UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

MICHEL FRANKLIN DOS SANTOS

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE GRAVIOLA (*Annona muricata* L.) E MANGABA (*Hancornia speciosa* Gomes): ESTUDO CINÉTICO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

São Cristóvão (SE)
2017

MICHEL FRANKLIN DOS SANTOS

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE GRAVIOLA (*Annona muricata* L.) E MANGABA (*Hancornia speciosa* Gomes): ESTUDO CINÉTICO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

São Cristóvão (SE)

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Michel Franklin dos

S237e Extração de óleo de semente de graviola (*Annona muricata L.)* e mangaba (*Hancornia speciosa Gomes*) : estudo cinético e avaliação da atividade antioxidante / Michel Franklin dos Santos ; orientador Edilson de Jesus Santos. – São Cristóvão, 2017.
108 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Engenharia química. 2. Graviola - Semente. 3. Mangaba - Semente. 4. Antioxidantes. I. Santos, Edilson de Jesus, orient. II. Título

CDU: 66.0: 634.41

MICHEL FRANKLIN DOS SANTOS

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTE DE GRAVIOLA (*Annona muricata* L.) E MANGABA (*Hancornia speciosa* Gomes): Estudo Cinético e Avaliação da atividade antioxidante

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr.Jose da Paixao Lopes dos Santos (UFS/DEQ/PEQ)

_____

Prof. Dra. Inaura Carolina Carneiro da Rocha (UFS/DEAM)

_____

Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos (UFS/DEQ/PEQ)

Trabalho dedicado a minha irmãzinha
Maria Letícia dos Santos (in memoriam)
"Always and Forever".

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que em todo momento me deu o dom da sabedoria e da inteligência para alcançar o tão sonhado título de mestre.

A minha família pelo apoio e suporte nos momentos em que mais precisei, pela compreensão em momentos de estresse e ansiedade. Em especial, a minha irmãzinha Maria Letícia (*in memoriam*) por ter sido um anjo que passou em minha vida, pessoa pura que era sinônimo de humildade, amor, inteligência e felicidade.

Aos meus amigos do mestrado (Paulo, George, Diandra, Aguiar, Layane, Vinícius, Rafaela, Raelson, Lívia, Marcela) pela amizade e transferência de conhecimento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edilson de Jesus pela orientação, paciência e compreensão.

Ao Professor Dr. Lucio Cardozo e a Prof. Dra. Lisiane Freitas, pelo acolhimento, paciência e suporte científico para execução deste trabalho.

As amigas Gabriela, Roberta e Priscila pela enorme ajuda e suporte durante a fase final do mestrado.

Aos amigos que fiz em Maringá, em especial para Jéssica, Fernando, Jonas, Hellen, Thaís e Willian que me acolheram e me ajudaram no desenvolvimento de meu trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Química Industrial (LQI), em especial para Jonas, Diego, Danilo, Tiago, Victor, Erivaldo, Breno pela parceria.

E por fim, aos meus amigos, Marcelo, Anny Mayara e Mariana, pelos conselhos e incentivo para seguir em frente.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade antioxidante dos óleos de sementes de Graviola e Mangaba por diferentes técnicas de extração, bem como estudar o comportamento cinético da extração em condição supercrítica e com líquido pressurizado. As técnicas de extração supercrítica e com etanol pressurizado foram executadas com a variável pressão na faixa de 100-200 bar e temperatura de 40-80 ºC e a vazão de etanol pressurizado de 0,5-1,0 mL min^{-1}. Os resultados obtidos para rendimento de óleo com a extração com fluido supercrítico foram melhores quando se utilizou CO_2 + cossolvente etanol 10,9% (m m^{-1}) e 4,6% (m m^{-1}) na condição de 200 bar e 40 ºC para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente. Na extração com etanol pressurizado o rendimento foi em torno de 12% (m m^{-1}) para semente de graviola na condição de 100 bar, 80 ºC e vazão 1 mL min^{-1}, já para a semente de mangaba o rendimento foi 8,3% (m m^{-1}) na condição de 200 bar; 80 ºC e vazão 1 mL min^{-1}. Referente a extração com Soxhlet os rendimentos obtidos foram de 36% (m m^{-1}) e 23,3% (m m^{-1}) para as sementes de graviola e mangaba, nessa ordem. A técnica que apresentou melhor qualidade de óleos para as duas sementes foi a extração com etanol pressurizado, sendo a concentração de compostos fenólicos totais obtida no óleo de semente de graviola igual a 4751,1 mg EAG/100 g extraído na condição de pressão igual a 100 bar; temperatura 80 ºC e vazão 1 mL min^{-1}, e para a semente de mangaba foi 2978,4 mg EAG/100 g extraído na condição de pressão igual a 200 bar; temperatura 80 ºC e vazão 1 mL min^{-1}. Em relação aos valores de atividade antioxidante, os melhores valores também foram obtidos nas mesmas condições com valores de IC50 de 321,0 µg mL^{-1} e 506,3 µg mL^{-1} para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente. O perfil químico dos óleos das sementes de graviola e mangaba apresentou composição de compostos fenólicos específicos que variou entre as diferentes técnicas de extração. A vitamina E variou entre as diferentes extrações para obtenção de óleo de semente de mangaba. Não foi identificada vitamina E nos óleos de semente de graviola. Os métodos de extração alternativos com fluidos pressurizados foram capazes de obter óleos das duas sementes com qualidade superior aos óleos obtidos por extração convencional.

