.2.2.5 Estabilidade oxidativa em Rancimat	64
4.2.2.6 Absortividade na faixa do UV.....	64
4.2.2.8 Análises estatísticas	64
4.3 Resultados e Discussão	65
4.3.1 Composição centesimal.....	65
4.3.2 Perfil de ácidos graxos.....	66
4.3.3 Tocoferol	71
4.3.4 Estabilidade oxidativa em Rancimat	78
4.3.5 Absortividade no UV	79
4.4 Conclusões	82
Referências.....	83
5 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NOS COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA PELÍCULA DE AMENDOIM.....	
PELÍCULA DE AMENDOIM.....	87
Resumo	87
Abstract.....	88
5.1 Introdução	89
5.2 Material e Métodos	90
5.2.1 Material	90
5.2.2 Métodos	90

5.2.2.1 Fenólicos totais	90
5.2.2.2 Flavonóides totais	91
5.2.2.3 Taninos condensados	91
5.2.2.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH.....	92
5.2.2.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS	92
5.2.2.6 Estabilidade oxidativa em Rancimat.....	92
5.2.2.7 Análise estatística	93
5.3 Resultados e Discussão.....	93
5.3.1 Polifenóis e atividade antioxidante	93
5.3.2 Seleção da concentração do extrato da película de amendoim	96
5.3.3 Período de indução do óleo de soja em Rancimat	98
5.4 Conclusões.....	99
Referências	99

1 INTRODUÇÃO

A irradiação de amendoim é eficiente para eliminar fungos potencialmente aflatoxigênicos em amendoim com a dose proposta de 5,0 kGy (CHIOU; LIN; SHYU, 1990) e 10 kGy (PRADO et al., 2006), além de ter sido apontada como processo que diminui a alergenicidade em extratos de amendoim (OH et al., 2009). Contudo, irradiação provoca mudanças moleculares, dentre as quais a formação de radicais livres é uma das mais importantes em sistemas lipídicos.

Segundo modelo proposto por Farmer et al. (1942) a formação de radicais livres é o passo inicial para o mecanismo de autooxidação lipídica. Dentre os componentes majoritários do amendoim estão os lipídeos, que podem ser alvo da oxidação durante processos como o aquecimento ou a irradiação.

Uma das maneiras de verificar a vida de prateleira deste produto, segundo Shin et al. (2010), é a relação oléico/linoléico, quanto maior a razão entre eles, maior será a sua vida útil, como consequência da maior estabilidade oxidativa. A literatura referente ao comportamento físico-químico de grãos de amendoim submetidos à radiação gama é escassa. Em trabalho recente Camargo et al. (2011) relataram que a relação oléico/linoléico sofreu decréscimo de 1,86 no grupo controle para 1,51 na dose de 15,0 kGy, no tempo zero, para o amendoim IAC Runner 886. Este dado é contraditório uma vez que, segundo O'Keefe, Wiley e Knauff (1993), a taxa de oxidação de ácidos graxos é, aproximadamente, 1:10:100:200 para os ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico, respectivamente. Em contrapartida, por fatores que ainda permanecem sem explicação, Mexis e Kontominas (2009b) afirmaram que ácidos graxos monoinsaturados se oxidaram mais rapidamente que os ácidos graxos poliinsaturados em castanhas de caju irradiadas com doses de até 7,0 kGy.

No amendoim a película contribui para sua propriedade antioxidante. O potencial antioxidante da película de amendoim vem sendo alvo de pesquisas com resultados já publicados por Ballard et al. (2010), Francisco e Resurreccion, (2009b), Monagas et al. (2009), Wang et al. (2007), Yu et al. (2006), O'Keefe e Wang (2006), Nepote, Grosso e Gusmán (2005), Verstraeten et al. (2005), (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005), Lou et al. (2004), Nepote, Grosso e Gusmán (2004). Em todos os dados publicados o alto poder antioxidante dos compostos presentes na película tem sido ressaltado.

Estudos referentes à utilização de película de amendoim, subproduto do processo de blanchamento, são importantes, pois visam elucidar a possível utilização dos compostos antioxidantes presentes na mesma. Além disso, a utilização da radiação gama é eficiente na desinfecção microbiológica. Ademais, estudos recentes (MALI; KHEDKAR; LELE, 2011; PÉREZ; CALDERÓN; CROCI, 2007) têm relatado o aumento da atividade antioxidante em matérias-primas submetidas à radiação gama.

1.1 Objetivos

1.1.1 Experimento I

O objetivo do experimento foi avaliar amostras de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) cultivar IAC Runner 886, em casca, descascadas e blancheadas, submetidas a diferentes doses de radiação gama (0,0; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy), com relação às suas propriedades físico-químicas durante o armazenamento. Além disso, verificou-se como as diferentes amostras reagiram aos processos de irradiação e ao armazenamento.

1.1.2 Experimento II

O objetivo deste experimento foi verificar o efeito da radiação gama (0,0; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy) sobre as propriedades antioxidantes da película residual do blanchamento com utilização de métodos *in vitro* e sistema modelo constituído de óleo de soja. Além da sua possível utilização como antioxidante natural em sistemas lipídicos, em comparação aos antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Irradiação de alimentos

O tratamento com radiações gama envolve o uso de um isótopo radioativo, Cobalto-60 ou Césio-137, que emite radiações gama de alta energia. Ainda hoje persiste a percepção negativa dos consumidores e o intenso debate sobre o uso de radiações gama em produtos alimentícios (BHAT; KARIN, 2009), ainda que órgãos internacionais como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e Food and Drug Administration (FDA) atestem a segurança e eficiência do processo.

Segundo Stefanova, Vasilev e Stefan (2010) a irradiação de alimentos pode ser utilizada visando o retardo de maturação em frutas climatéricas, inibição do brotamento em bulbos e tubérculos, redução da carga microbiológica, prevenção de doenças de origem alimentar causadas por microorganismos como *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella*, *Campylobacter*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus*, *Vibrio vulnificus*, *Vibrio parahaemolyticus*, e *Lactobacillus*, além de aumentar a vida de prateleira dos alimentos.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprovou em 26 de janeiro de 2001, através da RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001, o Regulamento Técnico para Irradiação de Alimentos (BRASIL, 2001). A RDC define que irradiação de alimentos é o processo físico de tratamento que consiste em submeter o alimento, já embalado ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante, com finalidades sanitária, fitossanitária e ou tecnológica. A RDC preconiza que qualquer alimento poderá ser tratado por radiação ionizante desde que a dose mínima absorvida deve ser suficiente para alcançar a finalidade pretendida e a dose máxima absorvida deve ser inferior àquelas que comprometeriam as propriedades funcionais e ou os atributos sensoriais do alimento.

Dentre os fatores que ainda causam preocupação em relação ao consumo de alimentos irradiados está a formação de 2-alquil-ciclobutanona a partir da radiólise de lipídeos, produtos que tem demonstrado potencial carcinogênico em estudos *in vitro* e *in vivo*. Entretanto Delincée, Pool-Zobel e Rechkemmer (1998), pioneiros acerca do assunto concluem afirmando que baixas concentrações administradas de 2-alquil-ciclobutanona não ocasionaram efeitos toxigênicos em ratos. Altas concentrações que podem causar toxicidade estão muito acima do nível os quais os

consumidores de alimentos irradiados estariam expostos. Segundo Stefanova, Vasilev e Stefan (2010) a falta de dados suficientes sobre o efeito do consumo de alimentos irradiados na saúde humana em longo prazo e dos efeitos sobre a saúde humana em se alimentar de uma dieta baseada em alimentos irradiados ainda é um problema. Desta forma os autores salientam a necessidade de precaução até que tais dados estejam disponíveis.

Do ponto de vista nutricional as vitaminas podem sofrer decréscimo com a irradiação. Segundo Kilcast (1994) a vitamina E é a vitamina lipossolúvel mais sensível ao processo de irradiação. Sendo o amendoim uma das fontes desta vitamina (DAVIS et al., 2010; JONALLA et al., 2006; SHIN et al., 2010) a sua quantidade deve ser monitorada caso o amendoim seja irradiado. Além da presença de vitamina E, que apresenta função antioxidante, outros antioxidantes como os polifenóis estão presentes no amendoim, principalmente na sua película. Uma vez que a ingestão desses compostos traz diversos benefícios à saúde (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006) o efeito da irradiação na sua concentração e propriedade antioxidante é de suma importância.

A irradiação de oleaginosas não tem sido recomendada devido principalmente às alterações oxidativas que levam ao aparecimento de ranço e alterações sensoriais. Alguns trabalhos demonstram que doses maiores que 3,0 kGy (MEXIS; KONTOMINAS, 2009a, 2009b, 2009c) acarretam produtos organolepticamente inaceitáveis através de análises sensoriais. Este comportamento pode estar ligado ao maior acréscimo relativo dos compostos secundários, quando comparados ao acréscimo de compostos primários da oxidação recentemente relatado por Bhatti et al. (2010). Ainda assim novas pesquisas são bem vindas pois pela história da irradiação de alimentos é notório que os trabalhos devem ser conduzidos de forma individualizada para cada novo produto que se pretende irradiar.

2.2 Ácidos graxos em cultivares de amendoim

A fração lipídica dos diferentes alimentos, entre eles as oleaginosas, pode ser dividida em dois grupos: glicerídicos e não glicerídicos (REGITANO-D'ARCE, 2006). Em nível molecular, a molécula típica de um lipídeo é um triacilglicerol (TAG), uma molécula de ácido graxo (R) esterificada a cada um dos três grupos hidroxila do glicerol (Figura 2.1) (CAHOON; SCHMID, 2008).

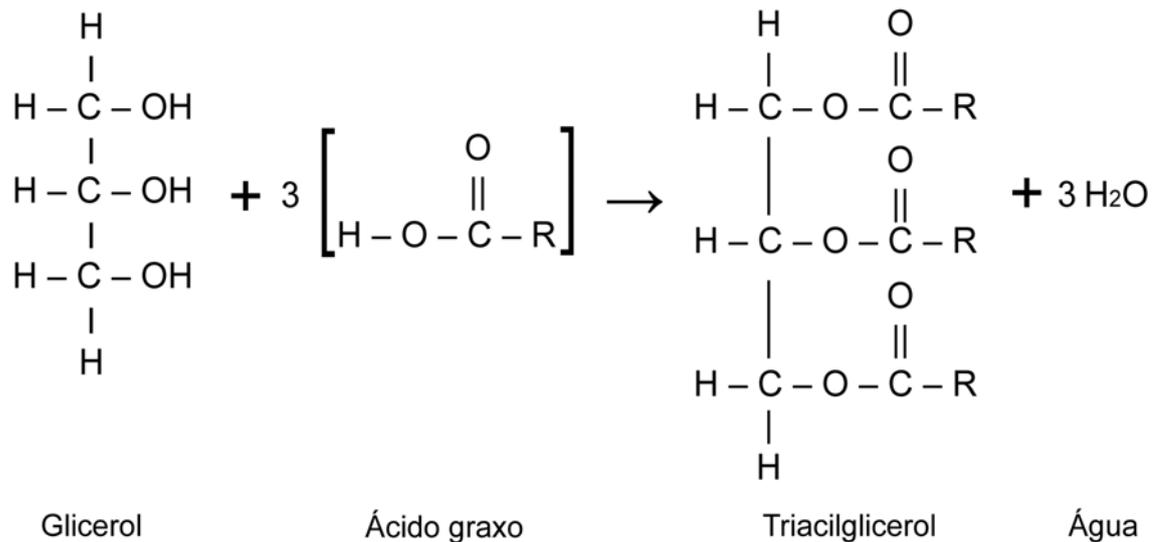


Figura 2.1 - Reação de formação de triacilgliceróis

O conteúdo em lipídeos representa importante efeito nas características sensoriais dos alimentos, pois contribui para as sensações gustativas e é veículo de sabores e aromas. O amendoim é um alimento com alto teor de lipídeos e proteínas (NG; DUNFORD; CHENAULT, 2008). O Quadro 2.1 apresenta os ácidos graxos que compõem a fração lipídica do amendoim.

Quadro 2.1 - Ácidos graxos encontrados em amendoim

Abreviação	Nome sistemático	Nome usual
16:0	Ácido hexadecanóico	Palmítico
18:0	Ácido octadecenóico	Estearico
18:1 ω 9	Ácido cis 9-octadecenóico	Oléico
18:2 ω 6	Ácido cis 9,12-octadecadienóico	Linoléico
20:0	Ácido eicosanóico	Araquídico
20:1 ω 9	Ácido cis-11-eicosenóico	Gondóico
22:0	Ácido docosanóico	Behênico
24:0	Ácido tetracosanóico	Lignocérico

Os ácidos graxos diferem uns dos outros pelo número de carbonos, presença ou ausência de insaturações e o número e posição das duplas ligações (REGITANO-D'ARCE, 2006). No amendoim e seus produtos a razão entre os ácidos graxos oléico e linoléico é um índice de qualidade. Quanto maior a razão entre eles,

maior será a vida útil do produto, como consequência da maior estabilidade oxidativa (SHIN et al., 2010). O ácido palmítico está entre os ácidos graxos com maior porcentagem no amendoim (ANDERSEN; GORBET, 2002), já o ácido oléico tem sido relatado como inversamente proporcional ao ácido palmítico (ANDERSEN; GORBET, 2002; ANDERSEN et al., 1998). A manipulação genética da composição química do amendoim tem vislumbrado potencial para melhora da sua qualidade nutricional, bem como de seus produtos, através do desenvolvimento de novas cultivares (ANDERSEN; GORBET, 2002), que apresentam decréscimo em ácidos graxos saturados.

O conteúdo lipídico em amendoim varia de 27% a 52% (TASSO JUNIOR; MARQUES; NOGUEIRA, 2004). Davis et al. (2008) relataram o conteúdo de 28% (cv. AgraTech 201), 29% (cv. Georgia-02C), 23% (cv. Flavorunner-458), 25% (cv. Georgia-01R), 31% (cv. DP-1), 27% (cv. C-99R), 33% (cv. AP-3), 30% (cv. Georgia Green) e 40% (cv. C11-239). Santos (2000) relatou o conteúdo de 46% (cv. BRS 151 L-7), 49% (cv. IAC-Tupã) e 36% (cv. Senegal 55-437).

Segundo Andersen e Gorbet (2002) ácidos graxos como o ácido esteárico, araquídico, eicosenóico, behênico e lignocérico normalmente ocorrem em porcentagens entre 0,02 e 4,0%. Já os ácidos palmítico, oléico e linoléico são encontrados em maiores porcentagens, sendo desta forma os mais importantes para as características físico-químicas da fração lipídica do amendoim.

O sabor e a qualidade do amendoim e seus produtos estão relacionados à sua fração lipídica (ANDERSEN; GORBET, 2002). Por isso, em nível molecular, os cientistas estão preocupados em identificar pontos de controle do fluxo de carbonos dos ácidos graxos e os elementos que determinam a expressão de genes envolvidos na biossíntese de lipídeos (CAHOON; SCHMID, 2008).

O melhoramento tem sido amplamente utilizado para modificação de várias culturas oleaginosas com foco na composição em ácidos graxos e resistência a doenças. Entretanto, o efeito dessas modificações nos compostos bioativos é geralmente negligenciado, a menos que esses compostos façam parte do objetivo do melhoramento (JONNALA; DUNFORD; DASHIELL, 2006).

O desenvolvimento de óleos vegetais ricos em ácidos graxos monoinsaturados como o ácido oléico tem sido alcançado em muitas oleaginosas que normalmente são predominadas pela presença de ácidos graxos poliinsaturados como o ácido linoléico. As abordagens têm incluído a mutagênese química e a alteração

transgênica do gene FAD2, responsável pela dessaturação do ácido oléico levando à formação do linoléico (CAHOON; SCHMID, 2008). Segundo Shin et al. (2010) a relação O/L para o amendoim normal oléico varia de 1,0 a 1,5; médio oléico varia 1,5 a 9,0 e acima de 9,0 o amendoim é classificado como alto oléico.

O amendoim alto oléico confere vantagens à saúde do consumidor e melhora a característica mercadológica do produto (ANDERSEN et al., 1998). A manipulação genética da composição em ácidos graxos do amendoim é responsável pela melhora nutricional tanto do amendoim *in natura* como de seus produtos (ANDERSEN; GORBET, 2002).

A enzima Δ^{12} dessaturase (FAD2) catalisa a reação de formação do ácido linoléico a partir do oléico, a relação oléico/linoléico é controlada pela atividade desta enzima (ANDERSEN et al., 1998). A baixa atividade da FAD2 aumenta a porcentagem de ácido oléico e reduz a porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados (CAHOON; SCHMID, 2008).

O grau de maturação do amendoim influencia sua composição em ácidos graxos. A maturação depende do genótipo, das condições climáticas e de suas interações. Baixas temperaturas durante o desenvolvimento do amendoim são associadas à maior concentração de ácidos graxos insaturados pelo aumento da atividade da FAD2 (ANDERSEN; GORBET, 2002).

A chance de alongamento de ácidos graxos menos presentes como o araquídico e o gondóico aumentam a partir do acréscimo dos ácidos esteárico e oléico (SHIN et al., 2010). Isto porque a síntese desses ácidos graxos requer apenas a adição de dois carbonos via acetil Co-A (ANDERSEN et al., 1998).

Diferentes cultivares apresentam variação na porcentagem de ácidos graxos. Shin et al. (2010) estudaram a composição em ácidos graxos em cultivares de amendoim tipo Runner. A Tabela 2.1 mostra os extremos, ou seja, a menor e a maior porcentagem em ácidos graxos em cultivares de amendoim classificadas como normal, médio e alto oléico.

Os dados de Shin et al. (2010) evidenciam a alta porcentagem de ácido oléico (monoinsaturado) e ácido linoléico (poliinsaturado), em detrimento do ácido palmítico (saturado). Segundo Lopez-Huertas (2010) a substituição de gordura saturada da dieta por fontes de ácido oléico e/ou ácidos graxos poliinsaturados tem sido descrita como uma forma para reduzir o risco de doenças cardiovasculares, pela redução do nível de colesterol sanguíneo.

Tabela 2.1 – Variação em ácidos graxos em cultivares de amendoim do tipo Runner em relação à sua relação oléico/linoléico

Ácido Graxo	(O/L)	Menor (%)	Cultivar	Maior (%)	Cultivar
Palmítico	Normal	8,00	C99-R, 2006	11,49	Georgia Green, 2006
Esteárico	Normal	1,59	AP-3, 2006	4,76	C99-R, 2006
Oléico	Normal	46,00	Georgia Green, 2005	62,26	Georgia Green, 2006
Linoléico	Normal	18,54	Georgia Green, 2006	33,92	Georgia Green, 2005
Araquídico	Normal	1,00	AP-3, 2006	2,18	Georgia-01R, 2005
Gondóico	Normal	1,09	C99-R, 2005	2,10	Georgia Green, 2006
Behênico	Normal	0,73	Georgia Green, 2006	4,37	Georgia-01R, 2005
Lignocérico	Normal	0,41	Tamrun 96, 2006	2,11	Georgia Green, 2006
Palmítico	Médio	6,85	Tamrun OL01, 2006	8,00	Tamrun OL01, 2005
Esteárico	Médio	1,97	Tamrun OL01, 2006	2,46	Tamrun OL01, 2005
Oléico	Médio	62,36	Tamrun OL01, 2006	75,83	Tamrun OL01, 2006
Linoléico	Médio	9,42	Tamrun OL01, 2006	19,36	Tamrun OL01, 2006
Araquídico	Médio	1,01	Tamrun OL01, 2006	1,28	Tamrun OL01, 2005
Gondóico	Médio	1,89	Tamrun OL01, 2006	2,43	Tamrun OL01, 2006
Behênico	Médio	0,90	Tamrun OL01, 2006	3,10	Tamrun OL01, 2005
Lignocérico	Médio	1,10	Tamrun OL01, 2006	2,04	Tamrun OL01, 2005
Palmítico	Alto	5,31	Flavorunner 458, 2005	7,83	Georgia-02C, 2006
Esteárico	Alto	1,46	Flavorunner 458, 2005	3,40	Tamrun OL02, 2006
Oléico	Alto	69,98	Georgia-02C, 2006	82,17	Tamrun OL02, 2006
Linoléico	Alto	2,85	Tamrun OL02, 2006	11,47	Georgia-02C, 2006
Araquídico	Alto	0,87	Flavorunner 458, 2005	1,55	Tamrun OL02, 2006
Gondóico	Alto	1,80	Tamrun OL02, 2006	3,13	Georgia-02C, 2006
Behênico	Alto	1,16	Georgia-02C, 2006	3,50	Georgia-02C, 2006
Lignocérico	Alto	0,60	Tamrun OL02 e Georgia-02C, 2006	2,12	Georgia-02C, 2005 e 2006

Elaborado pelo autor baseado em Shin et al. (2010);

C99-R, 2006 (n=15); Georgia Green, 2006 (n=22); AP-3, 2006 (n=3); Georgia Green, 2005 (n=22); Georgia-01R, 2005 (n=1); C99-R, 2005 (n=9); Tamrun 96, 2006 (n=3); Tamrun OL01, 2006 (n=13); Tamrun OL01, 2005 (n=2); Flavorunner 458, 2005 (n=3); Georgia-02C, 2006 (n=20); Tamrun OL02, 2006 (n=17); Georgia-02C, 2005 (n=3).

Condições climáticas e umidade do solo podem influenciar no perfil de ácidos graxos de cultivares idênticas plantadas em épocas diferentes (ANDERSEN; GORBET, 2002). Segundo os autores, a relação O/L das cultivares SunOleic 97R, UF9621 e UF97162 diferiu quando o amendoim foi plantado no mês de abril, maio ou junho de 1998, o mesmo ocorreu com as cultivares Florida MDR98, Georgia

Greene, SunOleic 97R, Andru 93, 86x13A-4-2-3-2-b3-B, UF99621, 88x1B-OLBC1-6-1-3-1-b2-B, UF97102 e Florunner em 1999 e com Florida MDR98, Andru 93, 86x13A-4-2-3-2-b3-B, UF98326, UF99621, UF97102 e Florunner em 2000.

2.3 Oxidação lipídica

A porcentagem de lipídeos, a composição em ácidos graxos, o teor de umidade, a presença de antioxidantes, além da estrutura da superfície e porosidade dos produtos afetam a estabilidade dos alimentos (JENSEN et al., 2005). A composição em ácidos graxos do óleo de amendoim afeta as características físico-químicas como a densidade e a viscosidade. O óleo de amendoim alto oléico apresenta menor densidade e maior viscosidade que o óleo de amendoim normal oléico (DAVIS et al., 2008).

Os alimentos são sensíveis a uma série de mudanças na sua matriz devido à maturação, colheita, processamento e armazenamento. Dentre outros fatores como as reações de escurecimento e a contaminação microbiana, a autooxidação lipídica contribui significativamente para a deterioração e a redução da vida útil (CONI; PODESTA; CATONE, 2004). A oxidação lipídica é apontada como o motivo mais importante para diminuição da vida útil e geração de sabores indesejáveis (CAMMERER; KROH, 2009).

As propriedades da embalagem (transmissão de luz e permeabilidade ao oxigênio) são importantes para a vida útil do amendoim. A maior disponibilidade de oxigênio e exposição à luz aumentam a oxidação, a luz é responsável pela maior variação dos níveis de radicais livres e a disponibilidade de oxigênio pela formação de hexanal (JENSEN et al., 2005). A qualidade do amendoim é dependente das condições de armazenamento para prevenir a oxidação. A ordem de estabilidade oxidativa do amendoim é normal < médio < alto oléico, quando armazenados a temperatura ambiente (TALCOTT et al., 2005).

Quando deixadas em suas cascas, a maioria dos grãos oleaginosos tem sua vida útil prolongada e pode ser armazenadas durante longo período (BLOMHOFF et al., 2006). Quando armazenado à temperatura ambiente, durante 84 dias, o amendoim descascado, cultivar não relatada, apresentou os primeiros sinais de ranço na segunda análise sensorial, aos 58 dias de armazenamento (CAMMERER; KROH, 2009).

2.4 Antioxidantes

O início da oxidação lipídica pode ser retardado pela presença de antioxidantes naturais ou pela adição de antioxidantes sintéticos. Os antioxidantes são substâncias químicas eficazes em estender a vida útil de uma grande variedade de alimentos. Os antioxidantes presentes naturalmente podem proteger contra a oxidação, entretanto, muitas vezes estes são perdidos durante o processamento ou armazenamento, sendo necessária a adição de antioxidantes sintéticos (CONI; PODESTA; CATONE, 2004).

Devido à sua natureza antioxidante, substâncias fitoquímicas tais como os tocoferóis e polifenóis desempenham papéis importantes na proteção dos grãos oleaginosos contra a deterioração lipídica (CAMMERER; KROH, 2009).

Além disso, uma vez que o estresse oxidativo é comum em doenças crônico-degenerativas, tem se assumido que os antioxidantes dietéticos podem exercer efeito protetor ao organismo humano. Vários grãos oleaginosos estão entre as fontes dietéticas de antioxidantes. O amendoim contribui significativamente para a sua ingestão (BLOMHOFF et al., 2006). Segundo os autores, a morte relacionada às doenças cardíacas e cardiovasculares apresenta redução relacionada ao aumento do consumo de manteiga de amendoim. Embora o amendoim seja uma boa fonte de antioxidantes, Kornsteiner, Wagner e Elmadfa (2006) relatam quantidades maiores em outras oleaginosas, reforçando a adoção de dietas que priorizem diversas fontes de antioxidantes.

2.4.1 Tocoferóis

O tocoferol é responsável pela atividade antioxidante da fração lipídica do amendoim, sendo a presença de outros compostos antioxidantes negligenciável (ARRANZ et al., 2008). Segundo Ha, Pokorný e Sakurai (2007), pequenas quantidades de tocoferol estão concentradas em extratos da película de amendoim. Uma vez que o tocoferol é lipossolúvel (REGITANO-D'ARCE, 2006) pequenas quantidades de tocoferol na película são explicadas pela baixa porcentagem de lipídeos da mesma.

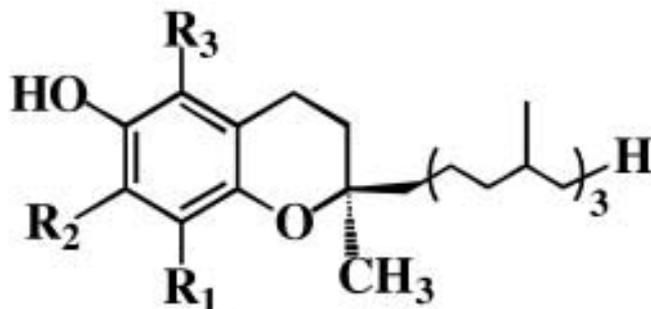
Assim como outras moléculas o tocoferol pode variar em quantidade entre diferentes cultivares. Contudo observa-se que a concentração dos diferentes isômeros é alfa < gama < delta < beta (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Tocoferóis (mg.100g⁻¹) na fração lipídica do amendoim

Cultivar	α-tocoferol	β-tocoferol	γ-tocoferol	δ-tocoferol	T-Total
SunOleic ^a	15,70	0,75	8,92	4,74	30,11
Tamrun 96 ^a	16,05	0,70	10,62	4,79	32,16
Tamrun OL 01 ^a	16,17	0,97	7,91	4,99	30,04
Tamrun OL 02 ^a	16,16	1,03	8,38	4,83	30,40
TX 977164 ^a	14,59	0,71	7,21	4,66	27,17
TX 977239 ^a	16,12	0,81	6,90	4,61	28,44
Georgia Green ^b	11,3	0,4	10,3	1,1	23,1
Tamrun 96 ^b	10,7	0,2	12,2	0,6	23,8
C99-R ^b	10,1	0,3	9,3	0,6	20,2
Georgia-01R ^b	11,3	0,3	12,8	1,2	25,7
Georgia-03L ^b	7,8	0,4	11,0	0,9	20,1
AP-3 ^b	11,4	0,3	13,0	0,7	25,2
Tamrun OL01 ^b	11,7	0,4	11,2	0,7	23,9
Tamrun OL02 ^b	10,7	0,3	10,8	0,7	22,4
Flavorunner-458 ^b	11,1	0,3	11,1	0,7	23,0
Georgia-02C ^b	9,0	0,2	12,8	0,7	22,7
Georgia Green ^c	12,80	0,65	10,20	0,78	23,43
Média	12,5	0,5	10,3	2,2	25,4

^aJonalla et al. (2006); ^bShin et al. (2009); ^cDavis et al. (2010).