PALAVRAS-CHAVE: Semente de Graviola, Semente de Mangaba, Extração, Cinética, Atividade Antioxidante.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the antioxidant activity of Graviola and Mangaba seed oils by different extraction techniques, as well as to study the kinetic behavior of the extraction in supercritical conditions and pressurized liquid. The supercritical extraction techniques and pressurized ethanol were performed with the pressure variable in the range of 100-200 bar and temperature of 40-80ºC and the pressurized ethanol flow rate of 0.5-1.0 mL min^{-1}. The results obtained for oil yield with supercritical fluid extraction were better when CO2 + cosolvent ethanol 10.9% (m m^{-1}) and 4.6% (m m^{-1}) were used in the 200 bar and 40 ° C condition for the seeds of graviola and mangaba, respectively. In the pressurized ethanol extraction the yield was around 12% (m / m) for graviola seed in the condition of 100 bar, 80 ºC and flow rate 1 mL / min, whereas for the mango seed the yield was 8.3% (m / m) in the 200 bar condition; 80 ° C and flow rate 1 mL / min. Regarding Soxhlet extraction the yields were 36% (m / m) and 23.3% (m / m) for graviola and mangaba seeds, in that order. The technique that presented the best quality of oils for the two seeds was the extraction with pressurized ethanol, having the highest amount of total phenolic compounds obtained in graviola seed oil 4751.1 mg EAG / 100 g obtained in the pressure condition of 100 Pub; temperature at 80 ° C and flow rate 1 mL / min, and for the mangaba seed was 2978.4 mg EAG / 100 g at the pressure condition of 200 bar; the best values were also obtained under the same conditions with IC 50 values of 321.0 μg / mL and 506.3 μg / mL for graviola and mangaba seeds , respectively. The chemical profile of the graviola and mangaba oils presented specific phenolic compounds composition that varied among the different extraction techniques. Vitamin E varied among the different extractions to obtain mango seed oil. Vitamin E has not been identified in graviola seed oils. The alternative extraction methods with pressurized fluids were able to obtain oils of the two seeds with superior quality to the oils obtained by conventional extraction.