A Figura 2.2 representa as formas isoméricas do tocoferol.



α -Tocopherol (α -Toc): $R_1=R_2=R_3=CH_3$

β -Tocopherol (β -Toc): $R_1=R_3=CH_3$; $R_2=H$

γ -Tocopherol (γ -Toc): $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=H$

δ -Tocopherol (δ -Toc): $R_1=CH_3$; $R_2=R_3=H$

Figura 2.2 – Estrutura dos isômeros de tocoferol

Fonte: Kadoma et al. (2006)

2.4.2 Polifenóis

Entre os polifenóis que vem sendo relatados para o amendoim estão as proantocianidinas (APPELDOORN et al., 2009; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007; LOU et al., 1999; 2004), ácidos fenólicos, flavonóides (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005), o estilbeno resveratrol (BALLARD et al., 2010; FRANCISCO; RESURRECCION, 2009b; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007) e flavonols (FRANCISCO; RESURRECCION, 2009b). O amendoim também é fonte de isoflavonas como a genisteína e daidzeína. A quantidade pode variar em função da cultivar, maturidade, cor, tamanho e condições de crescimento (CHUKWUMAH, WALKER; VERGHESE, 2009).

As Figuras 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam as estruturas gerais para as catequinas, ácidos fenólicos e flavonóides, respectivamente.

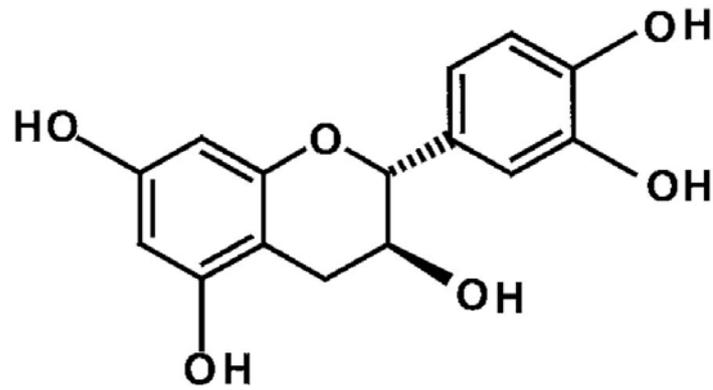


Figura 2.3 – Estrutura geral da catequina
 Fonte: Weyant et al. (2001)

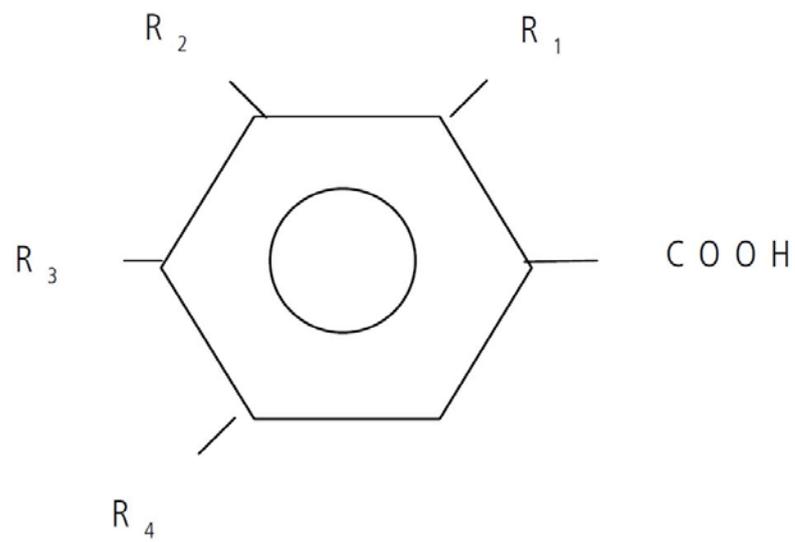


Figura 2.4 – Estrutura geral dos ácidos fenólicos
 Fonte: Soares (2002)

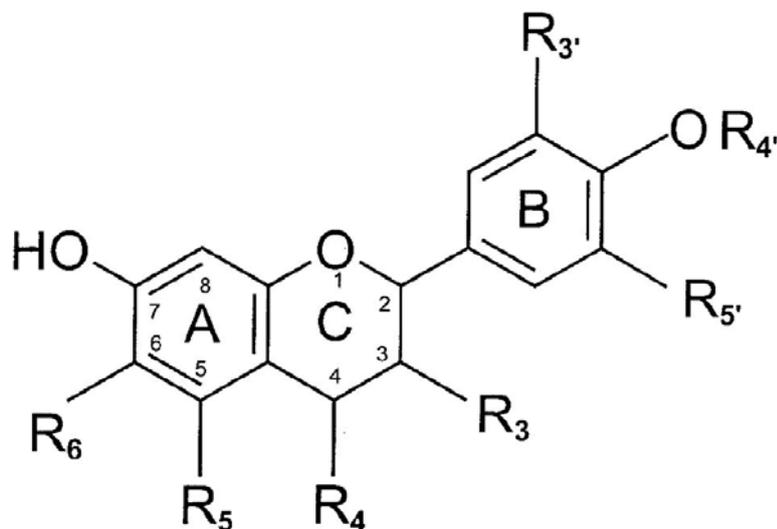


Figura 2.5 – Estrutura geral dos flavonóides

Fonte: Beecher (2003)

Alguns trabalhos estudam a possibilidade de aumentar a produção do polifenol estilbeno resveratrol através da redução do tamanho da oleaginosa (RUDOLF; RESSURECCION, 2005), exposição à radiação UV ou ultrassom (RUDOLF; RESSURECCION, 2005; SALES; RESURRECCION, 2009) e finalmente a germinação (WANG et al., 2005). Outros trabalhos são focados nas alterações que podem ocorrer em polifenóis e na sua atividade antioxidante devido a torra (CAMMERER; KROH, 2009), armazenamento (TALCOTT et al., 2005) e a irradiação (CAMARGO et al., 2011). Segundo Cammerer e Kroh (2009) o conteúdo de fenólicos totais decresce apenas moderadamente devido ao aquecimento.

A germinação tem sido utilizada visando aumentar a produção de estilbenóides, uma classe de compostos fenólicos, em amendoim. Após três dias de germinação e 28 horas de incubação aeróbia compostos antes não detectados, como o trans-Resveratrol, trans-1-Araquidina, trans-3-Arachidina e trans-1-Isopentadienilresveratrol foram quantificados. O trans-Resveratrol apresentou atividade antioxidante semelhante ao BHT enquanto que a trans-1-Araquidina demonstrou atividade antioxidante similar ou melhor que o BHT (CHANG et al., 2006).

Os diversos produtos de amendoim apresentam diferentes quantidades de polifenóis. Em equivalentes de ácido gálico, as películas apresentam 143,6 mg.g⁻¹ de fenólicos totais (BALLARD et al., 2010); 118,0 mg.g⁻¹ (NEPOTE; GROSSO; GUSMÁN, 2005); 98,4 mg.g⁻¹ (NEPOTE; GROSSO; GUSMÁN, 2004) 97,0 mg.g⁻¹

(WANG et al., 2007); o amendoim e a manteiga de amendoim apresentam 3,96 mg.g⁻¹ e 5,36 mg.g⁻¹, respectivamente (WU et al., 2004) e o óleo de amendoim apresenta 0,08 mg.g⁻¹ (ARRANZ et al., 2008). O mesmo ocorre com suas subclasses. O amendoim apresenta média de flavonóides de 56,4 mg.100g⁻¹ (CHUKWUMAH, WALKER; VERGHESE, 2009) enquanto que a película apresenta 0,065 g.g⁻¹ (WANG et al., 2007), em equivalentes de catequina. Em amendoim, o conteúdo médio de proantocianidinas, também chamadas de taninos condensados, é de 31,7 mg.100g⁻¹ em equivalente de cloreto de cianidina (CHUKWUMAH, WALKER; VERGHESE, 2009), e na película do amendoim o conteúdo de resveratrol é 9,07 µg.g⁻¹ (NEPOTE; GROSSO; GUSMÁN, 2004). Em consequência, a atividade antioxidante dos diferentes produtos de amendoim também difere entre si. O amendoim apresenta atividade antioxidante de 31,6 µMol de TEAC.g⁻¹, enquanto que a manteiga de amendoim apresenta 34,32 µMol TEAC.g⁻¹ (WU et al., 2004), já a atividade antioxidante da película é 2789 mol TEAC.g⁻¹ (BALLARD et al., 2010) e 82,3 mM TEAC.100g⁻¹ (CHUKWUMAH; WALKER; VERGHESE, 2009).

Estudos afirmam que o antioxidante sintético BHA, terc-butil-4-hidroxianisol (WANG et al., 2007), chá verde (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005), trolox e vitamina C (YU et al., 2006) apresentam menor atividade antioxidante do que extratos da película do amendoim, quando em concentrações equivalentes. Embora a película corresponda, em média, a 2,6% da massa do amendoim (SOBOLEV; COLE, 2004) quando presente no grão ela contém a maior parte dos antioxidantes não nutricionais, refletindo em benefícios à saúde do consumidor.

Lou et al. (1999) identificaram epicatequina-(2β→O→7, 4β→6)-catequina, epicatequina-(2β→O→7, 4β→6)-*ent*-catequina e epicatequina-(2β→O→7, 4β→6)-*ent*-epicatequina foram identificadas, juntamente com três outros compostos conhecidos, proantocianidina A-1, proantocianidina A-2 e epicatequina-(2β→O→7, 4β→8)-*ent*-epicatequina. Appeldoorn et al. (2009) identificaram epicatequina-(2-O-7,4-8)-catequina (A1), epicatequina-(2-O-7, 4-8)-epicatequina (A2), epicatequina-(2-O-7, 4-6)-catequina, epicatequina-(2-O-7, 4-8)-*ent*catequina, isoladas da película de amendoim pela primeira vez, e epicatequina-(4-6)-catequina (B7).

Francisco e Ressurreccion (2009b) identificaram e quantificaram três ácidos fenólicos chamados: ácido procatecuico, ácido caféico e ácido p-cumárico. A quantidade de ácido procatecuico foi significativamente mais alta no tipo Virginia (34,03 µg.g⁻¹), seguido pela película do tipo Spanish (15,45 µg.g⁻¹) e Runner (7,62

$\mu\text{g.g}^{-1}$). Ácido caféico foi detectado apenas na película do tipo Spanish. O ácido p-cumárico foi mais alto na película do Runner ($23,34 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguida pelo tipo Spanish ($12,31 \mu\text{g.g}^{-1}$) e Virginia ($4,98 \mu\text{g.g}^{-1}$). Em termos de flavonóis totais (calculados como a soma de epigalocatequina, catequina e epicatequina), a película do Spanish apresentou $1962 \mu\text{g.g}^{-1}$; Virginia apresentou $1956 \mu\text{g.g}^{-1}$ e apenas $574 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o tipo Runner. O conteúdo em resveratrol foi maior na película do Spanish ($15,04 \mu\text{g.g}^{-1}$) seguida pela película do tipo Runner e Virginia ($4,30$ e $3,66 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). Lou et al. (2004) isolaram e determinaram a estrutura de cinco proantocianidinas epicatequina-($2\beta \rightarrow \text{O} \rightarrow 7,4\beta \rightarrow 6$)-[epicatequina-($4\beta \rightarrow 8$)]-catequina, epicatequina-($2\beta \rightarrow \text{O} \rightarrow 7,4\beta \rightarrow 8$)-epicatequina-($4\beta \rightarrow 8$)-catequina-($4\alpha \rightarrow 8$)-epicatequina, B2, B3 e B4. Além disso, os autores relataram valores de IC_{50} para o sequestro do radical DPPH de todas as proantocianidinas ao redor de $1,0 \mu\text{M}$. Estes resultados mostraram que as proantocianidinas da película de amendoim têm efeito no seqüestro de radicais livres, e podem proteger os ácidos graxos das oleaginosas contra a oxidação.

A película do amendoim é fonte de compostos fenólicos, por isso seu escurecimento, devido à intensidade da torrefação, pode estar associado à polimerização destes. Tais rearranjos podem limitar a eficácia destes compostos em relação à sua atividade antioxidante, mas ao contrário do que se espera a capacidade antioxidante não tem se alterado (DAVIS et al., 2010). Maior tempo e temperatura de torra resultam na formação de produtos da reação de Maillard que apresentam atividade antioxidante (CAMMERER; KROH, 2009). Produtos da reação de Maillard são solúveis em extratos lipofílicos, preparados a partir do amendoim torrado e estes compostos são, por sua vez, capazes de imprimir maior capacidade antioxidante nesses extratos (DAVIS et al., 2010). Estas afirmações são importantes, principalmente em relação ao amendoim blanchado, cuja retirada da película é feita com aquecimento do grão e finalmente a retirada da película por abrasão.

Geralmente, apenas leves tratamentos térmicos ($<135^\circ\text{C}$, 15 minutos) podem aumentar ainda mais a capacidade antioxidante de películas de amendoim. Desta forma, as películas de amendoim atualmente geradas pela indústria de processamento exigem mínimo ou nenhum tratamento térmico para maximizar a extração dos compostos bioativos que contêm (FRANCISCO; RESURRECCION, 2009a).

Segundo Yu, Ahmedna e Goktepe (2005) os métodos de retirada da película do amendoim (retirada manual; aquecimento em água e posterior resfriamento natural ou torra e posterior resfriamento manual) exerceram influência no conteúdo de fenólicos totais e na atividade antioxidante. Os autores relataram fenólicos totais de 0,32; 0,28 e 0,03 mg.mL⁻¹ em extratos de películas extraídas por torra, retirada manual e aquecimento em água, respectivamente. A atividade antioxidante total foi 4,86; 4,33 e 3,85 mM TEAC.mM⁻¹ de fenólicos totais, respectivamente. Yu et al. (2006) relataram que a torra apresentou efeitos limitados nos fenólicos totais, enquanto que o processo de retirada da película por aquecimento causou 89% de perda. Fenólicos totais em películas retiradas manualmente, torradas e por aquecimento em água foram 130,0; 124,0 e 14,4 mg.g⁻¹ de película, respectivamente.

2.5 Blanqueamento

O amendoim blanchado é matéria-prima para diversos setores da indústria de alimentos, além disso, a remoção da película torna mais fácil a remoção de grãos danificados ou com coloração diferente, características que podem estar associadas à contaminação por aflatoxinas (SANDERS et al., 1999). Segundo os autores o amendoim blanchado ainda é considerado cru após o processo. Além disso, Paulsen e Brusewitz (1976) afirmam que o processo é desejável pois elimina uma fonte de gosto amargo pela remoção da película.

O processo de blanqueamento consiste na secagem do amendoim com ar aquecido e então submeter o amendoim a algum processo de retirada da película que já se soltou no processo de aquecimento (SANDERS et al., 1999). A temperatura de blanqueamento pode variar de 94,8 °C (DIDZBALIS et al., 2004) a 175,8 °C (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005). Sobolev e Cole (2004) relatam que a indústria utiliza temperaturas ao redor de 107 °C.

O blanqueamento é um processo frequente na indústria de amendoim. Embora seja uma etapa necessária no início da sua aplicação o consenso geral da indústria era de que ocorria diminuição na vida de prateleira do amendoim em decorrência deste processo (SANDERS et al., 1999). Contrariando tal teoria os autores relataram que o blanqueamento não reduziu a vida de prateleira avaliado pelo índice de

peróxido e pelo índice de estabilidade oxidativa, além das características sensoriais do amendoim blanchado armazenado durante 28 semanas.

Paulsen e Brusewitz (1976) correlacionaram a umidade inicial do amendoim com a eficiência do processo. Segundo os autores, uma vez que a remoção da umidade é geralmente acompanhada da redução em volume considerou-se que a contração do amendoim associada à sua perda de umidade seria uma propriedade física importante para o processo de blanchamento. Os autores demonstraram que houve correlação negativa entre a porcentagem de amendoim blanchado e o volume final do grão.

Adelsberg e Sanders (1997) analisaram nove protocolos de blanchamento com tempos de aquecimento de 5,0; 7,5 ou 10,0 minutos por zona de aquecimento, para um total de seis zonas e tempo total de aquecimento de 30, 45 ou 60 minutos em temperaturas que subiam progressivamente de 32,2 a 76,7 °C (protocolo 1) e no outro extremo de 32,2 a 98,9 °C (protocolo 9). Segundo os autores os valores de umidade que nas amostras iniciais era de 5,5%, em média, variaram entre 4,81 e 2,94 % ao final do processo e a porcentagem de eficiência no blanchamento variou de 50,3 a 74,55%. Salieta-se ainda que o processo é mais eficiente quando é conduzido na temperatura correta por menos tempo do que mais tempo sob temperaturas abaixo da ideal. Com relação à umidade os autores relataram que a eficiência do blanchamento não aumentou quando a umidade chegou a 3,8%.

REFERÊNCIAS

ADELSBERG, G. D.; SANDERS, T. H. Effect of Peanut Blanching Protocols on Bed and Seed Temperatures, Seed Moisture, and Blanchability. **Peanut Science**, Raleigh, v. 24, n. 1, p. 42-46, 1997.

ANDERSEN, P. C. et al. Fatty Acid and Amino Acid Profiles of Selected Peanut Cultivars and Breeding Lines. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 11, n. 2, p. 100-111, 1998.

ANDERSEN, P. C.; GORBET, D. W. Influence of Year and Planting Date on Fatty Acid Chemistry of High Oleic Acid and Normal Peanut Genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 5, p. 1298-1305, 2002.

APPELDOORN, M. M. et al. Efficient isolation of major procyanidin A-type dimers from peanut skins and B-type dimers from grape seeds. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 4, p. 713–720, 2009.

ARRANZ, S. et al. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. **Food Chemistry**, Barking, v. 110, n. 4, p. 985-990, 2008.

BALLARD, T. S. et al. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 4, p. 1185-1192, 2010.

BEECHER, G. R. Overview of dietary flavonoids: nomenclature, occurrence and intake. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 133, n. 10, p. 3248S–3254S, 2003.

BHAT, R.; KARIN, A. A. Impact of radiation processing on starch. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 2, Chicago, p. 45-58, 2009.

BLOMHOFF, R. et al. Health benefits of nuts: potential role of antioxidants. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 96, p. S52–S60, 2006. Supplement 2,

BHATTI, I. A. et al. Quality index of oils extracted from γ -irradiated peanuts (*Arachis hypogaea* L.) of the Golden and Bari varieties. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 68, n. 12, p. 2197-2201, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC nº 21 de 26 de janeiro de 2001**. Brasília, DF, 2001.

CAHOON, E. B.; SHIMID, K. M. Metabolic engineering of the content and fatty acid composition of vegetable oils. In: BOHNERT, H.; NGUYEN, H.; LEWIS, N. (Ed.). **Bioengineering and molecular biology of plant pathways**. Advances in plant biochemistry and molecular biology. Burlington: Elsevier, 2008. v. 1, p. 163-200.

CAMARGO, A. C. et al. Efeitos da radiação gama na cor, capacidade antioxidante e perfil de ácidos graxos em amendoim (*Arachis hypogaea* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 1, p. 11-15, 2011.

CAMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 2, p. 545–549, 2009.

CHANG, J. C. et al. Biosynthesis enhancement and antioxidant and anti-inflammatory activities of peanut (*Arachis hypogaea* L.) Arachidin-1, Arachidin-3, and Isopentadienylresveratrol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 5, p. 10281-10287, 2006.

CHIOU, R. Y. Y.; LIN, C. M.; SHYU, S. L. Property characterization of peanut kernels subjected to gamma irradiation and its effect on the outgrowth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 55, n. 1, p. 210-213, 1990.

CHUKWUMAH, Y.; WALKER, L. T.; VERGHESE, M. Peanut skin color: a biomarker for total polyphenolic content and antioxidative capacities of peanut cultivars. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 10, p. 4941-4952, 2009.

CONI, E.; PODESTA, E.; CATONE, T. Oxidizability of different vegetables oils evaluated by thermogravimetric analysis. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 418, n. 1-2, p. 11–15, 2004.

DAVIS, J. P. et al. Physical and Chemical Characterizations of Normal and High-Oleic Oils from Nine Commercial Cultivars of Peanut. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, p. 235–243, 2008.

DAVIS, J. P. et al. Roast effects on the hydrophilic and lipophilic antioxidant capacities of peanut flours, blanched peanut seed and peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 2, p. 539-547, 2010.

DELINCÉE, H.; POOL-ZOBEL, B. L.; RECHKEMMER, G. Genotoxicity of 2-dodecylcyclobutanone. In: GERMAN CONFERENCE ON FOOD IRRADIATION, 5., Karlsruhe, 1998. Karlsruhe: Federal Nutrition Research Institute, 1999. p. 262–269.

DIDZBALIS, J. et al. Identification of fruity/fermented odorants in high-temperature-cured roasted peanuts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 15, p. 4828-4833, 2004.

FARMER, E. H. et al. The course and mechanism of autoxidation reaction in olefinic and polyfinic substances, including rubber. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 38, p. 348-356, 1942.

FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Total phenolics and antioxidant capacity of heat-treated peanut skins. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 1, p.16–24, 2009a.

FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Development of a reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) procedure for the simultaneous determination of phenolic compounds in peanut skin extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 2, p. 356–363, 2009b.

HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skins antioxidants. **Journal of Food Lipids**, New York, v. 14, n. 3, p. 298-314, 2007.

JENSEN, P. N. et al. Storage stabilities of pork scratchings, peanuts, oatmeal and muesli: Comparison of ESR spectroscopy, headspace-GC and sensory evaluation for detection of oxidation in dry foods. **Food Chemistry**, Barking, v. 91, n. 1, p. 25-28, 2005.

JONNALA, R. S.; DUNFORD, N. T.; DASHIELL, K. E. Tocopherol, phytosterol and phospholipid compositions of new high oleic peanut cultivars. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 6-7, p. 601–605, 2006.

KADOMA, K. et al. Free radical interaction between vitamin E (alpha-, beta-, gamma- and delta-tocopherol), ascorbate and flavonoids. **In vivo**, Athens, v. 20, n. 6B, p. 823-827, 2006.

KILCAST, D. Effect of irradiation on vitamins. **Food Chemistry**, Barking, v. 49, n. 2, p. 157-164, 1994.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, Barking, v. 98, n. 2, p. 381-387, 2006.

LOPEZ-HUERTAS, E. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. **Pharmacological Research**, London, v. 61, n. 3, p. 200–207, 2010.

LOU, H. et al. A-type proanthocyanidins from peanut skins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 297–308, 1999.

LOU, H. et al. Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects. **Phytochemistry**, Oxford, v. 65, n. 16, p. 2391–2399, 2004.

MALI, A. B.; KHEDKAR, K.; LELE, S. S. Effect of gamma irradiation on total phenolic content and *in vitro* antioxidant activity of pomegranate (*Punica Granatum* L.) peels. **Food and Nutrition Sciences**, Irvine, v. 2, n. 5, p. 428-433, 2011.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of gamma irradiation on the physicochemical and sensory properties of raw shelled peanuts (*Arachis hypogaea* L.) and pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 89, n. 5, p.867-875, 2009a.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of g-irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 9, p. 1501-1507, 2009b.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of g-irradiation on the physicochemical and sensory properties of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 6, p. 407-413, 2009c.

MONAGAS, M. et al. Comparative flavan-3-ol profile and antioxidant capacity of roasted peanut, hazelnut, and almond skins. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 22, p. 10590–10599, 2009.

NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUSMÁN, C. A.; Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, n. 1, p. 33-38, 2005.

NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUSMÁN, C. A. Radical scavenging activity of extracts of argentine peanut skins (*Arachis hypogaea*) in relation to its trans-resveratrol content. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 92, n. 4-6, p. 41-49, 2004.

NG, E. C.; DUNFORD, N. T.; CHENAULT, K. Chemical characteristics and volatile profile of genetically modified peanut cultivars. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 106, n. 4, p. 350-356, 2008.

O'KEEFE, S. F., WANG, H. Effects of peanut skin extract on quality and storage stability of beef products. **Meat Science**, Barking, v. 73, n. 2, p.278–286, 2006.

O'KEEFE, S. F.; WILEY, A.; KNAUFT, A. Comparison of oxidative stability of high- and normal-oleic peanut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 70, n. 5, p. 482–489, 1993.

OH, S. et al. Evaluation of reduced allergenicity of irradiated peanut extract using splenocytes from peanut-sensitized mice. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 7-8, p. 615–617, 2009.

PAULSEN, M. R.; BRUSEWITZ, G. H. Moisture Contraction of Spanish Peanuts. **Peanut Science**, Raleigh, v. 3, n. 1, p. 52-55, 1976.

PRADO, G. et al. Efeito da irradiação (^{60}Co) na frequência fúngica de amendoim *in natura* em função do tempo de prateleira. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 930-936, 2006.

PÉREZ, M. B.; CALDERÓN, N. L.; CROCI, C. A. Radiation-induced enhancement of antioxidant activity in extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 2, p. 585-592, 2007.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Química básica de Lipídeos. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. (Ed.). **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. p. 196-242.

RUDOLF, J. M.; RESURRECCION, A. V. A. Elicitation of resveratrol in peanut kernels by application of abiotic stresses. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 10186-10192, 2005.

SALES, J. M.; RESSURRECCION, A. V. A. Maximising resveratrol and piceid contents in UV and ultrasound treated peanuts. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, p. 674–680, 2009.

SANDERS, T. H. et al. Effect of blanching on peanut shelf-life. **Peanut Science**, Raleigh, v. 26, n. 1, p. 8-13, 1999.

SANTOS, R. C. dos. BRS 151 L-7: nova cultivar de amendoim para as condições do nordeste brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 3, p.665-670, 2000.

SHIN, E. C. et al. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 3, p. 1262–1270, 2010.

SHIN, E. C. et al. Comercial Runner Peanut Cultivars in the United States: Tocopherol Composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 21, p. 10289-10295, 2009.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOBOLEV, V. S.; COLE, R. J. Note on utilisation of peanut seed testa. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 84, n.1, p. 105-111, 2004.

STEFANOVA, R.; VASILEV, N. V.; SPASSOV, S. L. Irradiation of food, current legislation framework, and detection of irradiated foods. **Food Analytical Methods**, Heidelberg, v. 3, n. 3, p. 225-252, 2010.

TALCOTT, S. T. et al. Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts. **Food Chemistry**, Barking, v. 89, n. 1, p.77–84, 2005.

TASSO JUNIOR, L. C.; MARQUES, M. O.; NOGUEIRA, G. de A. **A cultura do amendoim**. Jaboticabal: Unesp, 2004. 220 p.

VERSTRAETEN, S. V. et al. Antioxidant and membrane effects of procyanidin dimers and trimers isolated from peanut and cocoa. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 12, p. 5041-5048, 2005.

WANG, J. et al. Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 1, p.242–250, 2007.

WANG, K. H. et al. Germination of peanut kernels to enhance resveratrol biosynthesis and prepare sprouts as a functional vegetable. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, p. 242-246, 2005.