KEY WORDS: Graviola Seed, Mangaba Seed, Extraction, Kinetics, Antioxidant Activity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físicas dos fluidos em estado gás, líquido (em condições ambiente) 30
Tabela 2 Valores codificados e reais para a extração supercrítica 45
Tabela 3 - Planejamento experimental para a extração com líquido pressurizado 47
Tabela 4 - Modo gradiente utilizado para eluição dos compostos fenólicos no UFLC-DAD 51
Tabela 5 - Composição nutricional, em porcentagem (massa/massa), das sementes de graviola 53
Tabela 6 - Composição nutricional, em porcentagem (massa/massa), das sementes de mangaba 53
Tabela 7 - Dados de caracterização dos leitos de partículas das EFS e ELP 55
Tabela 8 - Resultados dos rendimentos e solubilidade do processo ESC com SC-CO2 e CO2+5% ETOH das sementes de graviola e mangaba 56
Tabela 9 - Condições experimentais e resultado dos rendimentos da EFS 59
Tabela 10 - Análise de variância da extração supercrítica da semente de graviola - SC-CO2+5% de etanol 60
Tabela 11 - Análise de variância da extração supercrítica da semente de mangaba - SC-CO2+5% de etanol 60
Tabela 12 - Parâmetros ajustáveis para o modelo Martínez 64
Tabela 13 - Parâmetros estimados para a SG E SM da SC-CO2+5%ETOH 64
Tabela 14 - Resultado dos compostos fenólicos totais (CFT) da EFS 66
Tabela 15 - Resultados da atividade antioxidante 69
Tabela 16 - Condições experimentais e resultados de rendimento com etanol pressurizado 70
Tabela 17 - Análise de variância quanto ao rendimento da semente de graviola 70
Tabela 18 - Análise de variância quanto ao rendimento da semente de mangaba 71
Tabela 19 - Parâmetros do modelo de segunda ordem estimados para a ELP das sementes 76
Tabela 20 - Parâmetros estimados do modelo de Peleg da ELP 79
Tabela 21 - Parâmetros estimados do modelo de Fick da ELP 80

Tabela 22 - Condições experimentais e resultados de compostos fenólicos totais com etanol pressurizado 83
Tabela 23 - Análise de variância quanto à quantidade de CFT da semente de graviola 84
Tabela 24 - Análise de variância quanto à quantidade de CFT da semente de mangaba 84
Tabela 25 - Condições experimentais e resultados de atividade antioxidante dos extratos de etanol pressurizado 86
Tabela 26 - Análise de variância quanto à AA da semente de graviola 87
Tabela 27 - Análise de variância quanto à AA da semente de mangaba 87
Tabela 28 - Resultados das extrações das sementes de graviola e mangaba 88
Tabela 29 - Compostos fenólicos no óleo de graviola 90
Tabela 30 - Compostos fenólicos presentes no óleo de semente de mangaba 91
Tabela 31 - Quantidade de vitamina E nos óleos 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de hidroxiperóxidos de ácido ascórbico por oxigênio singleto 21
Figura 2 - Flavonoides encontrados na natureza 22
Figura 3 - Ácidos fenólicos encontrados na natureza 23
Figura 4 - Definição do estado supercrítico para um componente puro 29
Figura 5 - Aparato experimental utilizado para a extração com CO_2 supercrítico puro e com cossolvente 44
Figura 6 - Esquema do equipamento de ELP utilizado para a extração dos óleos 46
Figura 7 - Cinéticas de extração da EFS com SC-CO2 e SC-CO2+5% ETOH de semente de 57
Figura 8 - Cinéticas de extração da EFS com SC-CO2 e SC-CO2+ 5% ETOH da semente de 58
Figura 9 - Diagrama de Pareto com o efeito das variáveis independentes (P e T) da EFS para: 61
Figura 10 - Diagrama de Pareto com o efeito das variáveis independentes (P e T) da EFS para: 62
Figura 11 - Curvas cinéticas da extração de semente de graviola, obtidas com adição de cossolvente – 63
Figura 12 - Curvas cinéticas da extração de semente de mangaba, obtidas com adição de cossolvente- 63
Figura 13 - Modelos ajustados aos dados experimentais na curva do ponto central (150 bar; 60 ºC) 65
Figura 14 - Modelos ajustados aos dados experimentais na curva do ponto central (150 bar; 60 ºC) da 66
Figura 15 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob o rendimento global da ELP da semente 71
Figura 16 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob o rendimento global da ELP da semente de mangaba 72
Figura 17 - Curvas de extração global da ELP da semente de graviola 73
Figura 18 - Curvas de extração global da ELP da semente de mangaba 74

Figura 19 - Curvas de extração com os modelos de Fick, 2ª ordem e Peleg ajustados aos.....82
Figura 20 - Curvas de extração com os modelos de Fick, 2ª ordem e Peleg ajustados aos dados 82
Figura 21 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob os CFT da ELP da semente de mangaba.....85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
2 OBJETIVOS 18
2.1 Objetivo geral 18
2.2 Objetivos específicos 18
3 REVISÃO DA LITERATURA 19
3.1 Subprodutos do processamento de frutas 19
3.2 Composição de óleos vegetais 20
3.2.1 Compostos fenólicos 22
3.2.2 Vitamina E 23
3.3 Graviola 24
3.4 Mangaba 25
3.5 Métodos de extração de compostos antioxidantes 26
3.5.1 Extração convencional 26
3.5.2 Extração com líquido pressurizado 27
3.5.3 Extração com fluído supercrítico 29
3.5.4 Cinética de extração e modelos matemáticos para descrição dos processos de EFS 32
3.6 Cinética de extração e modelos matemáticos para descrição dos processos de ELP 33
3.7 Métodos de análise de antioxidantes 36
3.8 Considerações finais da revisão bibliográfica 38
4 MATERIAIS E MÉTODOS 39
4.1 Coleta e preparação das amostras 39
4.2 Caracterização da matéria-prima 39
4.2.1 Teor de umidade 39
4.2.2 Cinzas 39
4.2.3 Proteínas 40
4.2.4 Lipídios 40
4.2.5 Fibras 41
4.2.6 Carboidratos 41
4.3 Caracterização do leito de partículas 41

4.3.1 Diâmetro médio da partícula 42
4.3.2 Densidade real 42
4.3.3 Densidade aparente 42
4.3.4 Porosidade 42
4.4 Obtenção dos óleos 43
4.4.1 Extração em Soxhlet 43
4.4.2 Extração com fluido supercrítico 43
4.4.3 Extração com líquido pressurizado 45
4.5 Cinéticas de extração 47
4.5.1 Estimação dos parâmetros cinéticos de transferência de massa 47
4.6 Determinação do conteúdo de compostos fenólicos totais 48
4.6.1 Construção da curva de calibração de ácido gálico 48
4.6.2 Determinação do conteúdo de fenólicos totais 49
4.7 Determinação da atividade antioxidante total pelo sequestro do radical DPPH 49
4.7.1 Determinação da atividade antioxidante total (AAT) 49
4.8 Perfil químico dos extratos 50
4.8.1 Vitamina E (α-tocoferol) 50
4.8.2 Compostos fenólicos 51
4.9 Análise estatística 52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
5.1 Caracterização da matéria-prima 53
5.2 Caracterização do leito de partículas 54
5.3 Extração com fluido supercrítico 55
5.3.1 Testes preliminares com CO_2 puro e CO_2+5% etanol 56
5.3.2 Análise do rendimento - SC-CO_2+5% de etanol 59
5.3.3 Cinéticas de extração e estimação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa 62
5.3.4 Compostos fenólicos totais 66
5.3.5 Atividade antioxidante 68
5.4 Extração com líquido pressurizado 69
5.4.1 Análise do rendimento 69
5.4.2 Cinética de extração e estimação dos parâmetros cinéticos e de transferências de massa 73

5.4.3 Análise dos compostos fenólicos totais 83
5.4.4 Efeito das variáveis na atividade antioxidante 85
5.5 Comparação das técnicas de extração 87
5.6 Perfil químico dos óleos 89
5.6.1 Compostos fenólicos 89
5.6.2 Vitamina E 92
5.7 Considerações finais dos resultados obtidos 92
6 CONCLUSÃO 94
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 97

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos é um problema mundial, em que todos os anos, cerca de um terço dos alimentos produzidos, em todo mundo, são perdidos ou desperdiçados. Vários são os impactos gerados, sejam eles: sociais, econômicos e ambientais e que repercutem diretamente na segurança alimentar, nutricional, recursos naturais e mudanças climáticas. (FAO, 2017).

O setor agrícola vem crescendo cada vez mais com a grande demanda por alimentos, no entanto, as perdas e os desperdícios de alimentos vêm aumentando em todo o mundo, desde a colheita até o consumidor, seja na forma *in natura* ou através de produtos industrializados. A agroindústria, por exemplo, tem uma forte contribuição na economia do Brasil, principalmente a indústria de processamento de frutas, que é uma grande geradora de resíduos sólidos, geralmente compostos por sementes e casca.