WEYANT, M. J. et al. (+)-Catechin inhibits intestinal tumor formation and suppresses focal adhesion kinase activation in the min/+ mouse. **Cancer Research**, Baltimore, v. 61, n. 1, p. 118–125, 2001

WU, X. et al. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 12, p. 4026-4037, 2004.

YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. **Food Chemistry**, Barking, v. 90, n. 1-2, p. 199–206, 2005.

YU, J. et al. Peanut skin procyanidins: Composition and antioxidant activities as affected by processing. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v.19, n. 9, p.364-371, 2006.

3 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO E DO ARMAZENAMENTO NA COLORAÇÃO E COMPOSTOS BIOATIVOS DE AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.)

Resumo

O amendoim apresenta compostos bioativos com propriedades antioxidantes, dentre eles os polifenóis, também conhecidos como antioxidantes não nutricionais. A cor do amendoim, além de ser fator importante na aceitação do consumidor, também tem sido relacionada à sua quantidade de polifenóis e atividade antioxidante. Processos como a radiação gama e o armazenamento podem ocasionar alterações na cor assim como nas propriedades antioxidantes dos alimentos. No presente estudo amostras de amendoim da cultivar IAC Runner 886, descascadas, em casca e blancheadas foram submetidas a radiações gama em doses de 0,0; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy com taxa de dose de 7,5 kGy.h⁻¹ utilizando uma fonte de cobalto-60. As amostras foram armazenadas durante seis meses sob temperatura ambiente e as análises foram realizadas no tempo zero, três e seis meses. A temperatura de armazenamento, monitorada por termo-higrômetro, variou entre 22,80 e 28,98 °C. Durante o armazenamento a concentração de compostos fenólicos diminuiu no amendoim descascado e em casca. O armazenamento influenciou negativamente no conteúdo de taninos condensados. Após três meses de armazenamento a presença de taninos não foi detectada para o amendoim blanchado. Não foi detectada atividade antioxidante avaliada pelo método DPPH ou ABTS aos três meses de armazenamento ou mais em amendoim blanchado, o que também foi observado aos seis meses de armazenamento para o amendoim descascado e em casca avaliado pelo método DPPH. Redução na atividade antioxidante avaliada por ABTS em amendoim descascado e em casca também foi observada durante o armazenamento. As poucas alterações nos parâmetros físicos de cor parecem estar mais relacionadas ao armazenamento do que ao processo de irradiação, enquanto os parâmetros químicos relacionados às propriedades antioxidantes apresentaram alteração moderada devido ao processo de irradiação.

Palavras-chave: Amendoim. Radiação gama. Armazenamento. Cor. Propriedades antioxidantes.

Abstract

Peanut has bioactive compounds with antioxidant properties, including polyphenols, also known as non-nutritional antioxidants. The peanut's color, besides being an important factor in consumer acceptance, has also been related to its amount of polyphenols and its antioxidant activity. Processes such as gamma radiation and storage can cause changes in color as well as at the antioxidant properties of foods. In the present study samples of peanut from IAC Runner 886 cultivar, peeled, in shell and blanched were subjected to gamma radiation in doses of 0.0, 5.0, 7.5 or 10.0 kGy with dose rate of 7.5 kGy.h⁻¹ using a cobalt-60 source. The samples were stored for six months at room temperature and analysis were performed at the beginning of the study and after each three month storage. The storage temperature, monitored by thermo-hygrometer, ranged between 22.80 and 28.98 °C. During storage the concentration of phenolic compounds decreased in peeled and in-shell peanuts. Storage had a negative influence on the content of condensed tannins. After three months of storage the presence of tannins was not detected in the blanched peanuts. Antioxidant activity measured by DPPH or ABTS method was not detected at three months of storage or more in blanched peanuts, which also was seen at six months of storage for peeled and in-shell peanuts measured by DPPH method. Decreasing in antioxidant activity measured by ABTS in peeled and in-shell peanuts was also observed during the storage. Few changes noticed in the physical parameters of color seem to be more related to storage than the irradiation process, while the chemical parameters related to the antioxidant properties showed moderate change due to the irradiation process.

Keywords: Peanut. Gamma radiation. Storage. Color. Antioxidant properties.

3.1 Introdução

A presença, identificação e quantificação de fitoquímicos com propriedades antioxidantes como os fenólicos totais (WU et al., 2004), taninos (SANDERS, 1977) e flavonóides totais (CHUKWUMAH; WALKER; VERGHESE, 2009) tem sido alvo de estudos em amendoim e outros alimentos devido aos benefícios à saúde relacionados à sua ingestão. Segundo Alasalvar e Shahidi (2009) os compostos fitoquímicos ou antioxidantes não nutricionais são definidos como compostos não nutricionais, de ocorrência natural, biologicamente ativos e naturalmente encontrados no reino vegetal. Entre os antioxidantes nutricionais estão exemplos como as vitaminas A, C e E e o mineral selênio.

O Food and Drug Administration (FDA) publicou o documento que autoriza a utilização da seguinte alegação: "Evidências científicas sugerem, mas não comprovam que comer 42,5 gramas por dia da maioria das oleaginosas, [tal como o *nome específico*,] como parte de uma dieta baixa em gordura saturada e colesterol, pode reduzir o risco de doença cardíaca" (SOETAERT, 2003). Entre os produtos estão o amendoim, seguido pela amêndoa, castanha do Brasil, castanha de caju, avelã, macadâmia, nozes, pinhão e pistache.

Entre os polifenóis que vem sendo relatados para o amendoim estão as proantocianidinas (APPELDOORN et al., 2009; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007; LOU et al., 1999; 2004), ácidos fenólicos, flavonóides e estilbenos (YU; AHMEDNA; GOKTEPE, 2005), resveratrol (BALLARD et al., 2010; FRANCISCO; RESURRECCION, 2009; HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007) e flavonols (FRANCISCO; RESURRECCION, 2009).

Francisco e Ressurreccion (2009) identificaram e quantificaram três ácidos fenólicos: ácido protocatecuico, ácido caféico e ácido p-cumárico. Lou et al. (1999) identificaram epicatequina-(2 β →O→7, 4 β →6)-catequina, epicatequina-(2 β →O→7, 4 β →6)-*ent*-catequina e epicatequina-(2 β →O→7, 4 β →6)-*ent*-epicatequina foram identificadas, juntamente com três outros compostos conhecidos, proantocianidina A-1, proantocianidina A-2 e epicatequina-(2 β →O→7, 4 β →8)-*ent*-epicatequina. Appeldoorn et al. (2009) identificaram epicatequina-(2-O-7,4-8)-catequina (A1), epicatequina-(2-O-7, 4-8)-epicatequina (A2), epicatequina-(2-O-7, 4-6)-catequina, epicatequina-(2-O-7, 4-8)-*ent*-catequina, isoladas da película de amendoim pela primeira vez, e epicatequina-(4-6)-catequina (B7).

Alguns trabalhos estudam a possibilidade de aumentar a produção do polifenol estilbeno resveratrol através da redução do tamanho da oleaginosa (RUDOLF; RESSURECCION, 2005), exposição à radiação UV ou ultrassom (RUDOLF; RESSURECCION, 2005; SALES; RESURRECCION, 2009) e finalmente a germinação (WANG et al., 2005). Outros trabalhos são focados nas alterações que podem ocorrer devido a torra (CAMMERER; KROH, 2009), armazenamento (TALCOTT et al., 2005) e a irradiação (CAMARGO et al., 2011). Segundo Cammerer e Kroh (2009) o conteúdo de fenólicos totais decresce apenas moderadamente devido ao aquecimento.

A quantidade de polifenóis pode variar em função da cultivar, maturidade, cor, tamanho e condições de crescimento (CHUKWUMAH; WALKER; VERGHESE, 2009). Segundo os autores fenólicos totais e atividade antioxidante apresentaram forte correlação entre os parâmetros de cor do amendoim, como o ângulo Hue. A cor é um dos parâmetros sensoriais de maior importância para o consumidor, e este parâmetro deve corresponder às suas expectativas, caso contrário o produto pode ser rejeitado ainda na prateleira.

Já a irradiação tem sido proposta como tratamento eficiente para eliminar completamente fungos potencialmente aflatoxigênicos em amendoim, com a dose proposta de 5,0 kGy (CHIOU; LIN; SHYU, 1990) e 10,0 kGy (PRADO et al., 2006), além de ter sido apontado como processo que diminui a alergenicidade em extratos de amendoim (OH et al., 2009). Entretanto a irradiação provoca mudanças moleculares, dentre as quais a formação de radicais livres, que é uma das mais importantes quando levamos em conta a grande quantidade de polifenóis com propriedades antioxidantes presentes em alimentos, como é o caso do amendoim. Isto porque os antioxidantes como as proantocianidinas, compostos bioativos majoritários identificados por Lou et al. (2004) em amendoim têm efeito no seqüestro de radicais livres, e segundo Cammerer e Kroh (2009) desempenham papéis importantes na proteção dos grãos oleaginosos contra a deterioração lipídica. Por outro lado, a utilização dos compostos bioativos pelo próprio alimento visando minimizar os danos causados pela irradiação pode acarretar prejuízo para o consumidor final, que pode ingerir um alimento com menor quantidade de compostos bioativos e por consequência ter menos acesso aos benefícios à saúde.

O objetivo deste estudo foi acompanhar a coloração, quantificar compostos bioativos, assim como as propriedades antioxidantes *in vitro* em amostras de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) cultivar IAC Runner 886 em casca, descascados e blanchados submetidos a diferentes doses de radiação gama (0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy) e armazenados à temperatura ambiente.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Material

As amostras de amendoim em casca, descascado e blanchado, cultivar IAC Runner 886, safra 2009/2010, foram obtidas da Coopercana – Cooperativa dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo. O amendoim foi separado em embalagens de polietileno, contendo 1,5 kg por embalagem, e posteriormente irradiado nas doses de 0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy e taxa de dose de 7,5 kGy.h⁻¹ com raios gama provenientes de fonte de Cobalto-60, sob temperatura ambiente. A temperatura de armazenamento foi monitorada através de um termo-higrômetro (RH520A, Extech Instruments). A temperatura média (°C) do primeiro dia de armazenamento foi de 22,97 ± 0,17, a média dos três primeiros meses foi de 24,08 ± 1,02 e a média do mês quatro ao mês seis foi de 26,51 ± 2,47.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Cor

As análises de cor foram conduzidas utilizando-se colorímetro Minolta CR-300, com fonte de luz D 65 8mm de abertura. As medidas foram expressas em L* (luminosidade), a*, e b*. Os valores de a* e b* foram utilizados para cálculo do C (Croma) e H° (Ângulo Hue). Através das seguintes equações 1 e 2.

$$C = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$H^\circ = \text{arc tg} (b/a) \quad (2)$$

3.2.2.2 Fenólicos totais

Os fenólicos totais (SWAIN; HILLIS, 1995) foram analisados em extratos metanólicos na concentração de $10,00 \text{ mg.mL}^{-1}$, preparados com a adição de amostras trituradas de amendoim em metanol. Primeiramente a mistura amostra/metanol foi agitada durante 20 minutos. Em seguida foi transferida para tubos de centrífuga e centrifugada na velocidade de 700 rpm, durante 15 minutos. O sobrenadante foi transferido para balões volumétricos e os seus volumes foram completados até o menisco. Para a reação uma alíquota de 0,50 mL foi transferida para tubos de ensaio, adicionadas de 4,00 mL de água destilada e 0,5 mL de Folin Ciocalteu. Após três minutos foi adicionada 0,50 mL de solução saturada de Na_2CO_3 . Os tubos foram aquecidos em banho-maria sob 37°C durante 30 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 760 nm. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico. g^{-1} de amostra.

3.2.2.3 Taninos condensados

Os taninos condensados (PRICE; HAGERMAN; BUTLER, 1980) foram analisados em extratos metanólicos na concentração de $50,00 \text{ mg.mL}^{-1}$, com a adição de amostras trituradas de amendoim em metanol. A mistura amostra/metanol foi agitada durante 20 minutos e centrifugada durante 20 minutos e velocidade de 4000 rpm. O sobrenadante foi transferido para balão volumétrico e o volume foi completado com metanol até o menisco. Posteriormente, em tubos de ensaio, foi adicionado 1,0 mL do extrato e 5,00 mL mistura 1:1 de vanilina 1%/ácido clorídrico 8%. Os tubos foram aquecidos a 30°C , em banho-maria, durante 20 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 500 nm e os resultados foram expressos em mg de catequina. g^{-1} de amostra.

3.2.2.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH

A determinação da atividade antioxidante por DPPH (BRAND-WILLIAMS; CUVIER; BERSET, 1995) foi realizada em extratos etanólicos com concentração de $25,00 \text{ mg.mL}^{-1}$, preparados com a adição das amostras em etanol. A mistura amostra/etanol foi agitada durante 15 minutos e transferida para tubos de centrífuga.

O extrato foi centrifugado durante 10 minutos e velocidade de 2000 rpm. Em seguida 0,50 mL do sobrenadante foram transferidos para tubos de ensaio e adicionado de 3,00 mL de etanol e 0,3 mL de solução de DPPH. Os tubos foram agitados em vórtex e mantidos no escuro durante 45 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 517 nm e os resultados obtidos foram expressos como capacidade antioxidante em equivalentes de Trolox (TEAC).

3.2.2.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS

Nesta metodologia, de Re et al. (1999), o radical ABTS foi utilizado para testar a atividade antioxidante de extratos da película cuja concentração foi de 75,00 mg.mL⁻¹. A solução estoque do radical ABTS, que é gerado através da oxidação com persulfato de potássio, foi preparada na concentração de 7,00 mM no dia anterior às análises. A solução de trabalho foi acertada para 0,70 ± 0,02 nm no momento das análises. Os extratos foram preparados com a adição das amostras em etanol. A mistura amostra/etanol foi agitada durante 15 minutos e transferida para tubos de centrífuga. O extrato foi centrifugado durante 10 minutos e velocidade de 2000 rpm. Em seguida 0,02 mL da amostra foi adicionada em cubetas de quartzo e completada com 2,00 mL de solução de ABTS. A reação ocorreu em espectrofotômetro com leitura máxima em 6 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 734 nm e os resultados foram expressos em capacidade antioxidante em equivalentes de Trolox (TEAC).

3.2.2.6 Análise estatística

Foi utilizado delineamento estatístico inteiramente casualizado com três repetições por tratamento. Foi realizada análise de variância pelo teste F e quando significativo foi realizado o teste de Tukey ($p < 0,05$), com auxílio do programa SAS.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Cor

Os efeitos da irradiação e do armazenamento na cor do amendoim são exibidos na Tabela 3.1. A película do amendoim apresenta coloração que varia entre o marrom claro e o vermelho escuro (CHUKWUMAH; WALKER; VERGHESE, 2009). No presente estudo a irradiação afetou o valor de L^* ($p < 0,05$) do amendoim descascado aos seis meses e em casca nos tempos três e seis meses, enquanto que o amendoim blanchado foi afetado no Croma aos seis meses de armazenamento. Os parâmetros a^* , b^* e $^{\circ}$ Hue não foram afetados pela irradiação, quando comparados ao controle.

Camargo et al. (2011) verificaram que para a cultivar IAC Tatu ST nenhum dos parâmetros de cor diferiu significativamente quando submetidos a doses de até 15,0 kGy. Entretanto, para a cultivar IAC Runner 886 registraram-se diferenças no valor de L^* e no Croma, o que indica leve escurecimento desta cultivar. Golge e Ova (2008) verificaram que a irradiação de pinhão, com doses de até 5,0 kGy, alterou os valores de L^* e b^* . Nos estudos de Mexis e Kontominas (2009a) a irradiação de amendoim cru, em doses de até 7,0 kGy, não afetou os valores de L^* , a^* e b^* , o mesmo comportamento não foi observado em pistache, que teve os seus valores de a^* e b^* afetados na dose de 7,0 kGy. Segundo Mexis e Kontominas (2009b) a irradiação de castanha de caju, com doses de até 7,0 kGy afetou o valor de a^* . Os valores de L^* e b^* não foram afetados.

No presente estudo o armazenamento foi responsável pela diminuição no valor de L^* do amendoim descascado controle e submetido às doses de 5,0 e 7,5 kGy, assim como do amendoim em casca submetido a 10,0 kGy. O valor de L do amendoim blanchado oscilou para a dose de 7,5 kGy e aumentou para a dose de 10,0 kGy. O valor de a^* se alterou com o armazenamento apenas para o amendoim em casca submetido a 5,0 kGy, já o valor de b^* aumentou para a amostra controle em casca e blanchada submetida a 10,0 kGy. O valor de Croma variou em relação ao armazenamento para a amostra controle e 5,0 kGy em casca e para a amostra blanchada submetida a 10,0 kGy.

Tabela 3.1 - Parâmetros da avaliação instrumental de cor¹ em amendoim irradiado e armazenado

COR	T ²	DOSE (kGy)				
		0,0	5,0	7,5	10,0	
L*	DC ³	0	40,53 ± 2,13A ^{4,5}	40,78 ± 0,11A	43,20 ± 4,15A	42,66 ± 2,59
		3	38,50 ± 1,47A	37,25 ± 1,95B	39,31 ± 1,53AB	39,27 ± 2,96
		6	33,57 ± 0,72Bc	34,92 ± 0,42Bbc	36,46 ± 0,50Bab	38,87 ± 1,69a
	EC	0	44,72 ± 1,56ab	43,60 ± 2,82b	41,89 ± 0,58b	48,03 ± 0,40Aa
		3	41,97 ± 1,44	43,75 ± 1,33	40,02 ± 2,53	41,85 ± 2,36B
		6	43,57 ± 1,54	42,03 ± 2,98	40,36 ± 0,28	40,98 ± 0,42B
	BL	0	60,21 ± 3,23	58,21 ± 1,26	62,20 ± 0,19A	58,02 ± 0,72B
		3	59,14 ± 0,46b	60,07 ± 2,40b	53,68 ± 1,07Bc	64,69 ± 0,52Aa
		6	57,48 ± 0,67b	58,22 ± 1,40b	60,27 ± 3,57Ab	66,20 ± 0,65Aa
a*	DC	0	15,27 ± 1,46	14,50 ± 1,20	13,91 ± 2,02	14,27 ± 1,29
		3	16,14 ± 2,35	16,39 ± 1,24	16,40 ± 0,87	15,83 ± 1,14
		6	15,57 ± 1,23	16,20 ± 0,3a	16,16 ± 0,41	16,40 ± 2,15
	EC	0	15,17 ± 1,57	14,14 ± 1,80B	16,21 ± 2,07	15,44 ± 0,65
		3	15,48 ± 1,02	18,83 ± 1,69A	15,06 ± 0,51	15,94 ± 2,53
		6	16,30 ± 1,99	15,56 ± 1,76AB	16,99 ± 0,99	17,23 ± 0,64
	BL	0	1,25 ± 0,38ab	1,56 ± 0,24a	0,64 ± 0,16b	1,30 ± 0,28ab
		3	1,98 ± 0,28	1,26 ± 0,44	1,72 ± 1,17	1,80 ± 0,22
		6	1,36 ± 0,28	1,48 ± 0,20	1,80 ± 0,38	1,55 ± 0,10
b*	DC	0	23,93 ± 2,15	23,40 ± 2,12	22,64 ± 3,10	22,62 ± 0,97
		3	23,54 ± 1,63	23,29 ± 1,26	24,07 ± 0,39	23,84 ± 0,97
		6	23,63 ± 0,22	22,94 ± 1,70	24,27 ± 0,67	23,09 ± 1,15
	EC	0	20,11 ± 0,51B	20,70 ± 1,48	21,31 ± 2,32	24,05 ± 1,78
		3	23,16 ± 1,66AB	23,91 ± 1,18	22,73 ± 0,20	23,02 ± 0,94
		6	24,57 ± 1,33A	24,07 ± 1,51	24,72 ± 0,96	26,06 ± 2,79
	BL	0	20,34 ± 1,31	19,85 ± 2,11	20,89 ± 0,94	19,69 ± 0,27B
		3	21,21 ± 0,40ab	20,93 ± 1,42b	20,14 ± 0,08b	22,91 ± 0,24Aa
		6	19,36 ± 0,53b	20,05 ± 1,49b	21,10 ± 0,95ab	24,04 ± 2,05Aa
Croma	DC	0	28,39 ± 2,45	27,53 ± 2,43	26,58 ± 3,63	26,75 ± 1,48
		3	28,61 ± 1,64	28,50 ± 1,23	29,13 ± 0,68	28,62 ± 1,40
		6	28,31 ± 0,80	28,10 ± 1,41	29,16 ± 0,75	28,33 ± 2,20
	EC	0	25,20 ± 1,35B	25,12 ± 1,25B	26,80 ± 2,84	28,60 ± 1,40
		3	27,88 ± 1,55AB	30,44 ± 1,89A	27,27 ± 0,32	28,04 ± 2,11
		6	29,51 ± 1,89A	28,67 ± 2,16AB	29,99 ± 1,34	31,29 ± 1,97
	BL	0	20,38 ± 1,29	19,91 ± 2,11	20,90 ± 0,94	19,74 ± 0,26B
		3	21,30 ± 0,43ab	20,97 ± 1,43b	20,23 ± 0,16b	22,98 ± 0,25Aa
		6	19,41 ± 0,51b	20,11 ± 1,48b	21,17 ± 0,98ab	24,09 ± 2,04Aa
°Hue	DC	0	1,00 ± 0,03	1,02 ± 0,01	1,02 ± 0,03	1,01 ± 0,02
		3	0,97 ± 0,08	0,96 ± 0,04	0,97 ± 0,02	0,98 ± 0,02
		6	0,99 ± 0,03	0,95 ± 0,04	0,98 ± 0,01	0,96 ± 0,04
	EC	0	0,93 ± 0,04	0,97 ± 0,08	0,92 ± 0,05	1,00 ± 0,04
		3	0,98 ± 0,04	0,90 ± 0,03	0,99 ± 0,02	0,97 ± 0,06
		6	0,99 ± 0,05	1,00 ± 0,03	0,97 ± 0,01	0,98 ± 0,07
	BL	0	1,51 ± 0,02ab	1,49 ± 0,01b	1,54 ± 0,01a	1,51 ± 0,01ab
		3	1,48 ± 0,01	1,51 ± 0,02	1,49 ± 0,06	1,49 ± 0,01
		6	1,50 ± 0,02	1,50 ± 0,01	1,49 ± 0,01	1,51 ± 0,01

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão;

²T = Tempo em meses;

³DC = DESCACADO, EC = EM CASCA e BL = BLANCHEADO;

⁴Letras maiúsculas diferentes na vertical indicam diferença devido ao armazenamento (p<0,05);

⁵Letras minúsculas diferentes na horizontal indicam diferença dose dependente (p<0,05).

O presente estudo concorda com Golge e Ova (2008), cujo armazenamento de pinhão irradiado com doses de até 5,0 kGy durante três meses não alterou a cor do produto. Assim como a irradiação o armazenamento tem pouca ou nenhuma influência nos valores de a^* , b^* , Croma e, finalmente o $^{\circ}$ Hue, que não se alterou para nenhuma amostra devido ao armazenamento.

Quando se analisa a cor das amostras no tempo zero não existe diferença significativa devido ao processo de irradiação. As poucas diferenças notadas aparecem a partir dos três meses de armazenamento. Desta maneira as poucas diferenças devido à irradiação notadas a partir do mês três podem ser uma combinação entre os efeitos da irradiação e do armazenamento ou apenas do armazenamento em si.

3.3.2 Fenólicos totais

A concentração de fenólicos totais em amendoim irradiado e armazenado pode ser visualizada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Fenólicos totais (mg ácido gálico.g⁻¹ de amostra seca)

	Dose (kGy)	Fenólicos totais ¹ (mg ácido gálico.g ⁻¹)		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
DC	0,0	5,28 ± 0,21A ² a ³	4,05 ± 0,14Bbc	3,43 ± 0,07Cab
	5,0	3,89 ± 0,12Bc	4,49 ± 0,14Aa	3,33 ± 0,02Cb
	7,5	4,34 ± 0,18Ab	3,69 ± 0,11Bc	3,53 ± 0,01Ba
	10,0	4,57 ± 0,11Ab	4,39 ± 0,23Aab	3,44 ± 0,05Bab
EC	0,0	4,62 ± 0,18Aab	4,33 ± 0,12A	3,26 ± 0,05B
	5,0	4,40 ± 0,14Ab	4,30 ± 0,13A	3,22 ± 0,07B
	7,5	4,78 ± 0,20Aab	4,27 ± 0,08B	3,29 ± 0,10C
	10,0	4,85 ± 0,09Aa	4,33 ± 0,08B	3,25 ± 0,10C
BL	0,0	2,52 ± 0,03A	2,54 ± 0,17Ab	2,32 ± 0,15Aa
	5,0	2,58 ± 0,08A	2,16 ± 0,13Bc	2,46 ± 0,01Aa
	7,5	2,53 ± 0,04B	3,17 ± 0,10Aa	2,30 ± 0,06Ca
	10,0	2,68 ± 0,08B	3,23 ± 0,10Aa	1,80 ± 0,03Cb

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão;

²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento (p<0,05);

³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente (p<0,05).

Os teores de fenólicos totais do grupo controle são semelhantes aos relatados por Wu et al. (2004) que relataram, em equivalentes de ácido gálico, o valor de $3,96 \text{ mg.g}^{-1}$. No presente estudo a irradiação afetou os compostos fenólicos totais do amendoim descascado no tempo zero e blanchado aos três e seis meses de armazenamento ($p < 0,05$). Embora diferenças significativas nos compostos fenólicos totais entre as doses de irradiação possam ser visualizadas para o amendoim em casca, nenhuma das doses difere significativamente do grupo controle. Observa-se que tanto no amendoim descascado como no blanchado existem doses nas quais o teor de compostos fenólicos foi maior no amendoim irradiado quando comparado ao grupo controle. Toledo et al. (2007) relataram comportamento semelhante para diferentes cultivares de soja crua e cozida, previamente irradiadas nas doses de 2,0; 4,0 e 8,0 kGy. Štajner, Milošević e Popović (2007) analisaram soja, genótipo Ana, irradiada nas doses de 1,0; 2,0, 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 kGy, os autores relataram aumento no teor de fenólicos totais em todas as doses. Segundo Harrison e Were (2007) o aumento em compostos fenólicos devido à irradiação pode estar relacionada ao desprendimento de compostos da sua ligação glicosídica e da degradação de moléculas maiores dando origem a moléculas menores. Villavicêncio et al. (2000) verificaram que a irradiação nas doses de 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 kGy não afetou a concentração de fenólicos totais em duas cultivares de feijão cru, já a dose de 10,0 kGy foi suficiente para diminuir a concentração do feijão macaçar cru.

Segundo Duncan, Gorbet e Talcott (2006) embora numerosos polifenóis tenham sido identificados em amendoim informações acerca de sua estabilidade ao armazenamento são escassas. No presente estudo, de forma geral, a concentração de compostos fenólicos diminuiu durante o armazenamento ($p < 0,05$). Nasar-Abbas et al. (2009) relatam que a concentração de compostos fenólicos decresceu durante os doze meses de armazenamento de feijão faba cv. Fiesta. Segundo os autores a exposição à luz e aumento de temperatura influenciaram nesta queda e a substancial redução nos compostos fenólicos apresentou associação com o escurecimento do feijão. No armazenamento de óleo de *Camelina sativa* durante 44 dias sob temperatura de 50 e 65 °C. Abramovič, Butinar e Nikolič (2007) relataram decréscimo no teor de fenólicos polares, tendo a temperatura mais elevada acelerado a degradação dos compostos.