O aproveitamento de resíduos sólidos é uma forma de melhorar a economia do processamento de frutas de forma que traz benefícios ao meio ambiente e ao ser humano. Diversos estudos vêm buscando soluções para valorização dos subprodutos, com intuito de promover sistemas alimentares sustentáveis que abranjam tanto a produção alimentar sustentável quanto o consumo e dietas sustentáveis através da redução de resíduos, tendo em vista o aproveitamento máximo dos recursos alimentícios.

Os subprodutos agroindustriais são fontes de componentes valiosos em sua composição, possuem propriedades funcionais, e podem ser aplicados como aditivos alimentares que conferem propriedades antimicrobianas, corantes, sabor, em meio a outros benefícios. O óleo proveniente das partes não comestíveis das frutas que são descartadas da agroindústria pode ser uma fonte de ácidos graxos, vitaminas, compostos fenólicos, dentre outros produtos naturais de alto valor agregado.

A região Nordeste do Brasil é uma região de grande produção de frutas e por essa razão, possui muitas indústrias de processamento de frutas. Dentre as frutas com grande aceitação nesta região destacam-se as frutas graviola (*Annona Muricata* L) e mangaba (*Hancornia Speciosa* Gomes), que devido à elevada demanda por produtos dessas frutas são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos (sementes).

Os resíduos sólidos do processamento da graviola e mangaba podem ser fontes de óleo de altíssima qualidade e representar nova classe de alimentos funcionais que não foram completamente explorados e que podem contribuir na prevenção de doenças.

Assim, é necessário obter um processo eficiente de extração de óleo, que assegure um produto de qualidade e seguro, através de meios alternativos de extração que sejam suficientes para substituir os atuais meios convencionais, principalmente àqueles que utilizam solventes orgânicos. A utilização de tecnologias alternativas, também conhecidas como tecnologias verdes, contribuem para o aproveitamento sustentável de resíduos, na extração de compostos nutracêuticos, como é o caso dos compostos antioxidantes. Essas técnicas de extração são ambientalmente amigáveis, por serem técnicas em que são isentas ou utilizam pequenas quantidades de solventes orgânicos em seu processo.

Assim, visando o aproveitamento dos resíduos do processamento de graviola e mangaba, minimizando perdas e o descarte inadequado, somado a obtenção de produtos com propriedades funcionais de alto valor agregado, neste trabalho, foram investigadas as extrações de óleo por processo de extração convencional (Soxhlet) e alternativo (EFS – Extração com Fluido Supercrítico; ELP – Extração com Líquido Pressurizado).

Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica que mostra a importância do aproveitamento de resíduos agroindustriais, além disso, foram expostas as características das frutas graviola e mangaba e a possível potencialidade dos resíduos sólidos do processamento dessas frutas quanto à obtenção de óleo de alta qualidade, também aborda as técnicas de extração convencionais e alternativas para processos de extração de óleo com sólido/gás e sólido/líquido, modelos matemáticos para estimação dos parâmetros cinéticos, bem como uma revisão das metodologias empregadas para análises de antioxidantes. Em seguida foram definidas as metodologias de extração e análises.

As técnicas de extração foram comparadas quanto ao rendimento e qualidade dos óleos (AA – Atividade antioxidante; CFT – Compostos Fenólicos Totais), quanto ao perfil químico dos extratos (α-tocoferol, compostos fenólicos) e verificado o perfil cinético para as extrações EFS e ELP em leito fixo através da estimação de parâmetros de transferência de massa nos processos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar diferentes técnicas de extração de óleo de resíduos do processamento de graviola e mangaba através da comparação de método convencional com alternativos e comparar as técnicas quanto ao rendimento, qualidade dos extratos e comportamento cinético.

2.2 Objetivos específicos

a) Obter extratos de resíduos de mangaba e graviola por meio de extração em Soxhlet, extração com líquido pressurizado com solvente etanol e extração supercrítica com dióxido de carbono puro e com etanol como cossolvente;

b) Obter as curvas cinéticas de rendimento de extração dos sistemas de extração com líquido pressurizado e supercrítico;

c) Avaliar os parâmetros de transferência de massa e cinéticos através do ajuste de modelos matemáticos;

d) Determinar a atividade antioxidante dos óleos;

e) Determinar o teor de compostos fenólicos totais dos óleos;

f) Verificar a influência das variáveis independentes nos processos de extração com líquido pressurizado e extração supercrítica quanto ao rendimento, quantidade de fenóis totais e atividade antioxidante;

g) Identificar e quantificar os principais componentes químicos dos óleos através de técnicas cromatográficas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nas seções 3.1 a 3.7 é apresentado o desenvolvimento da revisão teórica e da literatura referente ao objeto de pesquisa proposto neste trabalho.