Talcott et al. (2005) relataram pequenas modificações nos polifenóis de amendoim alto, médio e normal oléico do tipo Runner armazenado durante quatro meses. Segundo os autores os polifenóis não apresentaram apreciável impacto na prevenção da oxidação lipídica do amendoim e apresentaram pouca correlação com a atividade antioxidante durante o armazenamento. O presente estudo está em concordância com os autores citados.

Embora existam alguns trabalhos sobre os efeitos da irradiação nos compostos fenólicos totais ainda existe uma grande lacuna a ser preenchida através de análises mais específicas e sensíveis que visem identificar e quantificar os polifenóis presentes para, desta maneira, alcançar resultados mais elucidativos e confiáveis.

3.3.3 Taninos condensados

A Tabela 3.3 apresenta o efeito da irradiação e do armazenamento na concentração de taninos condensados do amendoim.

Tabela 3.3 - Taninos condensados (mg catequina.g⁻¹ de amostra seca)

	Dose (kGy)	Taninos condensados ¹ (mg catequina.g ⁻¹)		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
DC	0,0	4,57 ± 0,22A ² a ³	3,41 ± 0,04Bb	3,51 ± 0,01Ba
	5,0	3,93 ± 0,12AbA	3,64 ± 0,03Ba	3,17 ± 0,02Cb
	7,5	4,81 ± 0,16AaA	3,46 ± 0,04Bb	3,00 ± 0,02Cc
	10,0	4,77 ± 0,31AaA	3,47 ± 0,04Bb	2,92 ± 0,03Cd
EC	0,0	4,29 ± 0,36A	3,31 ± 0,04Bb	3,15 ± 0,04Bb
	5,0	4,08 ± 0,27A	3,45 ± 0,06Ba	3,51 ± 0,08Ba
	7,5	4,06 ± 0,45A	3,00 ± 0,06Bc	3,13 ± 0,05Bb
	10,0	4,62 ± 0,17A	3,53 ± 0,04Ba	3,46 ± 0,07Ba
BL	0,0	1,63 ± 0,07	ND	ND
	5,0	1,73 ± 0,08	ND	ND
	7,5	1,69 ± 0,02	ND	ND
	10,0	1,72 ± 0,02	ND	ND

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão;

²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento (p<0,05);

³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente (p<0,05).

O amendoim blanchado apresentou a menor quantidade de taninos condensados, este fato se deve à retirada da película do amendoim que, segundo Karchesy e Hemingway (1986), apresenta grande quantidade de taninos

condensados. É importante ressaltar que mesmo a película representando apenas 2,6% em peso médio do amendoim (SOBOLEV; COLE, 2003) a sua retirada é responsável pela diminuição em mais de 50% na concentração de taninos condensados. Segundo Chukwumah, Walker e Verghese (2009) existe grande variação no conteúdo de proantocianidinas, também conhecidos como taninos condensados, entre diferentes cultivares. Os autores relatam que este conteúdo variou de 10,1 a 103,0 mg.100g⁻¹ entre 27 cultivares de amendoim, em relação ao padrão cloreto de cianidina.

No presente estudo a irradiação afetou a presença de taninos condensados no amendoim descascado e em casca ($p < 0,05$). Embora no tempo zero a concentração de taninos condensados no amendoim em casca não tenha sido influenciada pela irradiação, aos três e seis meses de armazenamento as doses de 5,0 e 10,0 kGy apresentaram maior quantidade de taninos para este tipo de amendoim. Ao irradiar soja, genótipo Ana, com doses de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 kGy Štajner, Milošević e Popović (2007) relataram aumento significativo ($p < 0,05$) na presença da taninos da soja, com exceção para a dose de 8,0 kGy. Efeito contrário foi verificado por Toledo et al. (2007), que relatam decréscimo na concentração de taninos condensados para cinco cultivares de soja crua e cozida, previamente irradiadas nas doses de 2,0; 4,0 e 8,0 kGy. O mesmo comportamento é descrito por Villavicêncio et al. (2000) que afirma que ao irradiar feijão cru, doses a partir de 1,0 e 2,5 kGy são capazes de diminuir a concentração de taninos para o feijão Carioca e Macaçar, respectivamente. O presente estudo demonstra que não existe relação diretamente ou inversamente proporcional às doses aplicadas, ocorrendo oscilação entre aumento e diminuição na presença de taninos condensados, dados que se assemelham ao comportamento entre doses relatado por Štajner, Milošević e Popović (2007).

Segundo Lee et al. (2009) os radicais livres gerados durante a irradiação podem quebrar as ligações glicosídicas presentes nos trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros de procianidinas levando à formação de monômeros de procianidinas. Entretanto, assim como mencionado para os fenólicos totais, estudos relacionados ao comportamento molecular ainda são necessários para se afirmar estes comportamentos em relação à irradiação.

O armazenamento do amendoim influenciou diretamente no conteúdo de taninos condensados do amendoim ($p < 0,05$). A partir do mês três, a presença de taninos não foi detectada para o amendoim blanchado. No amendoim em casca e descascado houve decréscimo em sua concentração ao longo do armazenamento. A sensibilidade ao armazenamento foi blanchado > descascado > em casca.

Sze-Tao et al. (2001) relataram o mesmo comportamento em relação a nozes armazenadas durante 21 dias a 25°C. Segundo os autores o armazenamento diminuiu de 20 a 40% o teor de taninos nas amostras. Segundo Reyes-Moreno et al. (2000) o armazenamento de grão-de-bico durante 160 dias resultou em diminuição da concentração de taninos condensados na sua película de revestimento e aumento no cotilédone. Os autores afirmam que este efeito pode estar relacionado à migração de taninos da película de revestimento para o cotilédone e, conseqüentemente, à reação de polimerização com proteínas e carboidratos. Estudos de Horigome, Kumar e Okamoto (1988) correlacionaram o grau de polimerização de taninos à atividade inibitória de enzimas como a tripsina, α -amilase e lipase.

No presente estudo não ocorreu aumento na concentração de taninos condensados durante o armazenamento, ocasionando efeito benéfico, pois como já citado o aumento na sua concentração ocasiona decréscimo na atividade de enzimas tripsina, α -amilase e lipase.

3.3.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH

A Tabela 3.4 apresenta os resultados da atividade antioxidante avaliada pelo método DPPH. Segundo Wu et al. (2004) a atividade antioxidante do amendoim avaliado por ORAC é de 31,66 $\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$. Este valor pode variar para diferentes cultivares. Duncan, Gorbet e Talcott (2006) relataram 19,1 $\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$ para a cultivar Carver do tipo Runner. Embora os valores relatados no presente estudo sejam menores este comportamento se deve, entre outros fatores, às diferenças metodológicas para a avaliação deste parâmetro.

A atividade antioxidante do amendoim descascado e em casca, avaliada pelo método DPPH, foi afetada de maneiras distintas pela irradiação ($p < 0,05$). No tempo zero o amendoim descascado apresentou diminuição na atividade antioxidante devido às doses aplicadas. Este comportamento se inverteu aos três meses de

armazenamento. As doses 7,5 e 10,0 kGy aumentaram a atividade antioxidante do amendoim em casca (tempo zero), enquanto que a dose de 5,0 kGy ocasionou efeito contrário. Aos três meses de armazenamento o amendoim em casca irradiado apresentou maior atividade antioxidante que o amendoim não irradiado. O amendoim blanchado não sofreu efeito significativo causado pela irradiação.

Tabela 3.4 - Atividade antioxidante por DPPH ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$ de amostra seca)

	Dose (kGy)	DPPH ¹ ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$)		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
DC	0,0	6,19 \pm 0,03A ² a ³	2,86 \pm 0,08Bc	ND ⁴
	5,0	4,99 \pm 0,24Abc	3,32 \pm 0,11Bb	ND
	7,5	5,37 \pm 0,38Ab	3,48 \pm 0,05Bb	ND
	10,0	4,44 \pm 0,15Ac	3,84 \pm 0,16Ba	ND
EC	0,0	4,98 \pm 0,10Ac	0,70 \pm 0,02Bd	ND
	5,0	4,14 \pm 0,08Ad	2,00 \pm 0,02Bc	ND
	7,5	7,19 \pm 0,34Aa	0,96 \pm 0,01Bb	ND
	10,0	6,48 \pm 0,32Ab	2,46 \pm 0,08Ba	ND
BL	0,0	0,49 \pm 0,10	ND	ND
	5,0	0,49 \pm 0,13	ND	ND
	7,5	0,39 \pm 0,08	ND	ND
	10,0	0,24 \pm 0,06	ND	ND

¹Os dados são a média de três repetições \pm desvio padrão;

²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento ($p < 0,05$);

³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$).

Štajner, Milošević e Popović (2007) relataram valores crescentes para a atividade antioxidante por DPPH em soja, genótipo Ana, em doses de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 kGy. Por outro lado Kim et al. (2009) relataram que não houve alteração na atividade antioxidante em cumim irradiado com doses de 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 kGy. Variyar, Limaye e Sharma (2004) encontraram valores de 24,48 e 32,88% de DPPH reduzido para a soja controle e irradiada com 5,0 kGy, respectivamente. Segundo os autores atividade antioxidante mais alta para as amostras irradiadas pode ser atribuída ao aumento da genisteína aglicona ($r=0,94436$, $p < 0,01$). Uma vez que, segundo Liggins et al. (2000), o amendoim *in natura* e o amendoim torrado possuem valores entre 100,00 e 240,00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de genisteína e dadzeína combinadas, a atividade antioxidante pode estar sendo influenciada pelo aumento na quantidade desses compostos devido à irradiação. Outra hipótese é a formação de produtos da reação de Maillard que, segundo Chawla, Chander e Sharma (2009) e Rao et al. (2010) também são induzidos pela irradiação. Os autores comprovaram

a diminuição de açúcares redutores e grupamentos amino livres em concomitância ao aumento de produtos da reação de Maillard que apresentaram propriedades antioxidantes, pelos métodos DPPH e sistema β -caroteno/ácido linoléico.

No presente estudo verifica-se que o armazenamento apresentou efeito negativo para a atividade antioxidante para todos os tipos de amendoim. O armazenamento durante três meses foi suficiente para que não fosse detectada atividade antioxidante para o amendoim blanchado. Para o amendoim descascado e em casca o mesmo comportamento se repetiu aos seis meses de armazenamento. Segundo Talcott et al. (2005) durante quatro meses de armazenamento sob 35°C houve decréscimo na atividade antioxidante de amendoim normal, médio e alto oléico. Os autores afirmam ainda que embora tenha havido modesta correlação entre as substâncias fitoquímicas com capacidade antioxidante ($r=0,70$; 35°C) o decréscimo na atividade antioxidante durante o armazenamento é um bom indicador de que houve alteração nestas substâncias durante este período.

3.3.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS

Como pode ser observado na Tabela 3.5, no tempo zero a atividade antioxidante avaliada por ABTS foi maior para o amendoim blanchado submetido à irradiação, quando comparado ao controle. O amendoim descascado e o amendoim em casca irradiados não apresentaram alteração em sua atividade antioxidante quando comparados ao controle. Aos três meses as amostras descascadas apresentaram menor atividade antioxidante para as doses 5,0 e 7,5 kGy. Comportamento semelhante foi encontrado os seis meses para as amostras em casca. Já a amostras descascada apresentou maior atividade antioxidante nas doses 7,5 e 10,0 kGy aos seis meses. Dixit et al. (2010) relataram valores que oscilaram entre o aumento e diminuição para os valores da atividade antioxidante de soja irradiada nas doses de 0,5; 2,0 e 5,0 kGy, este comportamento concorda com o presente estudo. Dixit et al. (2010) relataram valores que oscilaram entre o aumento e diminuição para os valores da atividade antioxidante de soja irradiada nas doses de 0,5; 2,0 e 5,0 kGy, concordando com o presente estudo. Camargo et al. (2011) aplicou extratos de película irradiada em sistema modelo de óleo de soja. Os

autores relataram que não houve diferença significativa entre os extratos preparados com película irradiada em relação ao controle.

Tabela 3.5 - Atividade antioxidante por ABTS ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$ de amostra seca)

	Dose (kGy)	ABTS ¹ ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$)		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
DC	0,0	16,99 \pm 0,23A ² a ³	15,55 \pm 0,04Ba	9,27 \pm 0,72Cb
	5,0	16,84 \pm 0,11Aab	14,61 \pm 0,35Bb	8,92 \pm 0,27Cb
	7,5	16,71 \pm 0,11Aab	14,38 \pm 0,43Bb	12,85 \pm 0,15Ca
	10,0	16,53 \pm 0,10Ab	15,65 \pm 0,12Aa	12,09 \pm 1,26Ba
EC	0,0	16,97 \pm 0,10A	14,94 \pm 0,32B	13,50 \pm 0,50Ca
	5,0	16,83 \pm 0,08A	15,21 \pm 0,16B	9,59 \pm 0,08Cb
	7,5	16,80 \pm 0,08A	15,24 \pm 0,27B	10,29 \pm 0,70Cb
	10,0	16,70 \pm 0,16A	15,37 \pm 0,39A	12,38 \pm 1,11Ba
BL	0,0	10,36 \pm 0,11b	ND	ND
	5,0	10,74 \pm 0,12a	ND	ND
	7,5	10,91 \pm 0,12a	ND	ND
	10,0	11,02 \pm 0,10a	ND	ND

¹Os dados são a média de três repetições \pm desvio padrão;

²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento ($p < 0,05$);

³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$).

O armazenamento de todos os tipos de amendoim influenciou para a diminuição da atividade antioxidante avaliada por ABTS. Comportamento semelhante foi relatado por Limmatvapirat et al. (2011). Segundo os autores a atividade antioxidante do extrato de *S. caseolaris* decresceu durante os três meses de armazenamento, sendo maior o decréscimo em temperaturas elevadas durante o armazenamento. No presente estudo o amendoim blanchado apresentou atividade antioxidante não detectada pelo método ABTS a partir de três meses de armazenamento, concordando com o comportamento avaliado por DPPH.

A irradiação afetou a atividade antioxidante avaliada por ABTS de forma moderada até o mês três, maiores diferenças entre amostras irradiadas e controle foram encontradas aos seis meses. Uma vez que a película representa muita influência na atividade antioxidante e sua representatividade em massa é muito pequena as diferenças encontradas podem estar relacionadas à homogeneização da amostra e não à irradiação. Em contrapartida a amostra blanchada, que representa uma amostra homogênea apresentou, ainda que de forma moderada, aumento na atividade antioxidante devido à irradiação.

3.4 Conclusões

As poucas alterações nos parâmetros físicos de cor estão mais relacionadas ao armazenamento do que ao processo de irradiação. Os parâmetros químicos relacionados às propriedades antioxidantes do amendoim tiveram pouca alteração devido ao processo de irradiação, o armazenamento se configurou como determinante na diminuição de compostos bioativos assim como na atividade antioxidante das amostras.

Referências

ABRAMOVIČ, H.; BUTINAR, B.; NIKOLIČ, V. Changes occurring in phenolic content, tocopherol composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil during storage. **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 3, p. 903-909, 2007.

APPELDOORN, M. M. et al. Efficient isolation of major procyanidin A-type dimers from peanut skins and B-type dimers from grape seeds. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 4, p. 713–720, 2009.

ALASALVAR, C.; SHAHIDI, F. Natural antioxidants in tree nuts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 111, n. 11, p. 1056–1062, 2009.

BALLARD, T. S. et al. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 4, p. 1185-1192, 2010.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

CAMARGO, A. C. et al. Efeitos da radiação gama na cor, capacidade antioxidante e perfil de ácidos graxos em amendoim (*Arachis hypogaea* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 1, p. 11-15, 2011.

CAMARGO, A. C. et al. Gamma radiation effects on peanut skin antioxidants. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC 2011, Belo Horizonte, MG. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABEN, 2011. 1 CD ROM.

CAMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 2, p. 545–549, 2009.

CHAWLA, S. P.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Antioxidant properties of Maillard reaction products obtained by gamma-irradiation of whey proteins. **Food Chemistry**, Barking, v. 116, n. 1, p. 122-128, 2009.

CHUKWUMAH, Y.; WALKER, L. T.; VERGHESE, M. Peanut skin color: a biomarker for total polyphenolic content and antioxidative capacities of peanut cultivars. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 10, n. 11, p. 4941-4952, 2009.

CHIOU, R. Y. Y.; LIN, C. M.; SHYU, S. L. Property characterization of peanut kernels subjected to gamma irradiation and its effect on the outgrowth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 55, n. 1, p. 210-213, 1990.

DAVIS, J. P. et al. Roast effects on the hydrophilic and lipophilic antioxidant capacities of peanut flours, blanched peanut seed and peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v.119, n.2, p. 539-547, 2010.

DIXIT, A. K. et al. Gamma Irradiation Induced Enhancement in Isoflavones, Total Phenol, Anthocyanin and Antioxidant Properties of Varying Seed Coat Colored Soybean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 7, p. 4298-4302, 2010.

DUNCAN, C. E.; GORBET, D. W.; TALCOTT, S. T. Phytochemical content and antioxidant capacity of water-soluble isolates from peanuts (*Arachis hypogaea* L.). **Food Research International**, Essex, v. 39, p. 898-904, 2006.

FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Development of a reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) procedure for the simultaneous determination of phenolic compounds in peanut skin extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 117, n. 2, p. 356-363, 2009.

GOLGE, E.; OVA, G. The effects of food irradiation on quality of pine nut kernels. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 77, n. 3, p. 365-369, 2008.

HORIGOME, T.; KUMAR, R.; OKAMOTO, K. Effects of condensed tannins prepared from leaves of fodder plants on digestive enzymes in vitro and in the intestine of rats. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 60, n. 2, p. 275-285, 1988.

HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skin antioxidants. **Journal of Food Lipids**, New York, v. 14, n. 3, p. 298-314, 2007.

HARRISON, K.; WERE, L. M. Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of Almond skin extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 3, p. 932-937, 2007.

KARCHESY, J. J.; HEMINGWAY, R. W. Condensed Tannins: (4 β - \rightarrow ;2 \rightarrow O \rightarrow 7) Linked Procyanidins in *Arachis hypogaea* L. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 34, n. 6, p. 966-970, 1986.

KIM, J. H. et al. Role of gamma irradiation on the natural antioxidants in cumin seeds. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 2, p. 153-157, 2009.

LEE, J. W. et al. Effect of gamma irradiation on microbial analysis, antioxidant activity, sugar content and color of ready-to-use tamarind juice during storage. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 1, p. 101–105, 2009.

LIGGINS, J. et al. Daidzein and genistein content of fruits and nuts. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 11, n. 6, p. 326-331, 2000.

LIMMATVAPIRAT, C. et al. Stability and antioxidant activity of polyphenols in methanolic extracts of *Sonneratia caseolaris* seeds. **Advanced Materials Research**, Zurich, v. 146-147, p. 1062-1065, 2011.

LOU, H. et al. A-type proanthocyanidins from peanut skins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 297–308, 1999.

LOU, H. et al. Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects. **Phytochemistry**, Oxford, v. 65, n. 16, p. 2391–2399, 2004.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of gamma irradiation on the physicochemical and sensory properties of raw shelled peanuts (*Arachis hypogaea* L.) and pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). **Journal of the Science of food and Agriculture**, London, v. 89, n. 5, p.867-875, 2009a.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of g-irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 9, p. 1501-1507, 2009b.

NASAR-ABBAS, S. M. et al. Faba bean (*Vicia faba* L.) seeds darken rapidly and phenolic content falls when stored at higher temperature, moisture and light intensity. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 10, p. 1703–1711, 2009.

PRADO, G. et al. Efeito da irradiação (^{60}Co) na frequência fúngica de amendoim *in natura* em função do tempo de prateleira. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 930-936, 2006.

OH, S. et al. Evaluation of reduced allergenicity of irradiated peanut extract using splenocytes from peanut-sensitized mice. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 7-8, p. 615–617, 2009.

POTREBKO, I.; RESURRECCION, A. V. A. Effect of ultraviolet doses in combined ultraviolet-ultrasound treatments on trans-resveratrol and trans-piceid contents in sliced peanut kernels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, p.7750–7756, 2009.

PRICE, M. L.; HAGERMAN, A. E.; BUTLER, L. G., 1980. Tannin content of cowpeas, chickpeas, pigeon peas and mung beans. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 28, n. 2, p. 459-461, 1980.

RAO, M. S. et al. Antioxidant potential of Maillard reaction products formed by irradiation of chitosan–glucose solution. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 714-719, 2011.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABST radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

REYES-MORENO, C. et al. Hard-to-cook phenomenon in chickpeas (*Cicer arietinum* L): Effect of accelerated storage on quality. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 55, n. 3, p. 229–241, 2000.

RUDOLF, J. M.; RESURRECCION, A. V. A. Elicitation of Resveratrol in Peanut Kernels by Application of Abiotic Stresses. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.53, p. 10186-10192, 2005.

SALES, J. M.; RESSURRECCION, A. V. A. Maximising resveratrol and piceid contents in UV and ultrasound treated peanuts. **Food Chemistry**, Barking, v.117, p.674–680, 2009.

SANDERS, T. H. Changes in tannin-like compounds of peanut fruit parts. **Peanut Science**, Raleigh, v. 4, p. 51-53, 1977.

SOBOLEV, V. S.; COLE, R. J. Note on utilisation of peanut seed testa, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 84, n.1, p. 105-111, 2003.

SOETAERT, D. J. **Qualified health claims**: letter of enforcement discretion - nuts and coronary heart disease (Docket n° 02P-0505). New Hampshire: FDA, 2003. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/LabelingNutrition/LabelClaims/QualifiedHealthClaims/ucm072926.htm>>. Acesso em: 16 abr. 2010.

ŠTAJNER, D.; MILOŠEVIC, M.; POPOVIĆ, B. M. Irradiation Effects on Phenolic Content, Lipid and Protein Oxidation and Scavenger Ability of Soybean Seeds. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 8, n. 7, p. 618-627, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. 1. The Quantitative Analysis of Phenolic Constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 10, n. 1, p. 63-68, 1959.

SZE-TAO, K. W. C. et al. Effects of processing and storage on walnut (*Juglans regia* L) tannins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 81, n. 13, p. 1215-1222, 2001.

TALCOTT, S. T. et al. Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts. **Food Chemistry**, Barking, v. 89, n. 1, p. 77–84, 2005.

TOLEDO, T. C. F. et al. Effects of gamma radiation on total phenolics, trypsin and tannin inhibitors in soybean grains. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 76, n. 10, p.1653–1656, 2007.

VARIYAR, P. S.; LIMAYE, A.; SHARMA, A. Radiation-induced enhancement of antioxidant contents of soybean (*Glycine max* Merrill). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 11, p. 3385-3388, 2004.

VILLAVICÊNCIO, A. L. C. H. et al. Effect of irradiation on anti-nutrients (Total phenolics, tannins and phytate) in Brazilian beans. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 3-6, p. 289-293, 2000.

WANG, K. H. et al. Germination of peanut kernels to enhance resveratrol biosynthesis and prepare sprouts as a functional vegetable. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.53, p.242-246, 2005.

WU, X. et al. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 12, p. 4026-4037, 2004.

YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Effects of processing methods and extraction solvents on concentration and antioxidant activity of peanut skin phenolics. **Food Chemistry**, Barking, v. 90, n. 1-2, p. 199–206, 2005.

4 EFEITOS DA IRRADIAÇÃO E DO ARMAZENAMENTO NA FRAÇÃO LIPÍDICA DE AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.)

Resumo

A radiação gama tem sido apontada como tratamento eficiente para a desinfecção fúngica do amendoim e como potencial processo na redução da alergenicidade deste produto. Entretanto, sua qualidade físico-química merece atenção, principalmente pelo alto teor lipídico que apresenta. O processo de irradiação pode promover a formação de radicais livres e aumentar a taxa de oxidação. No presente estudo foram avaliados a composição centesimal das amostras controle e o perfil de ácidos graxos, a concentração de tocoferóis, a produção de compostos primários e secundários da oxidação e o índice de estabilidade oxidativa das amostras irradiadas. Amostras de amendoim cultivar IAC Runner 886 em casca, descascadas e blancheadas foram submetidas à radiação gama de cobalto-60 nas doses de 0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy e taxa de dose de 7,5 kGy.h⁻¹. As amostras foram armazenadas sob temperatura ambiente e as análises foram realizadas no tempo zero, três e seis meses. A temperatura de armazenamento, monitorada por termo-higrômetro, variou entre 22,80 e 28,98 °C. Não houve correlação entre a irradiação e as alterações no perfil de ácidos graxos. O conteúdo de tocoferóis se correlacionou negativamente com as doses de irradiação, sendo o α -tocoferol o mais sensível ao processo. O armazenamento influenciou na diminuição do conteúdo de tocoferóis de forma moderada. Também foi observada correlação negativa entre as doses de irradiação e o período de indução do óleo bruto de amendoim e correlação positiva entre a concentração de tocoferóis e o período de indução do óleo extraído das amostras irradiadas. A irradiação e o armazenamento influenciaram no aumento de compostos primários e secundários da oxidação. Foi demonstrado que a irradiação do amendoim em casca, descascado ou blanchado apresenta diferentes respostas ao processo, principalmente com relação à retenção de tocoferóis e aumento nos produtos primários e secundários da oxidação. Estes resultados podem servir de base para estudos futuros.

Palavras-chave: Amendoim. Radiação gama. Armazenamento. Oxidação lipídica. Tocoferol.

Abstract

Gamma radiation has been identified as an effective treatment for disinfecting peanuts of fungi and as a potential tool for reducing their allergenicity. However, the physico-chemical quality of the peanuts deserves attention due to its high lipid percentage. The irradiation process can promote the formation of free radicals and increase the oxidation rate. The present study evaluated the proximate composition of the control samples and the fatty acid profiles, concentration of tocopherols, production of primary and secondary oxidation products and oil stability index of the gamma irradiated samples. In-shell, peeled and blanched peanut samples from Runner IAC 886 cultivar were submitted to gamma radiation doses of 0.0, 5.0, 7.5 or 10.0 kGy at a dose rate of 7.5 kGy.h⁻¹, using a ⁶⁰Co source. The samples were stored for six months at room temperature and analysis were performed at the beginning of the study and after each three month storage. The storage temperature, monitored by thermo-hygrometer, ranged between 22.80 and 28.98 °C. No correlation was found between irradiation and fatty acid profile. Tocopherol contents were negatively correlated with the gamma radiation doses and α -tocopherol was the most sensitive to the process. Tocopherol contents decreased moderately during the storage. Negative correlation was also found between gamma radiation doses and the induction period of the crude peanut oil and a positive correlation was found between tocopherol contents and the induction period of the oil extracted from irradiated samples. Irradiation and storage increased primary and secondary oxidation products. It was shown that irradiation of in-shell, shelled or blanched peanuts has different responses to the process, particularly with regards to the tocopherol retention and increase in primary and secondary oxidation products. These results may serve as a new knowledge for future studies.

Keywords: Gamma radiation. Storage. Lipid oxidation. Tocopherol.

4.1 Introdução

O amendoim *in natura* e seus produtos têm importante espaço na alimentação ao redor do mundo. Os mesmos se encontram nos mais diversos estabelecimentos comerciais, sendo um alimento de fácil acesso. Os produtos de amendoim entram na mesa da população das mais diversas classes sociais, sendo também um alimento de sabor agradável e ingrediente das mais diversas receitas regionais e internacionais. Sabe-se, porém, que a infecção por fungos potencialmente produtores de toxinas (NAKAI et al., 2008) é um problema que ocorre neste produto. Além disso, o amendoim como produto alimentício é conhecido por ser fonte de proteínas alergênicas, problema que se manifesta mais frequentemente em crianças, adolescentes e adultos (VAN BOXTEL et al., 2007).

A irradiação tem sido proposta como tratamento eficiente para eliminar completamente fungos potencialmente aflatoxigênicos em amendoim, com a dose proposta de 5,0 kGy (CHIOU; LIN; SHYU, 1990) e 10,0 kGy (PRADO et al., 2006), além de ter sido apontado como processo que diminui a alergenicidade em extratos de amendoim (OH et al., 2009). Entretanto a irradiação provoca mudanças moleculares, dentre as quais a formação de radicais livres que é uma das mais importantes para alimentos com alto teor lipídico. Isto porque segundo modelo proposto por Farmer et al. (1942) a formação de radicais livres é o passo inicial para o mecanismo de autoxidação lipídica, componente majoritário do amendoim.

No amendoim e seus produtos a razão entre os ácidos graxos oléico e linoléico é um índice de qualidade, quanto maior a razão entre eles, maior será a vida útil do produto, como consequência da maior estabilidade oxidativa (SHIN et al., 2010). O ácido palmítico está entre os ácidos graxos com maior porcentagem no amendoim (ANDERSEN; GORBET, 2002), já o ácido oléico tem sido relatado como inversamente proporcional ao ácido palmítico (ANDERSEN et al., 1998; ANDERSEN; GORBET, 2002). A porcentagem de lipídeos, a composição em ácidos graxos, o teor de umidade, a presença de antioxidantes, além da estrutura da superfície e porosidade dos produtos afetam a estabilidade dos alimentos (JENSEN et al., 2005).

O objetivo deste estudo foi caracterizar a fração lipídica de amostras de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) cultivar IAC Runner 886 em casca, descascados e blanchados submetidos a diferentes doses de radiação gama

(0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy) e armazenados à temperatura ambiente, com relação ao perfil de ácidos graxos, à concentração de tocoferóis e à estabilidade oxidativa, monitorada pela absorvância na faixa do ultravioleta e pelo método de oxidação acelerada em Rancimat. O amendoim não irradiado foi caracterizado quanto à sua composição centesimal no tempo zero.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Material

As amostras de amendoim em casca, descascado e blanchado, cultivar IAC Runner 886, safra 2009/2010, foram obtidas da Coopercana – Cooperativa dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo. O amendoim foi separado em embalagens de polietileno, contendo 1,5 kg por embalagem, e posteriormente irradiado nas doses de 0,0; 5,0; 7,5 e 10,0 kGy e taxa de dose de $7,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ com raios gama provenientes de fonte de Cobalto-60.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Composição centesimal

Os teores de umidade, proteína bruta, extrato etéreo e cinzas foram realizadas de acordo com a metodologia indicada pela AOAC (2005).

4.2.2.2 Extração do óleo

Para as análises da fração lipídica as amostras de amendoim foram prensadas a frio, com utilização da prensa hidráulica Carver. Após a prensagem as amostras de óleo bruto foram filtradas e transferidas para frascos âmbar, em seguida nitrogênio gasoso foi injetado nos frascos e estes permaneceram sob $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento das análises.

4.2.2.4 Perfil de ácidos graxos

O óleo de amendoim, obtido por prensagem a frio, foi metilado segundo o método de Hartman e Lago (1973), com utilização de ácido tridecanóico como padrão interno e analisado segundo a metodologia Ce 1f-96 (AOCS, 2003). Para a determinação de ácidos graxos foi utilizado cromatógrafo gasoso HP 5890 Series II, equipado com detector por ionização em chama, injetor do tipo split, coluna capilar de sílica fundida (100m x 0,25mm x 0,2 μ m, Agilent J&W CG Columns). As condições cromatográficas foram: temperatura da coluna em 130 °C (isotérmica); gás de arraste hidrogênio, numa vazão de 1,5 mL.min⁻¹; temperatura do detector em 280 °C e do injetor em 270 °C. Os resultados foram expressos em gramas de triacilglicerol.100 g⁻¹ de óleo.

4.2.2.3 Tocoferol

A quantificação de tocoferóis foi realizada segundo o método Ce 8-89 (AOCS, 2003). Foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu consistindo de bomba LC-6AD, equipado com detector de fluorescência RF-10A_{XL}, injetor automático SIL-10AF, software Shimadzu CLASS-VP e coluna de fase normal (Merck, Lichrospher Si60, tamanho de partícula 5 μ m, 25 cm x 4 mm d.i.) conectada a coluna de guarda (Merck, LiChroCART, LiChrospher Si 60, 5 μ m, 4 cm x 4 mm d.i.) pelo manu-CART (Merck). O detector de fluorescência foi ajustado para o comprimento de onda de 290 nm de excitação e 330 nm de emissão. Foram utilizados padrões externos de α , γ e δ -tocoferol (Sigma-Aldrich) e rac- β -tocoferol (Supelco). Amostras de 1000,0 mg de óleo bruto de amendoim foram pesadas em balões volumétricos de 10,00 mL, diluídas em hexano até o menisco. Volumes de 10,0 μ L foram imediatamente injetadas, com auxílio de injetor automático. Hexano/isopropanol (99:1, v/v) foi utilizado como fase móvel isocrática com taxa de fluxo de 1,00 mL.min⁻¹. Os resultados foram expressos em mg.100 g⁻¹ de óleo.

Os padrões foram preparados no momento da injeção e a sua concentração foi corrigida. Uma alíquota de cada isômero, inicialmente dissolvido em hexano, foi evaporada sob nitrogênio e finalmente ressuspensa em metanol. A solução metanólica foi avaliada quanto à absorvância em 292, 296, 298, e 298 nm para o α , β , γ e δ -tocoferol, respectivamente, com a utilização do espectrofotômetro UV (UV mini 1240 Shimadzu). A concentração final foi calculada segundo as fórmulas 1, 2, 3 e 4:

$$\text{concentração } (\mu\text{g.mL}^{-1} \text{ de alfa-tocoferol}) = \frac{\text{valor da absorvância}}{0,0076} \quad (1)$$

$$\text{concentração } (\mu\text{g.mL}^{-1} \text{ de beta-tocoferol}) = \frac{\text{valor da absorvância}}{0,0089} \quad (2)$$

$$\text{concentração } (\mu\text{g.mL}^{-1} \text{ de gama-tocoferol}) = \frac{\text{valor da absorvância}}{0,0091} \quad (3)$$

$$\text{concentração } (\mu\text{g.mL}^{-1} \text{ de delta-tocoferol}) = \frac{\text{valor da absorvância}}{0,0087} \quad (4)$$

O método foi validado para cada isômero de tocoferol nos seguintes parâmetros: linearidade, limites de detecção e de quantificação.

A linearidade foi testada na faixa de 5,00 a 25,00 mg.mL⁻¹ para o α e γ -tocoferol; 0,50 a 2,50 mg.mL⁻¹ para o δ -tocoferol e 0,20 a 1,00 mg.mL⁻¹ para o rac- β -tocoferol, de modo que as áreas encontradas nas amostras estivessem devidamente inseridas nas curvas padrão. Foram utilizados cinco pontos equidistantes para cada isômero.

Os limites de detecção e quantificação (Equações 5 e 6) foram calculados matematicamente através da relação entre o desvio padrão da curva de calibração e sua inclinação.

$$LD = (3,3 \times s)/S \quad (5)$$

$$LQ = (10 \times s)/S \quad (6)$$

Onde LD é o limite de detecção, LQ o limite de quantificação, s é o desvio padrão do coeficiente linear da reta de calibração e S o coeficiente angular médio da reta de calibração.

4.2.2.5 Estabilidade oxidativa em Rancimat

Foi utilizada a metodologia Cd12b-92 (AOCS, 2003). Amostras de 5,00 g de óleo bruto de amendoim, obtidas por prensagem a frio, foram submetidas a aquecimento até 110 °C, sob fluxo de ar seco de 9 L.h⁻¹ em tubo inserido no aparelho Rancimat (modelo 743 – Metrohm pensalab ®). O período de indução do óleo bruto de amendoim foi expresso em horas (h).

4.2.2.6 Absortividade na faixa do UV

Esta análise determina a presença de produtos primários e secundários de oxidação. A absorbância específica na faixa de 232 e 270 nm do ultravioleta foi determinada segundo a metodologia II.D.23 (IUPAC, 1979), com a utilização de espectrofotômetro UV (UV mini 1240 Shidmazu). A faixa 232 nm indica a presença dos dienos conjugados e a faixa 270 nm determina a presença de trienos e compostos voláteis como aldeídos e cetonas.

4.2.2.7 Análises estatísticas

Foi utilizado delineamento estatístico inteiramente casualizado, com três repetições por tratamento. Foi realizada análise de variância pelo teste F e, quando significativo, foi realizado o teste de Tukey (p<0,05), com auxílio do programa SAS. Para testar a significância para a correlação entre resultados foi utilizado programa ASSISTAT 7.6.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Composição centesimal

Os dados referentes à composição centesimal podem ser visualizados na Tabela 4.1. O conteúdo em lipídeos representa importante efeito nas características sensoriais dos alimentos, pois contribui para as sensações gustativas e é veículo de sabores e aromas. O amendoim é um alimento com alto teor de lipídeos e proteínas (NG; DUNFORD; CHENAULT, 2008). Para a porcentagem de lipídeos em amendoim Davis et al. (2008) relataram o conteúdo de 28% (cv. AgraTech 201), 29% (cv. Georgia-02C), 23% (cv. FlavoRunner-458), 25% (cv. Georgia-01R), 31% (cv. DP-1), 27% (cv. C-99R), 33% (cv. AP-3), 30% (cv. Georgia Green) e 40% (cv. C11-239). Santos (2000) relatou o conteúdo de 46% (cv. BRS 151 L-7), 49% (cv. IAC-Tupã) e 36% (cv. Senegal 55-437).

Tabela 4.1 – Composição centesimal¹ (g.100g⁻¹) de amostra seca

	Descascado	Em casca ²	Blancheado
Cinzas	2,11 ± 0,07 ³	2,12 ± 0,05	1,90 ± 0,16
Extrato Etéreo	46,92 ± 1,66	46,48 ± 4,44	47,33 ± 2,77
Proteínas	22,25 ± 1,58	20,34 ± 1,52	22,80 ± 0,88
Fibras totais	21,23 ± 2,32	25,88 ± 2,20	22,11 ± 0,76
Carboidratos ⁴	7,49	5,18	5,86

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²O amendoim em casca foi submetido ao descascamento manual antes das análises; ³Letras minúsculas diferentes na horizontal indicam diferença significativa (p<0,05); ⁴Carboidratos obtidos por diferença.

No presente estudo os lipídeos são os componentes majoritários do amendoim (Tabela 4.1). Não houve diferença significativa (p<0,05) em relação à composição centesimal entre os tipos de amendoim analisados. Embora o blanchamento consista na retirada da película do amendoim este tipo de processamento não influenciou na composição centesimal do mesmo. Isso pode ser explicado pela sua baixa massa relativa, quando comparada ao grão, pois segundo Sobolev e Cole (2004) a película corresponde, em média, a 2,6% da massa do amendoim.

Sheppard e Rudolf (1991) relataram valores entre 22,9 a 23,5% para proteína, 45,4 a 47,9% para os lipídeos e 2,1 a 2,2% para cinzas, em amendoim tipo Runner. Ng, Dunford e Chenault (2008) analisaram a composição centesimal de

cultivares do tipo Runner com maior resistência a fungos e doenças. As porcentagens de lipídeos variaram de 48,4 a 50,1% e de 29,5 a 32,4% para proteína enquanto que os valores de cinzas foram de 2,2 a 2,6%. Loukou et al. (2007) relataram valores de 24,79% para proteína, 48,17% para os lipídeos, 6,39% para os carboidratos, 17,14% para fibras totais e 3,52% para cinza, enquanto que Araújo et al. (2007) relataram média de 3,35% para cinzas, 34,14% para lipídios e 33,44% para proteínas. Os resultados do presente estudo concordam com os autores citados.

Devido ao alto teor lipídico do amendoim o presente estudo é focado nas alterações oxidativas que podem ser causadas pela irradiação e pelo armazenamento sob temperatura ambiente.

4.3.2 Perfil de ácidos graxos

A Tabela 4.2 apresenta a composição em ácidos graxos inicial das amostras de amendoim. Segundo Shin et al. (2010) a relação O/L para o amendoim normal oléico varia de 1,0 a 1,5; médio oléico varia 1,5 a 9,0 e acima de 9,0 o amendoim é classificado como alto oléico. O presente estudo utilizou amendoim normal oléico. Houve diferenças significativas moderadas para o perfil de ácidos graxos entre as amostras iniciais. Segundo Andersen e Gorbet (2002) ácidos graxos como o esteárico, araquídico, eicosenóico, behênico e lignocérico normalmente ocorrem em porcentagens entre 0,02 e 4,0%. Já os ácidos palmítico, oléico e linoléico são encontrados em maiores porcentagens, sendo desta forma os mais importantes para as características físico-químicas da fração lipídica do amendoim.

Segundo Shin et al. (2010) diferentes cultivares apresentam variação na porcentagem de ácidos graxos. Os autores estudaram a composição em ácidos graxos em 10 cultivares de amendoim tipo Runner (n=151) divididas entre as safras 2005 e 2006. Para amostras normal, médio e alto oléico, respectivamente, os autores relataram valores de 8,00 a 11,49%; 6,85 a 8,00 % e 5,31 a 7,83% para o ácido palmítico. Valores de 46,00 a 62,26%; 62,36 a 75,83% e 69,98 a 82,17% para o ácido oléico e, finalmente, 18,54 a 33,92%; 9,42 a 19,36% e 2,85 a 11,47% para o ácido linoléico. Estes dados estão em concordância com o presente estudo (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Perfil de ácidos graxos¹ das amostras iniciais (g.100 g⁻¹)

TAG ²	Descascado	Em casca	Blancheado
C16:0	13,06 ± 0,53ab ³	13,33 ± 0,02a	12,14 ± 0,54b
C18:0	1,54 ± 0,01b	1,47 ± 0,03c	2,08 ± 0,00a
C18:1	46,68 ± 0,09a	44,94 ± 0,26b	44,92 ± 0,23b
C18:2	35,40 ± 0,09b	37,10 ± 0,32a	37,63 ± 0,22a
C20:0	0,59 ± 0,04	0,52 ± 0,03	0,61 ± 0,05
C22:0	0,88 ± 0,04a	0,77 ± 0,03b	0,73 ± 0,05b
C22:1	1,28 ± 0,18	1,45 ± 0,46	1,32 ± 0,33
C24:0	0,57 ± 0,10	0,43 ± 0,11	0,56 ± 0,13
O/L	1,32 ± 0,00a	1,21 ± 0,00b	1,19 ± 0,01b
ST	16,64 ± 0,36	16,52 ± 0,12	16,12 ± 0,32
PI	35,40 ± 0,09b	37,10 ± 0,32b	37,63 ± 0,22a
MI	47,96 ± 0,27a	46,38 ± 0,20b	46,24 ± 0,10b

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²TAG = Triacilglicerol, O/L = Oléico/Linoléico, ST = Saturados Totais, PI = Poliinsaturados, MI = Monoinsaturados; ³Letras minúsculas diferentes na horizontal indicam diferença significativa (p<0,05).

A Tabela 4.3 apresenta a influência do armazenamento e da irradiação na composição em ácidos graxos das amostras iniciais. A irradiação foi responsável por alterações na relação oléico/linoléico, nos ácidos graxos mono e poliinsaturados, além dos ácidos graxos saturados, com exceção para o amendoim em casca, cujos saturados totais não apresentaram variação significativa. Mexis e Kontominas (2009a, 2009c) relataram o aumento de ácidos graxos saturados e a diminuição de ácidos graxos mono e poliinsaturados devido à irradiação em amendoim, pistache e avelãs com doses de até 7,0 kGy.

Embora alguns trabalhos indiquem que o aumento das doses de irradiação acarretem redução no grau de insaturação dos ácidos graxos, trabalhos como o de Mexis et al. (2009) evidenciam que este efeito não pode ser generalizado. Em seu estudo, os ácidos graxos monoinsaturados decrescem nas doses de até 3,0 kGy, aumentando na doses de 5,0 kGy e voltando a decrescer na dose de 7,0 kGy. Pela análise da Tabela 4.3 também se verifica oscilação em relação à porcentagem de ácidos graxos do amendoim irradiado em função das doses. As diferenças encontradas na composição em ácidos graxos devido à irradiação podem estar relacionadas à formação de produtos radiolíticos, dienos e compostos secundários da oxidação, como descrito por Kim et al. (2004), que estudou a irradiação dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico e seus triglicerídeos na dose de 10,0 kGy.

Tabela 4.3 – Ácidos graxos¹ (g.100 g⁻¹) em amendoim irradiado e armazenado

Ácido Graxo	Tempo (Meses)	0,0 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	10,0 kGy	
C16:0	DC ³	0	13,06 ± 0,53A ⁴ a ⁵	12,69 ± 0,63Aa	12,00 ± 0,51Bab	10,68 ± 1,03Bb
		3	11,01 ± 0,79Bb	13,13 ± 0,44Aa	12,51 ± 0,01Ba	13,36 ± 0,51Aa
		6	11,38 ± 0,31Bc	11,18 ± 0,08Bc	13,56 ± 0,48Aa	12,46 ± 0,18Ab
	EC	0	13,33 ± 0,02	12,65 ± 0,70	12,33 ± 0,38	13,62 ± 0,79
		3	12,87 ± 0,26	12,33 ± 0,50	11,89 ± 0,66	13,29 ± 0,81
		6	12,88 ± 0,63	12,88 ± 0,23	12,62 ± 0,41A	12,41 ± 0,57
	BL	0	12,14 ± 0,54	12,78 ± 1,31	11,79 ± 0,98	12,57 ± 0,03AB
		3	11,65 ± 0,05b	12,33 ± 0,22ab	12,44 ± 0,56ab	13,18 ± 0,48Aa
		6	11,68 ± 0,17	12,06 ± 0,59	12,53 ± 0,80	12,23 ± 0,20B
C18:0	DC	0	1,54 ± 0,01B	1,72 ± 0,24	1,62 ± 0,06AB	1,62 ± 0,09
		3	1,66 ± 0,05A	1,63 ± 0,04	1,70 ± 0,04A	1,76 ± 0,08
		6	1,52 ± 0,01Bb	1,53 ± 0,06b	1,51 ± 0,06Bb	1,67 ± 0,00a
	EC	0	1,47 ± 0,03Bb	1,64 ± 0,02Aa	1,64 ± 0,02Aa	1,57 ± 0,08ab
		3	1,59 ± 0,02Ab	1,58 ± 0,03ABb	1,55 ± 0,02Bb	1,65 ± 0,02a
		6	1,53 ± 0,02A	1,55 ± 0,01B	1,58 ± 0,01B	1,57 ± 0,06
	BL	0	2,08 ± 0,00Ab	2,36 ± 0,18Aa	2,14 ± 0,08Aab	2,21 ± 0,04Aa
		3	1,99 ± 0,06A	1,97 ± 0,02B	1,90 ± 0,00B	1,94 ± 0,03B
		6	1,83 ± 0,04B	1,87 ± 0,02B	1,84 ± 0,07B	1,88 ± 0,05B
C18:1	DC	0	46,68 ± 0,09Aa	43,92 ± 0,85Bb	46,17 ± 0,11Aa	46,14 ± 0,74Aa
		3	43,40 ± 0,93B	43,96 ± 0,56B	44,56 ± 0,02B	44,00 ± 0,81B
		6	46,48 ± 0,69Aa	46,55 ± 0,00Aa	46,00 ± 0,22Aa	43,95 ± 0,38Bb
	EC	0	44,94 ± 0,26B	44,93 ± 0,25B	45,22 ± 0,54B	44,42 ± 0,10B
		3	47,06 ± 0,26Aa	46,95 ± 0,09Aa	45,95 ± 0,46Bb	47,04 ± 0,02Aa
		6	46,86 ± 0,13A	46,61 ± 0,18A	46,99 ± 0,07A	46,92 ± 0,30A
	BL	0	44,92 ± 0,23Cab	43,66 ± 0,78Bb	46,13 ± 0,47Ba	44,06 ± 0,56Bb
		3	48,86 ± 0,23A	48,76 ± 0,25A	47,57 ± 1,30AB	48,38 ± 0,23A
		6	48,27 ± 0,16B	48,53 ± 0,12A	48,36 ± 0,05A	48,50 ± 0,39A
C18:2	DC	0	35,40 ± 0,09d	38,55 ± 0,21Ba	35,93 ± 0,28Bc	37,00 ± 0,15Bb
		3	38,02 ± 2,20	38,16 ± 0,27A	38,01 ± 0,21A	38,09 ± 0,80AB
		6	36,76 ± 0,43b	36,84 ± 0,12Ab	35,67 ± 0,02Bc	38,95 ± 0,40Aa
	EC	0	37,10 ± 0,32A	37,74 ± 0,53A	37,70 ± 0,57A	37,66 ± 0,44A
		3	35,06 ± 0,15Bab	35,84 ± 0,53Bab	36,60 ± 1,27ABa	34,62 ± 0,39Bb
		6	35,59 ± 0,46B	35,48 ± 0,11B	35,30 ± 0,21B	35,37 ± 0,01B
	BL	0	37,63 ± 0,22Aa	37,35 ± 0,74Aa	32,81 ± 1,87b	37,53 ± 0,32Aa
		3	33,66 ± 0,78B	32,98 ± 0,14B	34,53 ± 1,92	33,02 ± 0,10C
		6	34,46 ± 0,53Ba	33,98 ± 0,05Bab	33,44 ± 0,36b	33,53 ± 0,01Bb
C20:0	DC	0	0,59 ± 0,04Bb	0,52 ± 0,05Bb	0,70 ± 0,04Aa	0,74 ± 0,05Aa
		3	0,75 ± 0,02aA	0,54 ± 0,03Bb	0,57 ± 0,02Bab	0,63 ± 0,15ABab
		6	0,66 ± 0,01Ba	0,66 ± 0,03Aa	0,58 ± 0,04Bb	0,51 ± 0,03Bb
	EC	0	0,52 ± 0,03B	0,54 ± 0,04B	0,56 ± 0,02C	0,50 ± 0,04B
		3	0,65 ± 0,02AB	0,63 ± 0,00A	0,69 ± 0,01A	0,65 ± 0,07A
		6	0,72 ± 0,10B	0,63 ± 0,00A	0,62 ± 0,03B	0,66 ± 0,05A
	BL	0	0,61 ± 0,05B	0,60 ± 0,09B	2,41 ± 1,66	0,62 ± 0,01C
		3	0,81 ± 0,07A	0,81 ± 0,04A	0,73 ± 0,03	0,73 ± 0,02B
		6	0,76 ± 0,04A	0,75 ± 0,08AB	0,74 ± 0,11	0,78 ± 0,02A
C22:0	DC	0	0,88 ± 0,04Bbc	0,79 ± 0,08Bc	1,01 ± 0,03Aab	1,05 ± 0,05a
		3	2,41 ± 0,80Aa	0,80 ± 0,03Bb	0,83 ± 0,03Bb	0,98 ± 0,27b
		6	0,96 ± 0,02Ba	0,96 ± 0,04Aa	0,85 ± 0,05Bb	0,76 ± 0,02b
	EC	0	0,77 ± 0,03B	0,80 ± 0,04B	0,83 ± 0,01B	0,73 ± 0,06B
		3	0,89 ± 0,01AB	0,87 ± 0,02A	0,95 ± 0,02A	0,90 ± 0,08AB
		6	1,04 ± 0,14A	0,90 ± 0,00A	0,91 ± 0,04A	0,95 ± 0,07A
	BL	0	0,73 ± 0,05B	0,73 ± 0,08	1,44 ± 0,59	0,75 ± 0,01B
		3	0,89 ± 0,07A	0,89 ± 0,03	0,82 ± 0,03	0,82 ± 0,01A
		6	0,84 ± 0,04AB	0,88 ± 0,11	0,84 ± 0,07	0,85 ± 0,02A

continua

					conclusão	
C22:1	DC	0	1,28 ± 0,18b	1,28 ± 0,05Bb	1,72 ± 0,16Aa	1,85 ± 0,06Aa
		3	1,77 ± 1,19	1,22 ± 0,02B	1,25 ± 0,11B	0,72 ± 0,12C
		6	1,51 ± 0,02a	1,54 ± 0,06Aa	1,25 ± 0,10Bb	1,17 ± 0,06Bb
	EC	0	1,45 ± 0,46	1,21 ± 0,21	1,23 ± 0,19B	1,14 ± 0,01B
		3	1,35 ± 0,04ab	1,26 ± 0,10b	1,61 ± 0,06Aa	1,31 ± 0,19ABb
		6	1,20 ± 0,02b	1,35 ± 0,04ab	1,36 ± 0,15ABab	1,45 ± 0,06Aa
	BL	0	1,32 ± 0,33	1,84 ± 0,89	2,36 ± 0,83	1,58 ± 0,31
		3	1,52 ± 0,21	1,57 ± 0,12	1,37 ± 0,05	1,33 ± 0,09
		6	1,47 ± 0,06	1,36 ± 0,29	1,51 ± 0,21	1,50 ± 0,06
C24:0	DC	0	0,57 ± 0,10Cb	0,53 ± 0,06Bb	0,86 ± 0,12Aa	0,92 ± 0,08Aa
		3	0,99 ± 0,04Aa	0,57 ± 0,02Bb	0,57 ± 0,06Bb	0,45 ± 0,13Bb
		6	0,73 ± 0,01Ba	0,75 ± 0,01Aa	0,59 ± 0,03Bb	0,53 ± 0,03Bb
	EC	0	0,43 ± 0,11	0,50 ± 0,10	0,49 ± 0,11B	0,37 ± 0,06B
		3	0,54 ± 0,05b	0,54 ± 0,07b	0,76 ± 0,04Aa	0,55 ± 0,07Ab
		6	0,48 ± 0,01b	0,60 ± 0,04a	0,62 ± 0,07ABa	0,66 ± 0,02Aa
	BL	0	0,56 ± 0,13b	0,68 ± 0,10ab	0,92 ± 0,14AaA	0,68 ± 0,03ABab
		3	0,64 ± 0,09	0,69 ± 0,12	0,63 ± 0,02B	0,60 ± 0,06B
		6	0,69 ± 0,01	0,56 ± 0,17	0,73 ± 0,11AB	0,72 ± 0,05A
O/L ²	DC	0	1,32 ± 0,00Aa	1,14 ± 0,03Bc	1,29 ± 0,01Aab	1,25 ± 0,02Ab
		3	1,14 ± 0,09B	1,15 ± 0,02B	1,17 ± 0,01B	1,16 ± 0,05B
		6	1,26 ± 0,03ABa	1,26 ± 0,00Aa	1,29 ± 0,01Aa	1,13 ± 0,02Bb
	EC	0	1,21 ± 0,00C	1,19 ± 0,02B	1,20 ± 0,03B	1,18 ± 0,01C
		3	1,34 ± 0,00Aa	1,31 ± 0,02Aab	1,26 ± 0,06ABb	1,36 ± 0,02Aa
		6	1,32 ± 0,01B	1,31 ± 0,00A	1,33 ± 0,01A	1,33 ± 0,01B
	BL	0	1,19 ± 0,01Bb	1,17 ± 0,04Bb	1,41 ± 0,07Aa	1,17 ± 0,02Bb
		3	1,45 ± 0,04Aa	1,48 ± 0,01Aa	1,41 ± 0,09Aa	1,47 ± 0,00Aa
		6	1,40 ± 0,03Ab	1,43 ± 0,01Aab	1,44 ± 0,01Aa	1,45 ± 0,01Aa
ST	DC	0	16,64 ± 0,36A	16,25 ± 0,69A	16,19 ± 0,43A	15,01 ± 0,90B
		3	16,81 ± 0,08Aab	16,66 ± 0,32Ab	16,18 ± 0,07Bc	17,19 ± 0,12Aa
		6	15,25 ± 0,28Bc	15,08 ± 0,06Bc	17,08 ± 0,29Aa	15,93 ± 0,09ABb
	EC	0	16,52 ± 0,12	16,12 ± 0,49	15,85 ± 0,21	16,78 ± 0,55
		3	16,54 ± 0,36	15,95 ± 0,52	15,83 ± 0,75	17,03 ± 0,56
		6	16,65 ± 0,90	16,57 ± 0,25	16,35 ± 0,29	16,25 ± 0,37
	BL	0	16,12 ± 0,32b	17,15 ± 0,85ab	18,69 ± 1,50a	16,83 ± 0,06ABab
		3	15,96 ± 0,34b	16,69 ± 0,01ab	16,52 ± 0,49ab	17,26 ± 0,42Aa
		6	15,80 ± 0,30	16,13 ± 0,23	16,73 ± 0,50	16,47 ± 0,34B
PI	DC	0	35,40 ± 0,09d	38,55 ± 0,21Ba	35,93 ± 0,28Bc	37,00 ± 0,15Bb
		3	38,02 ± 2,20	38,16 ± 0,27A	38,01 ± 0,21A	38,09 ± 0,80AB
		6	36,76 ± 0,43b	36,84 ± 0,12Ab	35,67 ± 0,02Bc	38,95 ± 0,40Aa
	EC	0	37,10 ± 0,32A	37,74 ± 0,53A	37,70 ± 0,57A	37,66 ± 0,44A
		3	35,06 ± 0,15Bab	35,84 ± 0,53Bab	36,60 ± 1,27ABa	34,62 ± 0,39Bb
		6	35,59 ± 0,46B	35,48 ± 0,11B	35,30 ± 0,21B	35,37 ± 0,01B
	BL	0	37,63 ± 0,22Aa	37,35 ± 0,74Aa	32,81 ± 1,87b	37,53 ± 0,32Aa
		3	33,66 ± 0,78B	32,98 ± 0,14B	34,53 ± 1,92	33,02 ± 0,10C
		6	34,46 ± 0,53Ba	33,98 ± 0,05Bab	33,44 ± 0,36b	33,53 ± 0,01Bb
MI	DC	0	47,96 ± 0,27a	45,20 ± 0,90Bb	47,88 ± 0,23Aa	47,99 ± 0,76Aa
		3	45,17 ± 2,12	45,18 ± 0,59B	45,80 ± 0,14C	44,72 ± 0,92B
		6	47,99 ± 0,71a	48,08 ± 0,06Aa	47,25 ± 0,32Ba	45,12 ± 0,31Bb
	EC	0	46,38 ± 0,20Ba	46,14 ± 0,04Ca	46,45 ± 0,35Ba	45,56 ± 0,11Bb
		3	48,40 ± 0,21Aa	48,22 ± 0,01Aab	47,57 ± 0,52Ab	48,35 ± 0,18Aa
		6	48,06 ± 0,15A	47,96 ± 0,14B	48,35 ± 0,08A	48,37 ± 0,36A
	BL	0	46,24 ± 0,10Bb	45,50 ± 0,11Cc	48,49 ± 0,37a	45,64 ± 0,26Bcb
		3	50,38 ± 0,44Aa	50,33 ± 0,13Aa	48,95 ± 0,87b	49,71 ± 0,32Aab
		6	49,74 ± 0,22A	49,89 ± 0,17B	49,87 ± 0,24	50,00 ± 0,33A

¹Média de três repetições ± desvio padrão; ²O/L = Oléico/Linoléico, ST = Saturados Totais, PI = Poliinsaturados, MI = Monoinsaturados; ³DC = Descascado, EC = Em Casca e BL = Blanqueado; ⁵Letras maiúsculas diferentes na vertical indicam diferença devido ao armazenamento (p<0,05);

A Tabela 4.4 apresenta os resultados para a análise de correlação entre a irradiação e o perfil de ácidos graxos. Embora diferenças estatísticas tenham sido observadas devido à irradiação (Tabela 4.3), de forma geral não houve correlação entre a irradiação e aumento ou redução da porcentagem relativa de cada ácido graxo.