3.1 Subprodutos do processamento de frutas

Nos últimos anos, o setor agrícola tem aumentado sua produção para atender a demanda global por alimentos. Estima-se que em média 800 mil toneladas de produtos vegetais como frutas e verduras sejam produzidas por ano no mundo. Uma parte destas frutas é diretamente destinada à indústria objetivando a produção de produtos provenientes da parte comestível da fruta (AYALA-ZAVALA *et al.*, 2011). Dependendo da fruta a ser processada, cerca de 30% do peso são partes não aproveitáveis do processamento, nos quais são considerados resíduos ou subprodutos (do NASCIMENTO FILHO e FRANCO, 2015).

Os subprodutos gerados do processamento de frutas podem afetar a economia de cultivo de culturas tropicais. Dependendo da fruta, esses resíduos são compostos de casca, sementes, bagaço e são gerados em várias etapas de processamento na indústria, muitas vezes sem destinação são descartados (SILVA, *et al.*, 2014).

A geração de resíduos sólidos é um problema global que vem gerando muita discussão entre os países desenvolvidos e em desenvolvimento. A grande urbanização, a alta demanda por alimentos no mundo e o uso não produtivo de recursos naturais repercutem na disponibilidade de alimentos, além de gerar impactos sociais, econômicos e ambientais (FAO, 2017).

A utilização integral de resíduos gerados na agroindústria é um requisito essencial para minimizar as perdas e favorecer o agronegócio. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) objetiva garantir a produção sustentável de alimentos com intuito de reduzir pela metade o desperdício global de alimentos, para isso algumas medidas estão sendo estabelecidas para minimizar o descarte desses resíduos, por exemplo, a criação de política, estratégia e desenvolvimento de programas para perda de alimentos e redução de resíduos (FAO, 2017).

Os resíduos gerados na agroindústria possuem enorme potencial econômico, que podem levar a uma maior diversidade de produtos direcionados principalmente ao uso humano e trazer benefícios ao meio ambiente. Várias pesquisas estão surgindo, buscando alternativas viáveis de aproveitamento desses excedentes para produção de produtos de alto

valor agregado, como é o caso do aproveitamento de sementes para obtenção de óleos que conferem propriedades bioativas, ou seja, benéficas à saúde (HERRERO *et al*., 2006; YI *et al*., 2009; WIJNGAARD *et al*., 2012)

3.2 Composição de óleos vegetais

Os óleos vegetais são bioprodutos obtidos de matrizes vegetais e conferem propriedades funcionais a saúde dos seres humanos. Dependendo da matriz vegetal, esses óleos são constituídos em sua maior parte por: triglicerídeos, ácidos graxos, terpenóides, compostos fenólicos, tocoferol, tocotrienóis, fitoesteróis e álcoois. Esses compostos conferem aos óleos vegetais propriedades bioativas que promovem benefícios à saúde humana (de MELO, *et al*., 2014).

Os compostos bioativos em plantas podem ser agrupados de acordo com sua estrutura química em: vitaminas antioxidantes, polifenóis, derivados de terpeno, compostos de enxofre, fitoestrogênios, minerais, ácidos graxos poli-insaturados, fibra alimentar e ácido fítico. De forma geral, os compostos bioativos possuem capacidade de sequestro de radicais livres, sejam eles radicais de oxigênio, nitrogênio ou orgânicos. Desempenham funções anticancerígenas, prevenção de doenças do coração dentre outras (BARBA *et al*., 2014).