Tabela 4.4 – Correlação de Pearson entre a irradiação e o perfil de ácidos graxos

Ácido Graxo	Tempo zero	Mês três	Mês seis	Tempo zero	Mês três	Mês seis	Tempo zero	Mês três	Mês seis
	Descascado			Em casca			Blancheado		
C16:0	-0,77** ¹	0,79**	0,61*	-0,02ns	0,03ns	-0,39ns	0,07ns	0,84**	0,37ns
C18:0	0,21ns	0,51ns	0,58ns	0,56ns	0,33ns	0,56ns	0,24ns	-0,52ns	0,49ns
C18:1	-0,09ns	0,44ns	-0,73**	-0,30ns	-0,27ns	0,21ns	-0,05ns	-0,46ns	0,33ns
C18:2	0,34ns	0,02ns	0,42ns	0,46ns	0,03ns	-0,40ns	-0,29ns	-0,05ns	-0,82**
C20:0	0,67*	-0,48ns	-0,82**	-0,06ns	0,13ns	-0,39ns	0,22ns	-0,64*	0,10ns
C22:0	0,63*	-0,73**	-0,81**	-0,08ns	0,20ns	-0,45ns	0,25ns	-0,60*	0,04ns
C22:1	0,81**	-0,57ns	-0,80**	-0,14ns	0,16ns	0,79**	0,29ns	-0,53ns	0,12ns
C24:0	0,75**	-0,92**	-0,81**	-0,43ns	0,30ns	0,87**	0,48ns	-0,22ns	0,17ns
O/L	-0,26ns	0,15ns	-0,57ns	-0,49ns	-0,10ns	0,47ns	0,21ns	-0,06ns	0,80**
ST	-0,65*	0,10ns	0,55ns	0,02ns	0,12ns	-0,33ns	0,42ns	0,77ns	0,66*
PI	0,34ns	0,02ns	0,42ns	0,46ns	0,03ns	-0,40ns	-0,29ns	-0,05ns	-0,82**
MI	0,09ns	-0,05ns	-0,76**	-0,58ns	-0,27ns	0,54ns	0,11ns	-0,53ns	0,39ns

¹ns = não significante e *, ** = significante (p<0,05) ou (p<0,01), respectivamente.

O amendoim armazenado apresentou diferença significativa (p<0,05) no perfil de ácidos graxos, diferentemente do observado por Golge e Ova (2008), cujo pinhão irradiado com doses de até 5,0 kGy e armazenado durante três meses não sofreu alteração significativa nos ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

Em relação ao armazenamento verifica-se que houve diminuição nos ácidos graxos saturados do amendoim descascado e não houve diferenças significativas para o amendoim em casca e blanchado. Houve redução dos ácidos graxos poliinsaturados nas amostras em casca e blanchadas. O amendoim descascado apresentou resultados controversos em comparação ao amendoim em casca e blanchado. A diminuição nos ácidos graxos poliinsaturados pode estar relacionada à oxidação destes. Segundo O'Keefe, Wiley e Knauff (1993) a taxa de oxidação de ácidos graxos é, aproximadamente, 1:10:100:200 para os ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico, respectivamente.

4.3.3 Tocoferol

A Figura 4.1 mostra o cromatograma da mistura comercial de α , β , γ e δ -tocoferóis, na concentração de $20,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada isômero.

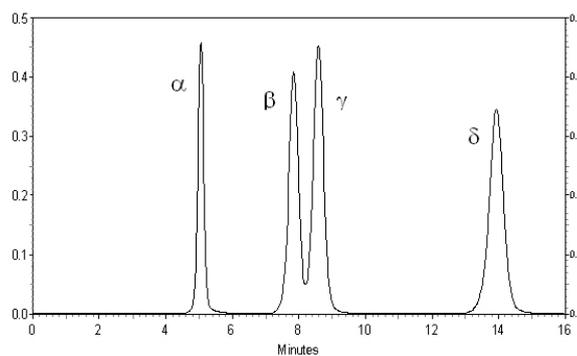


Figura 4.1 – Cromatograma ilustrativo para quantificação de padrões de tocoferol.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os cromatogramas da quantificação de tocoferóis para amostras descascadas controle e submetidas a $10,0 \text{ kGy}$, respectivamente.

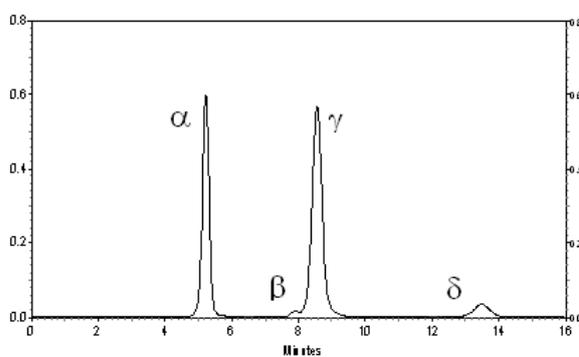


Figura 4.2 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis em amendoim descascado controle tempo zero.

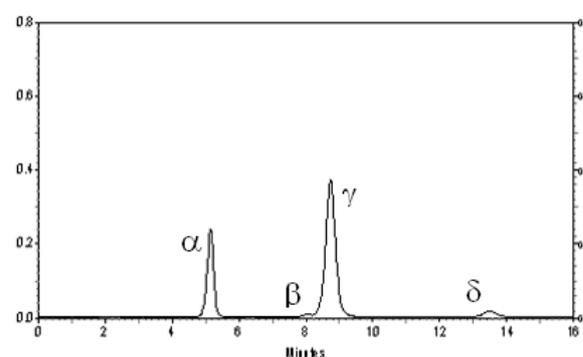


Figura 4.3 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis em amendoim descascado submetido a $10,0 \text{ kGy}$ tempo zero.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram os cromatogramas da quantificação de tocoferóis para amostras em casca controle e submetidas a 10,0 kGy, respectivamente.

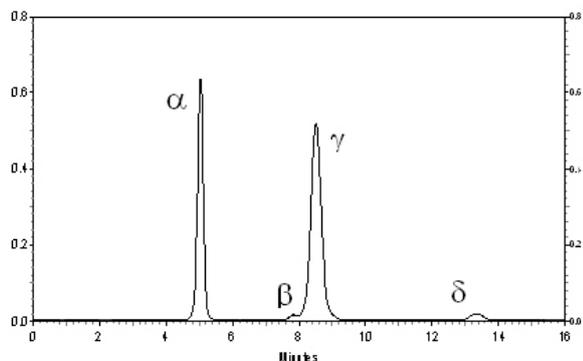


Figura 4.4 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis para amendoim em casca controle tempo zero.

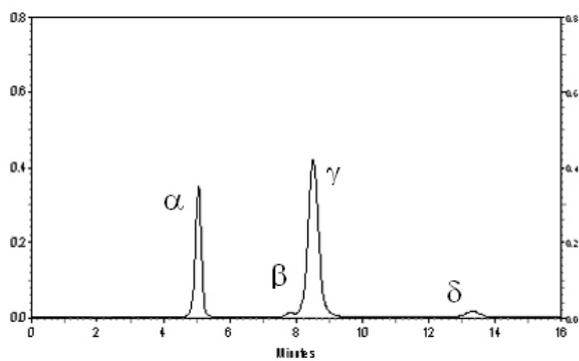


Figura 4.5 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis para amendoim em casca submetido a 10,0 kGy tempo zero.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os cromatogramas da quantificação de tocoferóis para amostras em casca controle e submetidas a 10,0 kGy, respectivamente.

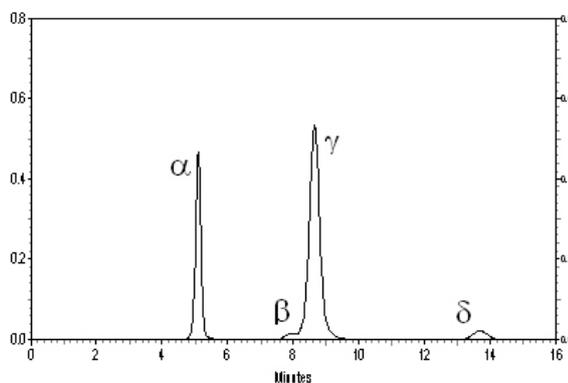


Figura 4.6 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis para amendoim blanchado controle tempo zero.

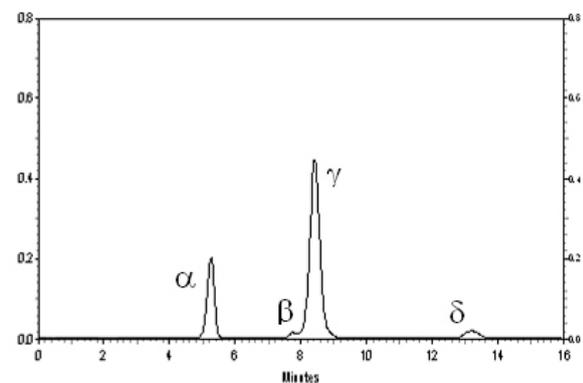


Figura 4.7 - Cromatograma para quantificação de tocoferóis para amendoim blanchado submetido a 10,0 kGy tempo zero.

Os cromatogramas são exibidos para ilustrar o comportamento do tocoferol dos grãos de amendoim controle e irradiado na maior dose utilizada (10,0 kGy), podendo ser notada visualmente a influência da irradiação e do tipo de amostra.

Segundo Aragão, Veloso e Andrade (2009) a linearidade do método pode ser determinada a partir da relação matemática entre o sinal medido e a concentração ou massa da espécie de interesse, geralmente obtida por uma

equação de reta $y = ax + b$, chamada de curva analítica. Os coeficientes a e b da curva analítica podem ser estimados a partir de um conjunto de medições experimentais usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além destes, calcula-se o coeficiente de correlação R ou o coeficiente de determinação R^2 , que são parâmetros que permitem uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximos de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

No presente estudo os resultados da linearidade podem ser visualizados na Tabela 4.5, através das curvas analíticas do método com os respectivos coeficientes de determinação, na faixa de concentração 5,00 a 25,00 mg.mL⁻¹ para o α e γ -tocoferol; 0,50 a 2,50 mg.mL⁻¹ para o δ -tocoferol e 0,20 a 1,00 mg.mL⁻¹ para o rac- β -tocoferol (n = 5 pontos).

Tabela 4.5 - Curvas analíticas¹ para determinação de tocoferóis por CLAE

Tocoferol	Curva analítica	R ²
α -tocoferol	$y = 449850x - 165748$	0,9944
β -tocoferol	$y = 507377x + 692,2$	0,9996
γ -tocoferol	$y = 501137x - 132658$	0,9954
δ -tocoferol	$y = 635080x - 33145$	0,9984

¹y = área de pico; x = concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$); R² = coeficiente de determinação.

Verifica-se que para o parâmetro linearidade foi possível quantificar de forma segura os analitos, uma vez que os valores de R² ficaram todos muito próximos de 1,0.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) podem ser visualizados na Tabela 4.6. Métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um desvio padrão relativo de 1 a 2% (RIBANI et al., 2004). Este desvio foi considerado para as injeções na curva padrão que foram realizadas com menores concentrações, uma vez que o amendoim apresenta grande quantidade de tocoferóis. Estas injeções com concentrações diminutas demonstraram que os padrões de tocoferol puderam ser detectados e quantificados em concentrações maiores que os valores calculados, demonstrando a importância da confirmação dos limites de detecção e de quantificação calculados.

Tabela 4.6 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) na determinação de tocoferóis por CLAE

Tocoferol	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
	Calculado		Observado	
α -tocoferol	0,0115	0,0350	0,0792	0,3960
β -tocoferol	0,0000683	0,000207	0,0438	0,0876
γ -tocoferol	0,00809	0,0245	0,0509	0,1018
δ -tocoferol	0,00016	0,000483	0,0472	0,0945

A Tabela 4.7 apresenta as concentrações de tocoferóis nas amostras de amendoim. As concentrações iniciais de tocoferóis foram $\gamma > \alpha > \delta > \beta$ -tocoferol. A presença de antioxidantes naturais como o tocoferol (ARRANZ et al., 2008; DAVIS et al., 2010; JENSEN et al., 2005; JONNALA; DUNFORD; DASCHIELL et al., 2006; KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006; SHIN et al., 2009) tem sido amplamente estudada em amendoim, pois o tocoferol é um dos responsáveis pela atividade antioxidante da fração lipídica do amendoim, sendo a presença de outros compostos antioxidantes negligenciável (ARRANZ et al., 2008). Segundo Ha; Pokorný e Sakurai (2007), pequenas quantidades de tocoferol estão concentradas em extratos da película de amendoim.

Jonnala, Dunford e Dashiell (2006) relataram valores que variaram entre 14,59 e 16,12; 0,70 e 1,03; 6,90 e 10,62 e, finalmente entre, 4,61 e 4,99, para α , β , γ e δ -tocoferóis, respectivamente. Estes resultados estão próximos aos resultados aqui apresentados (Tabela 4.7). Segundo Shin et al. (2009) amostras de amendoim tipo Runner normal, médio e alto oléico, das safras 2005 e 2006 ($n = 151$), apresentaram, de forma geral, α e γ -tocoferóis predominantes, representando cerca de 95% da vitamina E presente nas amostras. O presente estudo está de acordo com os autores citados, pois apresentou 95,63; 96,44 e 95,33% na soma entre α e γ -tocoferóis, considerando os controles do amendoim em casca, descascado e blanchados, respectivamente (Tabela 4.7).

No presente estudo a irradiação ocasionou a perda de tocoferóis em todas as amostras de amendoim. Segundo Kilcast (1994) a vitamina E é a vitamina lipossolúvel mais sensível ao processo de irradiação. Bhatti et al. (2010) relataram a perda de tocoferóis em óleo de amendoim extraído de amendoim irradiado.

Tabela 4.7 – Quantificação de tocoferol¹ no óleo bruto de amendoim (mg.100 g⁻¹)

		T ²	0,0 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	10,0 kGy
α -t ³	DC ⁴	0	19,59 ± 0,33A ⁵ a ⁶	7,61 ± 0,31Ab	6,13 ± 0,15Ac	7,82 ± 0,13Ab
		3	18,23 ± 0,71Ba	5,86 ± 0,60Bb	5,13 ± 0,53Bb	6,39 ± 0,98ABb
		6	18,14 ± 0,46Ba	6,93 ± 0,53ABb	6,39 ± 0,11Ab	5,92 ± 0,39Bb
	EC	0	19,13 ± 0,64Aa	10,70 ± 0,48b	10,50 ± 0,34b	10,83 ± 0,10b
		3	17,81 ± 0,87ABa	9,61 ± 0,44b	10,34 ± 0,17b	10,65 ± 0,46b
		6	16,05 ± 1,25Ba	9,15 ± 0,93b	9,78 ± 0,44b	10,22 ± 0,63b
	BL	0	11,75 ± 1,46a	7,52 ± 0,19b	7,43 ± 0,11b	7,03 ± 0,44b
		3	11,88 ± 0,97a	7,18 ± 0,41b	6,83 ± 0,14b	6,88 ± 0,49b
		6	12,02 ± 0,11a	6,29 ± 0,76b	6,59 ± 0,55b	7,77 ± 0,62b
β -t	DC	0	0,55 ± 0,01Aa	0,49 ± 0,01Ab	0,36 ± 0,00d	0,39 ± 0,01Ac
		3	0,54 ± 0,03ABa	0,45 ± 0,01ABb	0,36 ± 0,03c	0,37 ± 0,01ABc
		6	0,50 ± 0,00Ba	0,44 ± 0,02Bb	0,37 ± 0,01c	0,34 ± 0,02Bc
	EC	0	0,55 ± 0,03Aa	0,52 ± 0,02Aa	0,44 ± 0,01b	0,46 ± 0,01Ab
		3	0,54 ± 0,03Aa	0,47 ± 0,01Bb	0,45 ± 0,03b	0,47 ± 0,02ABb
		6	0,47 ± 0,02B	0,47 ± 0,00B	0,44 ± 0,00	0,44 ± 0,03B
	BL	0	0,56 ± 0,01a	0,54 ± 0,02Aab	0,52 ± 0,01ab	0,50 ± 0,03b
		3	0,57 ± 0,03a	0,50 ± 0,00ABb	0,50 ± 0,02b	0,49 ± 0,03b
		6	0,57 ± 0,02a	0,47 ± 0,03Bb	0,47 ± 0,01b	0,51 ± 0,01b
γ -t	DC	0	24,21 ± 0,20Aa	18,51 ± 0,48Ab	13,06 ± 0,33Bd	15,56 ± 0,30Ac
		3	23,44 ± 0,85ABa	17,93 ± 0,04ABb	12,13 ± 0,24Cd	14,27 ± 0,17Bc
		6	22,66 ± 0,45Ba	17,47 ± 0,33Bb	14,50 ± 0,25Ac	12,53 ± 0,54Cd
	EC	0	24,45 ± 0,78Aa	21,03 ± 1,08Ab	18,63 ± 0,78c	19,32 ± 0,09bc
		3	24,06 ± 1,19ABa	18,99 ± 0,22ABb	18,98 ± 0,78b	19,47 ± 0,64b
		6	21,44 ± 1,41Ba	17,36 ± 1,03Bb	17,41 ± 0,89b	18,78 ± 0,29b
	BL	0	23,74 ± 1,26a	20,92 ± 0,29Ab	19,85 ± 0,42b	18,88 ± 1,16b
		3	23,06 ± 1,47a	19,92 ± 1,02ABb	19,71 ± 0,51b	17,89 ± 0,61b
		6	22,85 ± 0,26a	18,64 ± 1,05Bb	19,14 ± 1,11b	19,47 ± 0,11b
δ -t	DC	0	1,44 ± 0,01Aa	1,00 ± 0,03Ab	0,86 ± 0,02Ac	0,92 ± 0,04Abc
		3	0,96 ± 0,03Ba	0,93 ± 0,01Ba	0,71 ± 0,02Bc	0,79 ± 0,04Bb
		6	0,87 ± 0,02Ca	0,83 ± 0,01Ca	0,82 ± 0,02Aa	0,73 ± 0,04Bb
	EC	0	1,07 ± 0,03Aa	0,99 ± 0,05ab	0,92 ± 0,05b	0,93 ± 0,01b
		3	0,98 ± 0,05A	0,88 ± 0,03	0,94 ± 0,01	0,91 ± 0,04
		6	0,85 ± 0,06B	0,84 ± 0,08	0,86 ± 0,08	0,80 ± 0,15
	BL	0	1,19 ± 0,04	1,16 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,16 ± 0,02
		3	1,13 ± 0,09	1,13 ± 0,06	1,14 ± 0,04	1,09 ± 0,06
		6	1,14 ± 0,08	1,02 ± 0,10	1,12 ± 0,02	1,13 ± 0,03
t-t	DC	0	45,80 ± 0,52Aa	27,61 ± 0,78Ab	20,42 ± 0,46Bd	24,69 ± 0,43Ac
		3	43,17 ± 1,61ABa	25,17 ± 0,62Bb	18,33 ± 0,59Cd	21,83 ± 1,06Bc
		6	42,16 ± 0,93Ba	25,67 ± 0,72Bb	22,08 ± 0,34Ac	19,52 ± 0,95Cd
	EC	0	45,19 ± 1,45Aa	33,23 ± 1,59Ab	30,49 ± 1,18b	31,53 ± 0,17b
		3	43,39 ± 2,13ABa	29,95 ± 0,54ABb	30,71 ± 0,69b	31,50 ± 1,16b
		6	38,80 ± 2,62Ba	27,82 ± 1,77Bb	28,50 ± 1,21b	30,23 ± 0,66b
	BL	0	37,23 ± 2,71a	30,14 ± 0,49Ab	28,94 ± 0,54b	27,57 ± 1,62b
		3	36,65 ± 2,42a	28,73 ± 1,49ABb	28,18 ± 0,71b	26,35 ± 1,07b
		6	36,58 ± 0,31a	26,41 ± 1,76Bb	27,32 ± 1,54b	28,87 ± 0,50b

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²T = Tempo em meses; ³ α -t = alfa tocoferol, β -t = beta tocoferol, γ -t = gama tocoferol, δ -t = delta tocoferol e t-t = tocoferóis totais; ⁴DC = Descascado, EC = Em Casca e BL = Blanqueado; ⁵Letras maiúsculas diferentes na vertical indicam diferença devido ao armazenamento (p<0,05); ⁶Letras minúsculas diferentes na horizontal indicam diferença dose dependente (p<0,05).

Segundo Lalas et al. (2007) azeite de oliva, óleo de soja e de girassol irradiados com doses de até 3,0 kGy, apresentaram queda na concentração de tocoferóis, sendo que o óleo de soja sem adição de δ -tocoferol apresentou queda de até 92,6% na concentração em α -tocoferol. No presente estudo o α -tocoferol foi o mais afetado pela irradiação, tendo o seu conteúdo diminuído, logo após a irradiação, em 63,31; 44,20 e 37,63% para o amendoim descascado, em casca e blanchado, respectivamente, considerando a média dos irradiados.

Em relação aos tocoferóis totais das amostras irradiadas o amendoim blanchado perdeu menos tocoferóis, sendo seguido pelo em casca e o descascado. O amendoim blanchado é submetido ao aquecimento para retirada de sua película. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Davis et al. (2010) que afirmam que a perda de α -tocoferol foi menor em amostras de amendoim torradas em maior intensidade, quando comparadas às torradas em menor intensidade. Os autores afirmam ainda que a concentração de vitamina E em amendoim torrado é o resultado da combinação entre a sua degradação pelo aquecimento e sua indireta estabilização via formação de produtos da reação de Maillard.

Vale ressaltar que a amostra inicial de amendoim blanchado apresentou 18,18% menos tocoferóis totais em comparação a média entre o amendoim descascado e em casca, considerando as amostras controle.

No armazenamento de amendoim não irradiado houve diminuição moderada na quantidade de tocoferóis das amostras descascadas e em casca. Enquanto que para o amendoim blanchado não houve diferença significativa, demonstrando maior estabilidade do amendoim blanchado em relação à perda de tocoferóis, a qual já ocorreu no momento de realização do processo de blanchamento. A maior estabilidade do tocoferol presente no amendoim blanchado também foi constatada em relação à irradiação. Para as amostras irradiadas pode se afirmar que, de modo geral, o armazenamento afetou de forma moderada os tocoferóis da amostra. Lavedrine et al. (1997) relataram o decréscimo de 29%, 28% e 30% para α , γ e δ -tocoferol aos três meses de armazenamento de nozes sob 4 °C. Quedas de 24% e 20% nos tocoferóis totais foram relatadas por Chun, Lee e Eitenmiller (2005) em amendoim armazenado sob 21 °C sob ar atmosférico e vácuo, respectivamente.

Com exceção para o δ -tocoferol o presente estudo demonstra correlação negativa ($p < 0,01$) entre as doses de irradiação e a concentração de tocoferóis (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Correlação de Pearson entre as doses de irradiação (kGy) e a concentração de tocoferol

		Tempo zero	Três meses	Seis meses
α -t ²	DC	-0,87** ¹	-0,85**	-0,91**
	EC	-0,87**	-0,81**	-0,78**
	BL	-0,87**	-0,88**	-0,73**
β -t	DC	-0,91**	-0,93**	-0,97**
	EC	-0,85**	-0,73**	-0,62*
	BL	-0,82**	-0,79**	-0,62*
γ -t	DC	-0,90**	-0,91**	-0,99**
	EC	-0,90**	-0,80**	-0,80**
	BL	-0,92**	-0,90**	-0,73**
δ -t	DC	-0,91**	-0,76**	-0,86**
	EC	-0,84**	-0,47ns	-0,14ns
	BL	-0,53ns	-0,21ns	-0,01ns
t-t	DC	-0,90**	-0,91**	-0,97**
	EC	-0,90**	-0,81**	-0,73**
	BL	-0,91**	-0,91**	-0,73**

¹ns = não significante e *, ** = significante ($p < 0,05$) ou ($p < 0,01$), respectivamente; ² α -t = alfa tocoferol, β -t = beta tocoferol, γ -t = gama tocoferol, δ -t = delta tocoferol e t-t = tocoferóis totais.

O α -tocoferol foi o mais sensível ao processo de irradiação. Entre os tipos de amendoim as amostras blancheadas apresentaram menor queda percentual nos tocoferóis. Em relação ao período de armazenamento foi observado decréscimo moderado na concentração de tocoferóis. A literatura (CAMMERER; KROH, 2009; DAVIS et al., 2010) sugere que a menor diminuição na concentração de tocoferóis verificada no amendoim blanchado pode estar relacionada à formação de produtos da reação de Maillard durante o processo de aquecimento para a retirada da película, entretanto, estudos específicos devem ser realizados para confirmar tal hipótese. No presente estudo amostras em casca e blancheadas, mais estáveis à irradiação em relação à perda de tocoferóis, tiveram diminuição na correlação negativa entre a irradiação e os tocoferóis ao longo do tempo, enquanto a amostra descascada, mais sensível, apresentou aumento na correlação negativa entre a irradiação e os tocoferóis. A amostra descascada apresentou o valor de $R = -0,97$ aos seis meses de armazenamento, valor muito próximo de $R = -1,00$, que representa uma correlação perfeita.

4.3.4 Estabilidade oxidativa em Rancimat

A irradiação diminuiu o período de indução ($p < 0,05$) do óleo bruto extraído do amendoim irradiado (Tabela 4.9), evidenciando sua influência negativa para a estabilidade oxidativa do amendoim. Segundo Arranz et al. (2008) o óleo de amendoim apresentou período de indução de 14,6 horas. A maior estabilidade encontrada pelos autores citados pode estar relacionada à menor temperatura aplicada ao óleo, 100 °C, que difere do presente estudo que aplicou aquecimento de 110 °C ao óleo de amendoim. Óleo extraído de cumim irradiado (ARICI; COLAK; GECGEL, 2007) apresentou redução de 7,72 (controle) para 5,43; 3,60; 1,92 e 0,62 horas nas doses de 2,5; 6,0; 8,0 e 10,0 kGy, respectivamente.

Tabela 4.9 – Período de indução (h) do óleo bruto de amendoim

Amendoim	Dose (kGy)	Período de indução ¹ (h)		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
DC	0,0	10,29 ± 0,06A ² a ³	9,66 ± 0,11Ba	9,80 ± 0,11Ba
	5,0	8,59 ± 0,25ABb	8,46 ± 0,04Bb	8,80 ± 0,04Ab
	7,5	8,26 ± 0,02Ac	7,89 ± 0,07Bc	8,24 ± 0,09Ac
	10,0	8,25 ± 0,03Ac	8,30 ± 0,04Ab	7,47 ± 0,04Bd
EC	0,0	10,25 ± 0,02Aa	9,12 ± 0,05Ba	10,37 ± 0,04Aa
	5,0	9,14 ± 0,03Bb	8,46 ± 0,11Cc	9,82 ± 0,05Ab
	7,5	9,11 ± 0,08Bb	8,91 ± 0,11Bab	9,49 ± 0,01Ac
	10,0	8,68 ± 0,08Bc	8,74 ± 0,05ABbc	8,96 ± 0,07Ad
BL	0,0	10,74 ± 0,06Ba	10,92 ± 0,13ABa	11,12 ± 0,02Aa
	5,0	9,92 ± 0,03Bb	10,14 ± 0,02Ab	10,20 ± 0,03Ab
	7,5	9,58 ± 0,10Bc	9,63 ± 0,11Bc	9,90 ± 0,03Ac
	10,0	9,46 ± 0,12Bc	9,74 ± 0,01Ac	9,62 ± 0,03ABd

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento ($p < 0,05$);

³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$).

Os resultados em relação ao armazenamento não permitem relacionar o tempo com maior ou menor período de indução do óleo extraído. Além disso, ao contrário do que era esperado o processo de blanchamento não diminuiu o tempo de indução do óleo. Estes resultados concordam com Sanders et al. (1999) que afirmam que, ao contrário da percepção da indústria, a qualidade do óleo de amendoim, avaliado pelo índice de estabilidade oxidativa do óleo aquecido a 110 °C e pelo índice de peróxido, não diminuiu devido ao processo de blanchamento.

Cammerer e Kroh (2009) afirmam que com o aumento da temperatura e tempo de torra houve melhora na estabilidade oxidativa e na vida útil do amendoim. Segundo os autores a estabilidade oxidativa apresentou correlação positiva com a formação de produtos intermediários da reação de Maillard que apresentam propriedades antioxidantes.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados para a análise de correlação entre a irradiação e o período de indução e entre os tocoferóis totais e o período de indução.

Tabela 4.10 – Correlação de Pearson entre a irradiação e o período de indução e entre os tocoferóis totais e o período de indução

Variáveis	Amendoim	Tempo zero	Mês três	Mês seis
I ¹ e PI	Descascado	-0,93** ²	-0,87**	-0,99**
	Em casca	-0,95**	-0,43ns	-0,98**
	Blancheado	-0,97**	-0,93**	-0,99**
TT e PI	Descascado	0,97**	0,98**	0,93**
	Em casca	0,93**	0,72**	0,64*
	Blancheado	0,92**	0,86**	0,81**

¹I = Irradiação, PI = Período de Indução e TT = Tocoferóis Totais como a soma de α , β , γ e δ tocoferóis em mg.100 g⁻¹ de óleo; ²ns = não significante e *, ** = significante ($p < 0,05$) ou ($p < 0,01$), respectivamente.

Foi observada correlação negativa entre as doses de irradiação e o período de indução do óleo bruto de amendoim. Embora não significativa para o amendoim em casca no mês três a amostra ainda mantém tendência inversamente proporcional entre a irradiação e o período de indução. Além disso, foi observada correlação positiva entre os tocoferóis totais e o período de indução do óleo. Lee et al. (1999) relataram que a oxidação dos óleos de soja, algodão, milho e do ácido linoléico foi elevada pela irradiação em doses de até 5,0 kGy, segundo os autores a presença de antioxidantes como o palmitato de ascorbila e α -tocoferol foram capazes de reduzir a velocidade da oxidação ocasionada pela irradiação.

4.3.5 Absortividade no UV

As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, os compostos primários em 232 nm e secundários da oxidação em 270 nm. Tanto os compostos primários como os secundários tiveram suas concentrações aumentadas pelas

doses de irradiação aplicadas ($p < 0,05$). Observa-se, para todos os tipos de amendoim, que o acréscimo na dose acarretou maiores concentrações de compostos gerados pela oxidação da fração lipídica.

Tabela 4.11 – Compostos primários da oxidação (E_{232nm})

Amendoim	Dose (kGy)	E_{232nm}^1		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
Descascado	0,0	1,016 ± 0,028B ² d ³	1,443 ± 0,053Ac	1,062 ± 0,010Bd
	5,0	1,594 ± 0,092Ac	1,701 ± 0,072Ab	1,191 ± 0,012Bc
	7,5	1,955 ± 0,079Ab	1,880 ± 0,078Ab	1,349 ± 0,019Bb
	10,0	2,287 ± 0,027Ba	2,581 ± 0,157Aa	1,392 ± 0,010Ca
Em casca	0,0	1,502 ± 0,004Ad	1,430 ± 0,002Bbc	1,185 ± 0,027Cd
	5,0	1,650 ± 0,067Ac	1,321 ± 0,020Bb	1,289 ± 0,004Bc
	7,5	1,872 ± 0,043Ab	1,461 ± 0,033Bb	1,398 ± 0,011Bb
	10,0	2,173 ± 0,019Aa	1,610 ± 1,610Ba	1,443 ± 0,008Ca
Blancheado	0,0	3,622 ± 0,001Ac	3,643 ± 0,080Ab	3,032 ± 0,102Ba
	5,0	3,508 ± 0,004Bc	3,815 ± 0,053Ab	2,758 ± 0,005Cbc
	7,5	3,946 ± 0,126Bb	4,403 ± 0,033Aa	2,716 ± 0,001Cc
	10,0	4,513 ± 0,008Aa	4,408 ± 0,178Aa	2,852 ± 0,003Bb

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento ($p < 0,05$); ³Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$).

Bhatti et al. (2010) relataram que a irradiação causou maior acréscimo relativo dos compostos secundários, quando comparados ao acréscimo de compostos primários. Os autores relataram dienos que variaram de 1,51 a 2,69 (cv. Golden) e de 1,71 a 3,25 (cv. Bari) para o controle e amostras submetidas a 8,0 kGy, respectivamente. Para trienos a variação foi de 0,11 a 0,51 (cv. Golden) e de 0,12 a 0,63 (cv. Bari). O mesmo comportamento foi notado nas amostras do presente estudo, no tempo zero. Quando se compara a dose de 10,0 kGy com o controle houve aumento em 125,1% (descascado); 44,7% (em casca) e 24,6% (blancheado) para os compostos primários, enquanto que para os secundários houve aumento em 716,7% (descascado); 147,9% (em casca) e 223,8% (blancheado). Compostos secundários voláteis como aldeídos, cetonas e álcoois tiveram aumento em suas concentrações após a irradiação de amendoim, pistache (MEXIS; KONTOMINAS, 2009a) e castanha de caju (MEXIS; KONTOMINAS, 2009b), em doses de até 7,0 kGy, indicando aumento da oxidação lipídica. Aos três e seis meses de armazenamento houve aumento na concentração de dienos e compostos secundários da oxidação ($p < 0,05$), quando comparado ao tempo zero.

Anwar, Chatha e Hussain (2007) relataram que o armazenamento de óleo de soja durante seis meses, sob temperatura ambiente, aumentou a presença de dienos de 0,08 para 23,97 e de trienos de 0,04 para 13,81. A exposição à luz durante o dia acarretou aumento significativo em relação aos valores citados.

Tabela 4.12 – Compostos secundários da oxidação (E_{270nm})

Amendoim	Dose (kGy)	E_{270nm}^1		
		Tempo zero	Três meses	Seis meses
Descascado	0,0	0,024 ± 0,001C ² c ³	0,448 ± 0,025Ab	0,095 ± 0,040Bb
	5,0	0,102 ± 0,003Cb	0,561 ± 0,014Ab	0,168 ± 0,030Bab
	7,5	0,186 ± 0,001Ba	0,573 ± 0,044Ab	0,231 ± 0,009Aa
	10,0	0,196 ± 0,007Ba	0,884 ± 0,085Aa	0,235 ± 0,029Ba
Em casca	0,0	0,048 ± 0,001Bd	0,149 ± 0,018Ab	0,055 ± 0,018Bc
	5,0	0,087 ± 0,007Bc	0,140 ± 0,008Ab	0,142 ± 0,016Ab
	7,5	0,105 ± 0,005Cb	0,224 ± 0,017Aa	0,194 ± 0,007Ba
	10,0	0,119 ± 0,006Ca	0,252 ± 0,012Aa	0,174 ± 0,015Bab
Blancheado	0,0	0,130 ± 0,001Bd	0,536 ± 0,021Aa	0,184 ± 0,038Bc
	5,0	0,182 ± 0,003Cc	0,591 ± 0,047Aa	0,291 ± 0,011Bb
	7,5	0,208 ± 0,006Cb	0,631 ± 0,034Aa	0,335 ± 0,021Bab
	10,0	0,421 ± 0,008Ba	0,650 ± 0,078Aa	0,364 ± 0,025Ba

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão; ²Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$); ³Letras maiúsculas diferentes na horizontal indicam diferença devido ao armazenamento ($p < 0,05$).

Segundo Cammerer e Kroh (2009) a vida útil e a qualidade sensorial do amendoim decrescem com o tempo de armazenamento, devido a reações oxidativas na sua fração lipídica. Jensen et al. (2005) afirmam que, de forma geral, a concentração de radicais livres e hexanal aumentaram com o armazenamento de amendoim, sendo a exposição à luz atribuída à maior variação em relação à formação de radicais livres, enquanto que a formação de hexanal foi mais afetada pela disponibilidade de oxigênio.

Houve oscilação na quantidade de produtos secundários da oxidação durante o armazenamento. O mesmo comportamento ocorreu com amendoim cv. Tegua (NEPOTE et al., 2006). Por serem componentes voláteis os compostos secundários podem ter sido perdidos ao longo do armazenamento, principalmente devido à permeabilidade da embalagem utilizada, o que explicaria a redução da absorvidade em 270 nm após 6 meses de armazenamento.

A Tabela 4.13 apresenta os resultados para a análise de correlação entre a irradiação e os dienos conjugados e entre a irradiação e os compostos voláteis. De forma geral houve correlação positiva entre as doses de irradiação e os dienos e

entre a irradiação e os produtos secundários da oxidação. Segundo Mexis et al. (2009) aldeídos como o acetaldeído, hexanal, nonanal e decanal, assim como cetonas como 2-butanona e 2-propanona se formaram em amêndoas devido à oxidação causada pela irradiação com doses de até 7,0 kGy.

Tabela 4.13 – Correlação de Pearson entre a irradiação e os compostos primários (E_{232nm}) e secundários (E_{270nm}) da oxidação

Variáveis	Amendoim	Tempo zero	Mês três	Mês seis
I^1 e E_{232nm}	Descascado	0,99**	0,89**	0,98**
	Em casca	0,94**	0,57ns	0,98**
	Blancheado	0,79**	0,89**	0,63*
I e E_{270nm}	Descascado	0,98**	0,84**	0,90**
	Em casca	0,99**	0,82**	0,90**
	Blancheado	0,84**	0,73**	0,95**

¹ I = Irradiação, E_{232nm} = Absorbância específica em 232 nm e E_{270nm} = Absorbância específica em 270 nm; ²ns = não significante e *, ** = significante ($p < 0,05$) ou ($p < 0,01$), respectivamente.

No presente estudo tanto a irradiação quanto o armazenamento influenciaram no aumento de compostos primários e secundários da oxidação nas amostras de amendoim. Embora a amostra em casca tenha demonstrado correlação não significativa no mês três a tendência diretamente proporcional à irradiação se manteve. Além do mais a formação e degradação de compostos primários tem caráter dinâmico, podendo ter influenciado nas análises deste período.

4.4 Conclusões

Não houve correlação entre a irradiação e o perfil de ácidos graxos. Em relação ao armazenamento verifica-se que houve diminuição nos ácidos graxos saturados do amendoim descascado e não houve diferenças significativas para o amendoim em casca e blancheado. Houve redução dos ácidos graxos poliinsaturados nas amostras em casca e blancheadas. A diminuição nos ácidos graxos poliinsaturados pode ser relacionada à sua oxidação.

Com exceção para o δ -tocoferol, houve correlação negativa entre a irradiação e a concentração de tocoferóis. O α -tocoferol foi o mais sensível ao processo de irradiação. Em relação ao armazenamento foi observado decréscimo moderado na concentração de tocoferóis.

Foi observada correlação negativa entre as doses de irradiação e o período de indução do óleo bruto de amendoim. Além disso, foi observada correlação positiva entre os tocoferóis totais e o período de indução do óleo. O período de indução do óleo extraído não foi diretamente relacionado ao tempo de armazenamento.

De forma geral houve correlação positiva entre a irradiação e a absorvidade na faixa do ultravioleta durante o armazenamento. No presente estudo tanto a irradiação quanto o armazenamento influenciaram no aumento de compostos primários e secundários da oxidação.

Referências

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign: AOCS, 2003.

ANWAR, F.; CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A. I. Assessment of oxidative deterioration of soybean oil at ambient and sunlight storage. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 58, n. 4, p. 390-395, 2007.

ANDERSEN, P. C.; GORBET, D. W. Influence of Year and Planting Date on Fatty Acid Chemistry of High Oleic Acid and Normal Peanut Genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 5, p. 1298-1305, 2002.

ANDERSEN, P. C. et al. Fatty Acid and Amino Acid Profiles of Selected Peanut Cultivars and Breeding Lines. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 11, n. 2, p. 100-111, 1998.

ARAGÃO, N.; VELOSO, M. C. C.; ANDRADE, J. B. Validação de métodos cromatográficos de análise: um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da "Química Verde" na determinação de metilxantinas em bebidas. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2476-2481, 2009.

ARAÚJO, I. M. S. et al. Características físico-químicas de sementes de diferentes genótipos de amendoim. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, p. 870-872, 2007. Suplemento 1.

ARICI, M.; COLAK, F. A.; GECGEL, U. Effect of gamma radiation on microbiological and oil properties of black cumin (*Nigella sativa* L.). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 58, n. 4, p. 339-343.

ARRANZ, S. et al. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. **Food Chemistry**, Barking, v. 110, n. 4, p. 985-990, 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS AOAC. **Official method of analysis**. 18. ed. Washington, DC: AOAC International, 2005.

BHATTI, I. A. et al. Quality index of oils extracted from γ -irradiated peanuts (*Arachis hypogaea* L.) of the Golden and Bari varieties. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 68, n. 12, p. 2197-2201, 2010.

CAMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 2, p. 545-549, 2009.

CHIOU, R. Y. Y.; LIN, C. M.; SHYU, S. L. Property characterization of peanut kernels subjected to gamma irradiation and its effect on the outgrowth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus*. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 55, n. 1, p. 210-213, 1990.

CHUN, J.; LEE, J.; EITENMILLER, R. R. Vitamin E and oxidative stability during storage of raw and dry roasted peanuts. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 4, p. 292-297, 2005.

DAVIS, J. P. et al. Physical and chemical characterizations of normal and high-oleic oils from nine commercial cultivars of peanut. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.85, p.235-243, 2008.

DAVIS, J. P. et al. Roast effects on the hydrophilic and lipophilic antioxidant capacities of peanut flours, blanched peanut seed and peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 2, p. 539-547, 2010.

FARMER, E. H. et al. The course and mechanism of autoxidation reaction in olefinic and polyfinic substances, including rubber. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 38, p. 348-356, 1942.

GOLGE, E.; OVA, G. The effects of food irradiation on quality of pine nut kernels. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 77, n. 3, p. 365-369, 2008.

HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skins antioxidants. **Journal of Food Lipids**, New York, v. 14, n. 3, p. 298-314, 2007.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, p. 475-476. 1973.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6. ed. Oxford, 1979. p. 71.

JENSEN, P. N. et al. Storage stabilities of pork scratchings, peanuts, oatmeal and muesli: Comparison of ESR spectroscopy, headspace-GC and sensory evaluation for detection of oxidation in dry foods. **Food Chemistry**, Barking, v. 91, n. 1, p. 25-28, 2005.

KILCAST, D. Effect of irradiation on vitamins. **Food Chemistry**, Barking, v. 49, n. 2, p. 157-164, 1994.

KIM, K. S. et al. Radiolytic products of irradiated authentic fatty acids and triacylglycerides. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 71, n. 1-2, p. 45-49, 2004.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, Barking, v. 98, n. 2, p. 381-387, 2006.

LALAS, S. et al. Irradiation effect on oxidative condition and tocopherol content of vegetable oils. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 8, n. 6, p. 533-540, 2007.

LAVEDRINE, F. et al. Effect of geographic origin, variety and storage on tocopherol concentrations in walnuts by HPLC. **Food Chemistry**, Barking, v. 58, n. 1-2, p. 135-140, 1997.

LOUKOU, A. L. et al. Macronutrient composition of three cucurbit species cultivated for seed consumption in Côte d'Ivoire. **African Journal of Biotechnology**, Victoria Island, Lagos, v. 6, n. 5, p. 529-533, 2007.

LEE, K. H. et al. Quenching mechanism and kinetics of ascorbyl palmitate for the reduction of the gamma irradiation-induced oxidation of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 76, n. 8, p. 921-925, 1999.

MEXIS, S. F. et al. Effect of γ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of raw unpeeled almond kernels (*Prunus dulcis*). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 87-92, 2009.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of gamma irradiation on the physicochemical and sensory properties of raw shelled peanuts (*Arachis hypogaea* L.) and pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 89, n. 5, p. 867-875, 2009a.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of γ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 9, p. 1501-1507, 2009b.

MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of γ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 6, p. 407-413, 2009c.

NAKAI, K. V. et al. Distribution of fungi and aflatoxins in a stored peanut variety. **Food Chemistry**, Barking, v. 106, n. 1, p. 285-290, 2008.

NEPOTE, V. et al. Chemical and sensory stability of roasted high-oleic peanuts from Argentina. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 86, n. 6, p. 944-952, 2006.

NG, E. C.; DUNFORD, N. T.; CHENAULT, K. Chemical Characteristics and Volatile Profile of Genetically Modified Peanut Cultivars. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 106, n. 4, p. 350-356, 2008.

O'KEEFE, F.; WILEY, A.; KNAUFT, A. Comparison of oxidative stability of high- and normal-oleic peanut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 70, n. 5, p. 482-489, 1993.

OH, S. et al. Evaluation of reduced allergenicity of irradiated peanut extract using splenocytes from peanut-sensitized mice. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 7-8, p. 615-617, 2009.

PRADO, G. et al. Efeito da irradiação (^{60}Co) na frequência fúngica de amendoim *in natura* em função do tempo de prateleira. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 930-936, 2006.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Química básica de Lipídeos. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. (Ed.). **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. p. 196-242.

SANDERS, T. H. et al. Effect of Blanching on Peanut Shelf-Life. **Peanut Science**, Raleigh, v. 26, n. 1, p. 8-13, 1999.

SANTOS, R. C. dos. BRS 151 L-7: nova cultivar de amendoim para as condições do nordeste brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 3, 2000.

SHEPPARD, A. J.; RUDOLF, T. S. Analysis of Peanuts and Peanut Products for Total Lipids, Fatty Acids and Proximates. **Peanut Science**, Raleigh, v. 18, n. 1, p. 51-54, 1991.

SHIN, E. C. et al. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). **Food Chemistry**, Barking, v. 119, n. 3, p. 1262-1270, 2010.

SHIN, E. C. et al. Comercial runner peanut cultivars in the United States: Tocopherol Composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 21, p. 10289-10295, 2009.

SOBOLEV, V. S.; COLE, R. J. Note on utilisation of peanut seed testa. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 84, n. 1, p. 105-111, 2004.

VAN BOXTEL, E. L. et al. Peanut Allergen Ara h 1 interacts with proanthocyanidins into higher molecular weight complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 21, p. 8772-8778, 2007.

5 EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NOS COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA PELÍCULA DE AMENDOIM

Resumo

A película de amendoim, removida no seu processo de blanchamento, é rica em compostos bioativos com propriedades antioxidantes. A viabilidade da utilização desta fonte natural de antioxidantes para substituir os sintéticos foi avaliada. Os objetivos deste estudo foram avaliar os compostos bioativos da película de amendoim e avaliar o efeito da radiação gama em sua atividade antioxidante. Amostras da película de amendoim foram submetidas a radiações gama em doses de 0,0; 5,0; 7,5 ou 10,0 kGy com taxa de dose de $7,5 \text{ kGy.h}^{-1}$, utilizando uma fonte de ^{60}Co . Fenólicos totais, taninos condensados, flavonóides totais e a atividade antioxidante foram avaliados. Extratos obtidos da película de amendoim foram adicionados em óleo de soja refinado clarificado e desodorizado livre de antioxidantes sintéticos. A estabilidade oxidativa das amostras de óleo foi determinada utilizando o método de oxidação acelerada em Rancimat e comparação com um controle e amostras adicionadas de antioxidantes sintéticos (100 mg.kg^{-1} BHT ou 200 mg.kg^{-1} TBHQ). A radiação gama modificou o conteúdo de fenólicos totais, taninos condensados e flavonóides totais, assim como a atividade antioxidante. Extratos etanólicos, irradiados ou não, apresentaram aumento no período de indução (h), avaliado em Rancimat, em comparação ao controle. A atividade antioxidante da película de amendoim foi maior que o BHT e menor que o TBHQ. O presente estudo confirmou que a radiação gama não afetou o poder antioxidante dos extratos da película de amendoim quando adicionados em óleo de soja. O período de indução do óleo de soja foi de 5,7 h, enquanto que o óleo de soja adicionado de extratos etanólicos da película de amendoim foi de 7,2 h, em média.

Palavras-chave: Película de amendoim. Resíduo. Atividade antioxidante. Óleo de soja. Oxidação lipídica.

Abstract

Peanut skin, which is removed in the peanut blanching process, is rich in bioactive compounds with antioxidant properties. The viability of using natural sources of antioxidants to replace synthetic antioxidants was assessed. The aims of this study were to measure bioactive compounds in peanut skins and evaluate the effect of gamma radiation on their antioxidant activity. Peanut skin samples were treated with 0.0, 5.0, 7.5, or 10.0 kGy gamma rays at a dose rate of 7.5 kGy/h using a ^{60}Co source. Total phenolics, condensed tannins, total flavonoids, and antioxidant activity were evaluated. Extracts obtained from the peanut skins were added to refined-bleached-deodorized (RBD) soybean oil that was free from synthetic antioxidants. The oxidative stability of the oil samples was determined using the Rancimat method and compared to a control and synthetic antioxidants (100 mg/kg BHT and 200 mg/kg TBHQ). Gamma radiation changed total phenolic content, total condensed tannins, total flavonoid content, and the antioxidant activity. Ethanolic extracts, gamma irradiated or not, presented increasing induction period (h), measured by the Rancimat method, when compared with the control. Antioxidant activity of the peanut skins was higher than BHT but lower than THBQ. The present study confirmed that gamma radiation did not affect the peanut skin extracts' antioxidative level when added to soybean oil. The induction period of the control soybean oil was 5.7 h, while soybean oil with added ethanolic peanut skin extract had an induction period of 7.2 h, on average.

Keywords: Peanut skin. Residue. Antioxidant activity. Soybean oil. Lipid oxidation.

5.1 Introdução

A película, resíduo do branqueamento do amendoim, apresenta compostos bioativos conhecidos pelas suas propriedades antioxidantes. Proantocianidinas (LOU et al., 1999) e flavonóides (LOU et al., 2001) foram isoladas a partir da fração hidrossolúvel da película do amendoim. Nepote, Grosso e Guzmán (2004) estudaram a atividade antioxidante em extratos etanólicos da película de amendoim e sua relação com o conteúdo de fenólicos totais e resveratrol. Após a partição líquido-líquido com diclorometano, acetato de etila e água os autores relataram maior concentração em fenólicos totais e atividade antioxidante para a fração de acetato de etila, entretanto o resveratrol não foi identificado nesta fração, o que ocorreu apenas para o extrato etanólico. Lou et al. (2004) isolaram cinco proantocianidinas na fração hidrossolúvel da película de amendoim e relataram que todos os compostos apresentaram atividade antioxidante. A otimização da extração dos compostos antioxidantes foi relatada por Nepote, Grosso e Guzmán (2005), segundo os autores a melhor concentração de etanol é 70% (v/v) e a extração deve ser feita por agitação em três estágios de dez minutos. Segundo O'Keefe e Wang (2006) os compostos fenólicos extraídos da película de amendoim reduziram significativamente a oxidação em produtos cárneos e aumentou a estabilidade durante o período de armazenamento. Verstraeten et al. (2005) relataram ainda o poder de dímeros e trímeros de procianidinas isoladas da película de amendoim em lipossomas contra o ataque de agentes oxidantes. O processo de retirada da película influenciou nos fenólicos totais e na concentração das procianidinas isoladas (YU et al., 2006). Segundo os autores as concentrações dos fenólicos totais e das procianidinas das películas obtidas por retirada manual e por torra são comparáveis às concentrações encontradas em sementes de uvas, além de ter apresentado atividade antioxidante maior que a do Trolox e vitamina C, quando em concentrações equivalentes. Wang et al. (2007) relataram que os compostos fenólicos extraídos da película desengordurada de amendoim apresentaram inibição da hemólise de eritrócitos, o extrato da película de amendoim se apresentou mais eficiente quando comparado ao ácido ascórbico.