A classe de compostos antioxidantes é dividida em: antioxidantes sintéticos (butil-hidroxianisol, butil-hidroxitolueno, galato de propila, terc-butil hidroquinona) (EM *et al*., 2009) e antioxidantes naturais. Os antioxidantes sintéticos estão cada vez mais contestados em relação à segurança alimentar, e um forte impulso vêm surgindo para substituí-los por alternativas naturais. Assim, os antioxidantes naturais têm a mesma função dos antioxidantes sintéticos, atuando na prevenção da oxidação de alimentos por combinação da eliminação de radicais livres, metais quelantes pró-oxidativos, extinção do oxigênio singleto e fotossensibilizadores, e inativação da lipoxigenase (GUITARD *et al*., 2016). A Figura 1 apresenta a reação da vitamina C (ácido ascórbico) com o oxigênio singleto produzindo um instável hidroperóxido de ácido ascórbico.

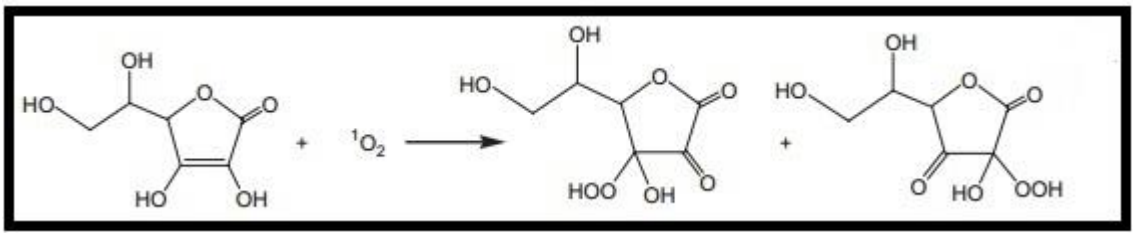

Figura 1 - Formação de hidroxiperóxidos de ácido ascórbico por oxigênio singleto

Fonte: CHOE e MIN (2009).

Os principais antioxidantes naturais são: os compostos fenólicos, vitamina C (ácido ascórbico), carotenoides, alguns compostos a base de proteínas, produtos de reação de Maillard, fosfolipídios, esteróis (CHOE e MIN, 2009) e enzimas (BOROSKI *et al*., 2015).

Óleos vegetais de subprodutos do processamento de frutas têm sido avaliados quanto à quantidade de compostos bioativos (ácidos graxos, triacilgliceróis, tocoferol, fitoesteróis, compostos fenólicos, carotenoides) presentes em sementes.

Silva *et al*. (2014) avaliaram a pontencialidade bioativa dos óleos de subprodutos do processamento de frutas, a saber: abacaxi (*Ananas comosus* L.), acerola (*Malpighia emarginata* DC), monbin (*Spondias mombin* L.), caju (*Anacardium occidentale* L.), goiaba (*Psidium guajava L.*), graviola (*Annona muricata* L.), mamão (*Carica papaya* L.), manga (*Mangifera indica* L.), maracujá (*Passiflora edulis* Sims), pitangueira (*Eugenia uniflora* L.), sapoti (*Manikara zapota* L.) e tamarindo (*Tamarindo indica* L.), reportando valores de ácido graxo linoleico entre 38,8 e 79,4%, além de apresentar quantidades significativas de tocoferóis, fitoesteróis e compostos fenólicos.

Os óleos de sementes podem demonstrar maior atividade antioxidante e quantidade de fenólicos totais do que as partes comestíveis da fruta. Soong e Barlow (2004) estudaram a capacidade antioxidante total e o conteúdo fenólico de porções comestíveis e sementes de abacate, jaca, longan, manga e tamarindo. As sementes mostraram uma atividade antioxidante e conteúdo fenólico maior do que as porções comestíveis.

Jorge *et al*. (2016) caracterizaram os óleos extraídos de sementes de variedades de laranja de Hamlin, Natal, Pera-rio e Valencia (Citrus sinensis) quanto aos níveis de carotenóides totais, compostos fenólicos totais, tocoferóis, fitoesteróis e atividade antioxidante. Os óleos de sementes de laranja apresentaram quantidades expressivas de carotenóides totais (19,01 mg kg^{-1}), compostos fenólicos totais (4,43 g kg^{-1}), α-tocoferol (135,65 mg kg^{-1}) e fitoesteróis (1304,2 mg kg^{-1}) e a atividade antioxidante variou de 56,0% (Natal) a 70,2% (Pera-rio). Isso mostra que os resíduos são potenciais fontes de compostos

que proporcionam benefícios a saúde, sendo que os óleos podem ser aplicados na indústria de forma a atuar na prevenção de doenças.