Recentemente alguns trabalhos têm relatado o aumento da atividade antioxidante em matérias primas submetidas à radiação gama, além disso, o processo é eficiente na desinfecção microbiológica. O objetivo deste estudo foi

avaliar o efeito da irradiação nos compostos bioativos e atividade antioxidante da película de amendoim, resíduo do processo de blanchamento. Foram quantificados os fenólicos e flavonóides totais, taninos condensados, atividade antioxidante *in vitro* com as metodologias DPPH e ABTS e atividade antioxidante dos extratos em sistema modelo através da oxidação acelerada em Rancimat.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Material

As amostras de película de amendoim da cultivar IAC-Runner 886 – safra 2009/2010 – foram obtidas da Coopercana (Cooperativa dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo). As amostras foram separadas em embalagens de polietileno e posteriormente irradiadas nas doses de 5,0; 7,5 e 10,0 kGy e taxa de dose de 7,5 kGy.h⁻¹ com raios gama provenientes de fonte de Cobalto-60, uma embalagem foi mantida sem irradiação para o controle.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Fenólicos totais

Os fenólicos totais (SWAIN; HILLIS, 1995) foram analisados em extratos metanólicos na concentração de 0,40 mg.mL⁻¹, preparados com a adição de película de amendoim em metanol. Primeiramente a mistura amostra/metanol foi agitada durante 20 minutos. Em seguida foi transferida para tubos de centrífuga e centrifugada na velocidade de 700 rpm, durante 15 minutos. O sobrenadante foi transferido para balões volumétricos e os seus volumes foram completados até o menisco. Para a reação uma alíquota de 0,50 mL foi transferida para tubos de ensaio, adicionadas de 4,00 mL de água destilada e 0,5 mL de Folin Ciocalteau. Após três minutos foram adicionados 0,50 mL de solução saturada de Na₂CO₃. Os tubos foram aquecidos em banho-maria sob 37°C durante 30 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 760 nm. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico.g⁻¹ de amostra.

5.2.2.2 Flavonóides totais

Os flavonóides totais (JURD, 1969) foram quantificados em extratos obtidos com etanol 70% na concentração de 20,00 mg.mL⁻¹. Os extratos foram preparados segundo Nepote et al. (2005), com a adição de película de amendoim em etanol 70%, na concentração mencionada. A mistura amostra/etanol foi mantida no escuro, em vidros âmbar fechados, durante 24 horas. O extrato foi centrifugado na velocidade de 700 rpm, durante 15 minutos. Em seguida duas séries de tubos de ensaios foram adicionadas de 0,50 mL do extrato sobrenadante. Uma que posteriormente foi adicionada de nitrato alumínio e a outra que não foi adicionada. Um volume de 4,40 e 4,30 mL de etanol 70% foi adicionado, respectivamente, aos tubos que não receberam nitrato de alumínio e os que receberam. Todos os tubos foram adicionados de 0,10 mL de acetato de potássio e os tubos com que receberam nitrato de alumínio foram adicionados de 0,10 mL da solução. Os tubos foram agitados em vórtex e mantidos no escuro durante 40 minutos até o momento da leitura. A leitura da absorbância foi realizada em 415 nm. Os resultados foram expressos em mg quercetina.g⁻¹ de amostra. Os cálculos para a curva assim como para a amostra foram realizados através da variação Δ (delta), entre as leituras com e sem Al(NO₃)₃.

5.2.2.3 Taninos condensados

Os taninos condensados (PRICE; HAGERMAN; BUTLER, 1980) foram analisados em extratos metanólicos na concentração de 2,00 mg.mL⁻¹, com a adição de película de amendoim em metanol. A mistura amostra/metanol foi agitada durante 20 minutos e centrifugada durante 20 minutos e velocidade de 4000 rpm. O sobrenadante foi transferido para balão volumétrico e o volume foi completado com metanol até o menisco. Posteriormente, em tubos de ensaio, foram adicionados 1,00 mL do extrato e 5,00 mL mistura 1:1 de vanilina 1%/ácido clorídrico 8%. Os tubos foram aquecidos a 30°C, em banho-maria, durante 20 minutos. A leitura de absorbância foi realizada em 500 nm e os resultados foram expressos em mg de catequina.g⁻¹ de amostra.

5.2.2.4 Atividade antioxidante pelo método DPPH

A determinação da atividade antioxidante por DPPH (BRAND-WILLIAMS; CUVIER; BERSET, 1995) foi realizada em extratos etanólicos com concentração de $0,20 \text{ mg.mL}^{-1}$, preparados com a adição de película de amendoim em etanol. A mistura amostra/etanol foi agitada durante 15 minutos e transferida para tubos de centrífuga. O extrato foi centrifugado durante 10 minutos e velocidade de 2000 rpm. Em seguida 0,50 mL do sobrenadante foram transferidos para tubos de ensaio e adicionado de 3,00 mL de etanol e 0,3 mL de solução de DPPH. Os tubos foram agitados em vórtex e mantidos no escuro durante 45 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 517 nm e os resultados obtidos foram expressos como capacidade antioxidante em equivalentes de Trolox (TEAC).

5.2.2.5 Atividade antioxidante pelo método ABTS

Nesta metodologia, de Re et al. (1999), o radical ABTS foi utilizado para testar a atividade antioxidante de extratos da película cuja concentração foi de $0,40 \text{ mg.mL}^{-1}$. A solução estoque do radical ABTS, que é gerado através da oxidação com persulfato de potássio, foi preparada na concentração de 7,00 mM no dia anterior às análises. A solução de trabalho foi acertada para $0,70 \pm 0,02 \text{ nm}$ no momento das análises. Os extratos foram preparados com a adição de película de amendoim em etanol. A mistura amostra/etanol foi agitada durante 15 minutos e transferida para tubos de centrífuga. O extrato foi centrifugado durante 10 minutos e velocidade de 2000 rpm. Em seguida 0,02 mL da amostra foi adicionada em cubetas de quartzo e completada com 2,00 mL de solução de ABTS. A reação ocorreu em espectrofotômetro com leitura máxima em 6 minutos. A leitura de absorvância foi realizada em 734 nm e os resultados foram expressos em capacidade antioxidante em equivalentes de Trolox (TEAC).

5.2.2.6 Estabilidade oxidativa em Rancimat

Para obter os extratos foi considerado o conteúdo de fenólicos totais avaliado anteriormente. Para preparar cada 100 mg.kg^{-1} de extrato 62,25 mg de película de amendoim foi extraída em etanol, durante 24 horas, no escuro, em frascos âmbar. O

extrato foi centrifugado na velocidade de 700 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante foi filtrado e utilizado no sistema modelo. Em seguida foi utilizada a metodologia Cd12b-92 (AOCS, 2003) na qual uma amostra de 5,00 g de óleo de soja livre de antioxidantes sintéticos foi adicionada de extratos etanólicos e submetida ao aquecimento sob 110°C e fluxo de ar seco de 9 L.h⁻¹ em tubo inserido no aparelho Rancimat (modelo 743 – Metrohm pensalab®). O período de indução de compostos da oxidação foi expresso em horas.

5.2.2.7 Análise estatística

Foi utilizado delineamento estatístico inteiramente casualizado com três repetições por tratamento. Foi realizada análise de variância pelo teste F e quando significativo foi realizado o teste de Tukey ($p < 0,05$), com auxílio do programa SAS.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Polifenóis e atividade antioxidante

Os fenólicos totais, flavonóides totais e taninos condensados podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Polifenóis da película¹ de amendoim irradiada

	0,0 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	10,0 kGy
Fenólicos (mg ác. gálico.g ⁻¹)	79,36 ± 1,94c ²	80,73 ± 2,07bc	88,31 ± 2,29a	84,70 ± 1,32ab
Taninos (mg catequina.g ⁻¹)	230,43 ± 4,65a	203,71 ± 0,84c	209,33 ± 2,12c	221,43 ± 2,23b
Flavonóides (mg quercetina.g ⁻¹)	4,37 ± 0,28b	4,25 ± 0,17b	5,01 ± 0,13a	4,79 ± 0,24ab

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão;

²Letras diferentes na horizontal indicam diferença dose dependente ($p < 0,05$).

Nota-se pela literatura que a quantidade de polifenóis é diferente para cada produto de amendoim. Em equivalentes de ácido gálico os fenólicos totais variam entre 97,0 e 143,0 mg.g⁻¹ (BALLARD et al., 2010; WANG et al., 2007). Estes valores estão de acordo com o presente estudo. Em relação ao processo de irradiação é possível notar o aumento dos fenólicos totais nas doses de 7,5 e 10,0 kGy. Dois dos mais comuns méis da Malásia irradiados com 25,0 kGy apresentaram aumento de

duas ou três vezes em seus conteúdos de fenólicos totais (HUSSEIN et al., 2011). Mesmo doses mais baixas como 2,0 kGy foram capazes de aumentar a quantidade de fenólicos totais em pêssegos (HUSSAIN et al., 2010). Entretanto, não foi observada diferença significativa nos fenólicos totais em folhas de chá irradiadas em doses de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 kGy (MISHRA; GAUTAM; SHARMA, 2006). Resultados similares foram encontrados para os fenólicos totais em folhas de chá verde e seus resíduos após a irradiação com 20,0 kGy (LEE et al., 2006). Chiang et al. (2011) relataram que a irradiação de ervas nas doses de 5,0; 10,0 e 15,0 kGy não causou diferenças significativas nos fenólicos e flavonóides totais. Já a irradiação de películas de amêndoas (HARRISON; WERE, 2007) com doses de 4,0; 8,0 e 12,0 kGy aumentou os fenólicos totais na amostra adquirida da Blue Diamond Growers e com doses de 12,7 e 16,3 para a amostra adquirida da Campos Brothers.

De acordo com Ha, Pokorný e Sakurai (2007) os compostos fenólicos antioxidantes predominantes presentes no extrato liofilizado de película de amendoim foram os taninos condensados, 25,19% do total dos compostos fenólicos da película de amendoim. No presente estudo o conteúdo de taninos condensados diminuiu em todas as doses aplicadas. Segundo Variyar, Bandyopadhyay e Thomas (1998) isso pode ser devido à degradação de taninos e também pode explicar a maior extratibilidade visualizada pelo aumento nos compostos fenólicos totais.

Wang et al. (2007) relataram 65,0 mg.g⁻¹ para fenólicos totais, em equivalentes de catequina. No presente estudo houve aumento moderado nos fenólicos totais na dose de 7,5 kGy. Aumento nos flavonóides totais devido à irradiação também foi relatado por Hussein et al. (2011).

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados da atividade antioxidante *in vitro* avaliada pelo método DPPH e ABTS, respectivamente.

A atividade antioxidante avaliada por DPPH aumentou nas doses de 5,0 e 10,0 kGy, enquanto que pelo método ABTS houve aumento nas doses 5,0 e 7,5 kGy. Assim como o processo de irradiação os métodos de extração e de avaliação podem influenciar na mudança dos conteúdos de fenólicos totais e na atividade antioxidante dos extratos da película de amendoim. Ballard et al. (2010) relataram 2149 e 2789 $\mu\text{mol TEAC.g}^{-1}$ para a atividade antioxidante avaliada pelo método ORAC para extratos da película de amendoim obtidos por extração sólido-líquido e extração assistida por microondas, respectivamente.

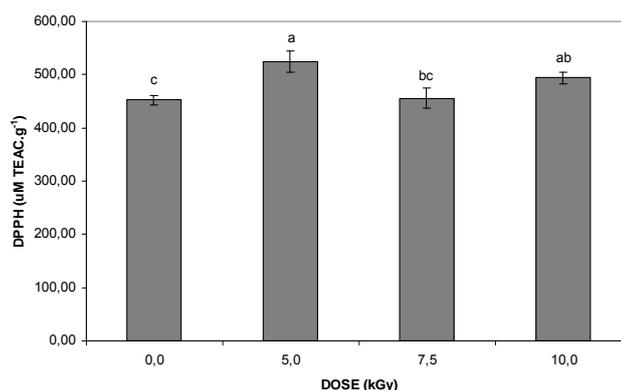


Figura 1 - Atividade antioxidante ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$) avaliada pelo método DPPH. Os valores são a média de três repetições \pm desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

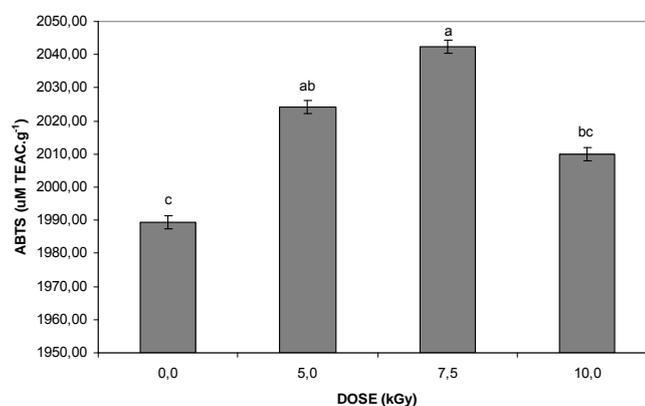


Figura 2 - Atividade antioxidante ($\mu\text{M TEAC.g}^{-1}$) avaliada pelo método ABTS. Os valores são a média de três repetições \pm desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

O tipo de amendoim é outro fator que influencia no valor de TEAC. Estudos de Chukwumah, Walker e Verghese (2009) relataram atividade antioxidante total em 27 cultivares de amendoim. Os valores variaram de 59,1 a 103,8 mM TEAC.100g⁻¹, com valor médio de 82,3 TEAC.100g⁻¹. De acordo com Lee et al. (2006) não houve diferença significativa na atividade antioxidante, avaliada por DPPH, entre o controle e a folha de chá verde e seus subprodutos submetidos a 20,0 kGy.

Similarmente ao presente estudo cascas de romã irradiadas com doses de até 25,0 kGy (MALI; KHEDKAR; LELE, 2011) apresentaram aumento moderado na atividade antioxidante, avaliada por ABTS, na dose de 10,0 kGy. Ali e Abdeldaiem (2010) maior atividade sequestrante de radicais DPPH em extratos etanólicos de películas e cascas de amendoim, irradiados ou não, quando comparados ao TBHQ na concentração de 50,00 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Nesta concentração a irradiação não modificou a

atividade sequestrante das amostras. As propriedades antioxidantes do chá (MISHRA; GAUTAM; SHARMA, 2006) como a atividade sequestrante de radicais livres, avaliada por DPPH, não foi afetada devido à irradiação com doses de até 10,0 kGy. Películas de amêndoas irradiadas (HARRISON; WERE, 2007) apresentaram a maior atividade redutora de radicais ABTS^{•+} a partir de 4,0 e 12,0 kGy, para amostras obtidas de diferentes fornecedores. Para Kim et al. (2009) a irradiação de cumim em doses de 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 kGy manteve os antioxidantes naturais da especiaria com leve aumento para os fenólicos totais e atividade antioxidante avaliada por DPPH.

De acordo com Pérez, Calderón e Croci (2007) alecrim em pó submetido a 30,0 kGy, seguido da extração com metanol, etanol ou etanol apresentou valores de EC₅₀ aumentados em 22% para os extratos etanólicos e aquosos, em comparação ao controle. Os valores de EC₅₀ para o poder redutor de Fe³⁺ aumentou em 45 e 28% para os extratos etanólicos e aquosos, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas para extratos metanólicos.

O aumento nos fenólicos totais pela irradiação pode ser atribuído à sua liberação em compostos glicosídicos e à degradação de moléculas maiores, originando moléculas menores (HARRISON; WERE, 2007). No presente estudo a irradiação pode ter afetado a eficiência de extração durante as análises, assim como os tipos de compostos extraídos, aumentando os fenólicos totais e a atividade antioxidante *in vitro*. Entretanto, para que esta afirmação seja confirmada os outros fatores como a geração de compostos de Maillard (CHAWLA; CHANDER; SHARMA, 2009; RAO et al., 2010) e de aumento de compostos antioxidantes como a gínesteína (VARIYAR; LIMAYE; SHARMA, 2004) devem ser descartados.

5.3.2 Seleção da concentração do extrato da película de amendoim

O período de indução do óleo de soja adicionado de extratos de película de amendoim pode ser visualizado na Figura 3.

Os extratos etanólicos da película apresentaram período de indução crescente até a concentração de 400 mg.kg⁻¹, quando este comportamento se estabilizou até a concentração de 1000 mg.kg⁻¹. Embora o período de indução dos extratos 400 a 1000 mg.kg⁻¹ tenham apresentado valores menores que o antioxidante TBHQ, quando comparados ao controle e ao BHT confirmamos a

propriedade antioxidante para as concentrações mencionadas. Este comportamento já foi descrito por Ramalho e Jorge (2006) que afirmam que para os óleos vegetais, as pesquisas indicaram o TBHQ como o mais efetivo inclusive sob altas temperaturas. Contudo antioxidantes naturais como os extratos de orégano, alecrim e gergelim demonstraram ter melhor efetividade que BHA e BHT, para óleo de soja. O'Keefe e Wang (2006) afirmaram que os compostos fenólicos extraídos da película de amendoim reduziram a oxidação de produtos cárneos e prolongaram o seu tempo de armazenamento.

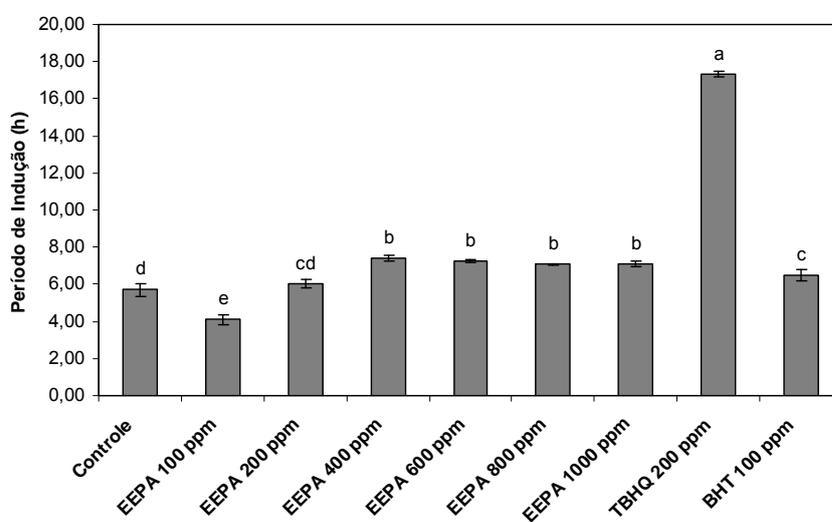


Figura 3 – Período de Indução (h) do óleo de soja adicionado de extratos etanólicos de película de amendoim (EEPA), Terc-butilhidroquinona (TBHQ) ou Butil-hidroxitolueno (BHT). Os dados são a média de três repetições \pm desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na vertical indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Extratos etanólicos na concentração de 400 mg.kg^{-1} apresentaram a melhor propriedade antioxidante sob oxidação acelerada a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e 9 L.h^{-1} de fluxo de ar, indicando a potencial utilização de extratos etanólicos para prolongar a estabilidade oxidativa de óleo de soja. Ballard et al. (2010) relataram o etanol como o solvente mais eficiente para extrair compostos fenólicos da película de amendoim, seguido pelo metanol e a água.

5.3.3 Período de indução do óleo de soja em Rancimat

O período de indução do óleo de soja adicionado de extratos de película de amendoim ou antioxidantes sintéticos pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 - Período de indução (h) do óleo de soja adicionado de extratos de película de amendoim

Controle	TBHQ (200 mg.kg ⁻¹)	BHT (100 mg.kg ⁻¹)	extrato etanólico da película de amendoim (400 mg.kg ⁻¹)			
Período de Indução (h)						
			0,0 kGy	5,0 kGy	7,5 kGy	10,0 kGy
5,72 ± 0,35d ²	17,34 ± 0,13a	6,47 ± 0,30c	7,37 ± 0,03b	7,22 ± 0,07b	7,11 ± 0,19b	7,3 ± 0,04b

¹Os dados são a média de três repetições ± desvio padrão;

²Letras diferentes na horizontal indicam diferença significativa (p<0,05).

O período de indução do óleo de soja adicionado de extratos da película (Tabela 2) não foi alterado pela irradiação (p<0,05). Embora as atividades antioxidantes avaliadas por DPPH e ABTS tenham aumentado com a irradiação o comportamento do extrato no óleo de soja em Rancimat difere dos resultados obtidos anteriormente. Confirma-se que a irradiação não acarreta efeitos negativos para a propriedade antioxidante da película, mantendo esta propriedade inalterada. Os extratos etanólicos de película de amendoim irradiada apresentaram maiores períodos de indução que o BHT e o controle e menores que o TBHQ. Os resultados concordam com Harrison e Were (2007) que afirmam que a irradiação nas doses de 2,8; 4,8; 8,8; 12,7 e 16,3 kGy não afetaram o poder antioxidante de extratos de película de amêndoa em óleo de soja, avaliado pelo índice de peróxido.

A peroxidação lipídica, avaliada pela presença de substâncias reativas do ácido tiobarbitúrico (TBARS), foi inibida em aproximadamente 76%, enquanto que os radicais superóxido foram seqüestrados em aproximadamente 72 a 75% na presença de infusões de folhas de chá (MISHRA; GAUTAM; SHARMA, 2006). A irradiação das amostras em doses de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 kGy não diferiram estatisticamente, em comparação ao controle.

Extratos de chá verde (JO et al., 2003) diminuíram a oxidação em carne de porco crua e cozida, durante 15 dias de armazenamento a 4° C. Os valores de TBARS aumentaram em todos os tratamentos. Entretanto foram menores para a carne adicionada dos extratos. A irradiação na dose de 20,0 kGy não afetou a atividade antioxidante dos extratos.

A irradiação de cumim (KIM et al., 2009) em doses de 1,0; 3,0; 5,0 e 10,0 kGy acarretou aumento significativo na atividade antioxidante avaliada pelo sistema β -caroteno/ácido linoléico, nas doses de 5,0 e 10,0 kGy.

5.4 Conclusões

A película de amendoim apresentou compostos bioativos como os fenólicos totais, taninos condensados e flavonóides, além de atividade antioxidante *in vitro* pelos métodos DPPH e ABTS. Os testes conduzidos em Rancimat comprovaram que os extratos da película apresentam atividade antioxidante, retardando a oxidação de óleo de soja. O período de indução, avaliado em Rancimat, demonstrou que a irradiação não afeta as propriedades antioxidantes da película de amendoim. O conteúdo de fenólicos totais e a atividade antioxidante *in vitro* são bons indicadores para o estudo das propriedades antioxidantes de extratos da película de amendoim. Entretanto, testes em sistemas modelo são indispensáveis para avaliar os resultados dos métodos de extração ou tratamentos como a irradiação.

Referências

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign: AOCS, 2003.
- BALLARD, T. S. et al. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 4, p. 1185-1192, 2010.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- CHAWLA, S. P.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Antioxidant properties of Maillard reaction products obtained by gamma-irradiation of whey proteins. **Food Chemistry**, Barking, v. 116, n. 1, p. 122-128, 2009.
- CHIANG, Y. C. et al. Influence of gamma irradiation on microbial load and antioxidative characteristics of Polygoni Multiflori Radix. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 46, n. 3, p. 777-782, 2011.

CHUKWUMAH, Y.; WALKER, L. T.; VERGHESE, M. Peanut skin color: a biomarker for total polyphenolic content and antioxidative capacities of peanut cultivars. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v.10, n. 11, p. 4941-4952, 2009.

HARRISON, K., WERE, L. M. Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of Almond skin extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 3, p. 932-937, 2007.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skins antioxidants. **Journal of Food Lipids**, New York, v. 14, n. 3, p.298-314, 2007.

HUSSAIN, P. R. et al. Gamma irradiation induced enhancement of phenylalanine ammonia-lyase (PAL) and antioxidant activity in peach (*Prunus persica Bausch*, Cv. Elberta). **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford v. 79, n. 9, , p. 982-989, 2010.

HUSSEIN, S. Z. et al. Antioxidant capacities and total phenolic contents increase with gamma irradiation in two types of Malaysian honey. **Molecules**, Basel, v. 16, n. 8, p. 6378-6395, 2011.

JO, C. et al. Functional properties of raw and cooked pork patties with added irradiated, freeze-dried green tea leaf extract powder during storage at 4 °C. **Meat Science**, Barking, v. 64, n. 1, p. 13-17, 2003.

JURD, L. Aluminum complexes of phenolic flavones. Spectral and structural correlations. **Phytochemistry**, Oxford, v. 8, n. 2, p. 445-462, 1969.

KIM, J. H. et al. Role of gamma irradiation on the natural antioxidants in cumin seeds. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 78, n. 2, p. 153-157, 2009.

LEE, N. A. et al. Effects of gamma irradiation on the biological activity of green tea byproduct extracts and a comparison with green tea leaf extracts. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, p.269-274, 2006.

LOU, H. et al. A-type proanthocyanidins from peanut skins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 297–308, 1999.

LOU, H. et al. Alkaloids and flavonoids from peanut skins. **Planta Medica**, Stuttgart, v. 67, n. 4, p. 345-349, 2001.

LOU, H. et al. Polyphenols from peanut skins and their free radical-scavenging effects. **Phytochemistry**, Oxford, v. 65, n. 16, p. 2391–2399, 2004.

MALI, A. B., KHEDKAR, K., LELE, S. S. Effect of gamma irradiation on total phenolic content and *in vitro* antioxidant activity of pomegranate (*Punica Granatum L.*) peels. **Food and Nutrition Sciences**, Irvine, v. 2, n. 5, p.428-433, 2011.

MISHRA, B. B.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. Microbial decontamination of tea (*Camellia sinensis*) by gamma radiation. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, p. 151-156, 2006.

NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUSMÁN, C. A. Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, n. 1, p. 33-38, 2005.

NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUSMÁN, C. A. Radical scavenging activity of extracts of argentine peanut skins (*Arachis hypogaea*) in relation to its trans-resveratrol content. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 92, n. 4-6, p. 41-49, 2004.

O'KEEFE, S. F.; WANG, H. Effects of peanut skin extract on quality and storage stability of beef products. **Meat Science**, Barking, v. 73, n. 2, p. 278-286, 2006.

PÉREZ, M. B.; CALDERÓN, N. L.; CROCI, C. A. Radiation-induced enhancement of antioxidant activity in extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 2, p. 585-592, 2007.

PRICE, M. L.; HAGERMAN, A. E.; BUTLER, L. G. Tannin content of cowpeas, chickpeas, pigeon peas and mung beans. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 28, n. 2, p. 459-461, 1980.

RAO, M. S. et al. Antioxidant potential of Maillard reaction products formed by irradiation of chitosan-glucose solution. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 2, p. 714-719, 2011.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABST radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. 1. The Quantitative Analysis of Phenolic Constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 10, n. 1, p. 63-68, 1959.

VARIYAR, P. S.; BANDYOPADHYAY, C.; THOMAS, P. Effect of gamma-irradiation on the phenolic acids of some Indian spices. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 33, n. 6, p. 533-537, 1998.

VARIYAR, P. S.; LIMAYE, A.; SHARMA, A. Radiation-induced enhancement of antioxidant contents of soybean (*Glycine max* Merrill). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 11, p. 3385-3388, 2004.

VERSTRAETEN, S. V. et al. Antioxidant and membrane effects of procyanidin dimers and trimers isolated from peanut and cocoa. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 12, p. 5041-5048, 2005.

WANG, J. et al. Free radical and reactive oxygen species scavenging activities of peanut skins extract. **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 1, p. 242-250, 2007.

YU, J. et al. Peanut skin procyanidins: composition and antioxidant activities as affected by processing. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 4, p. 364-371, 2006.