3.2.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos, também denominados de polifenóis, são uma classe de antioxidantes que possuem um papel importante na atividade antioxidante, atuam como agentes redutores, doadores de hidrogênio, eliminadores de oxigênio singleto, possuem capacidade de quelar metais e atuam como catalisadores de reações de oxidação (EMBUSCADO, 2015).

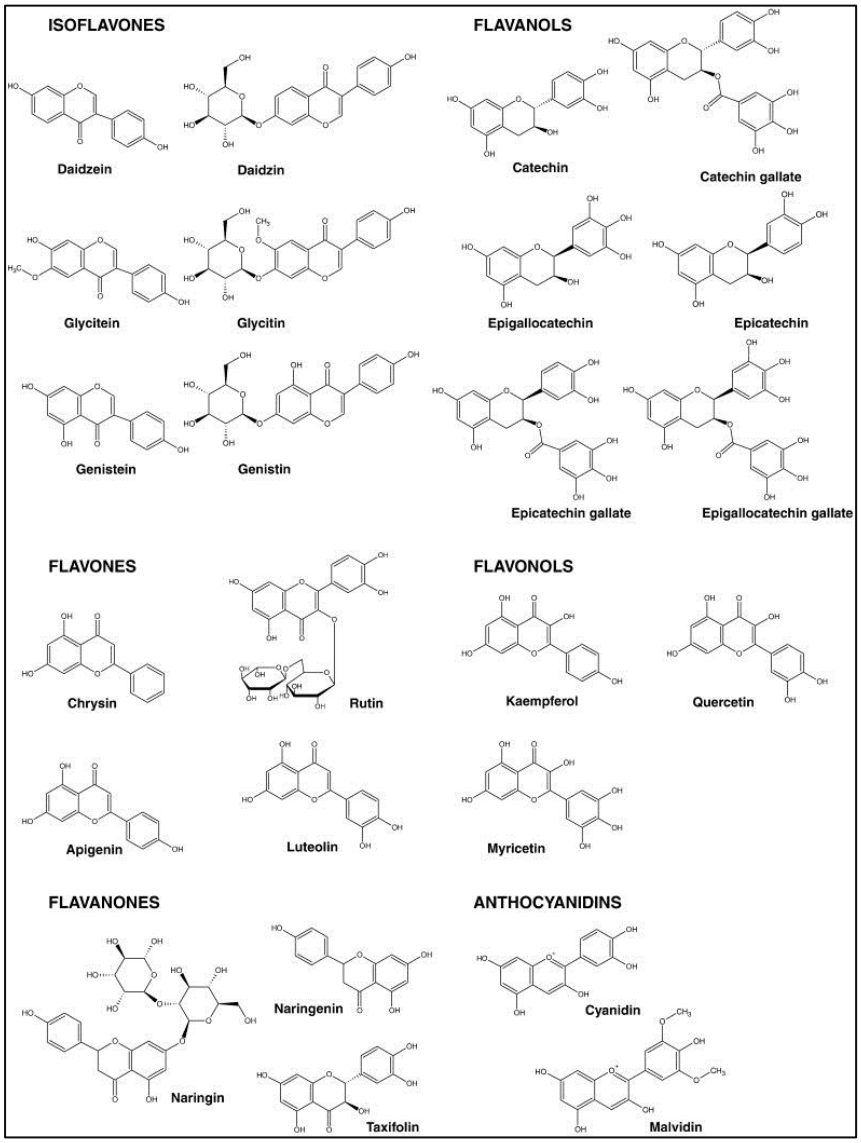

Figura 2 - Flavonoides encontrados na natureza

Fonte: MARTINS *et al.* (2011)

Os polifenóis são classificados de acordo com o peso molecular e o número de carbonos existentes em sua estrutura, abrangem os ácidos fenólicos, flavonoides e taninos. A atividade antioxidante desses compostos é determinada pela posição dos grupos hidroxilos e da natureza de substituições nos anéis aromáticos (BALASUNDRAM *et al*., 2006). Nas Figuras 2 e 3 são apresentados alguns polifenóis e suas respectivas estruturas para os flavonoides e os ácidos fenólicos, respectivamente.

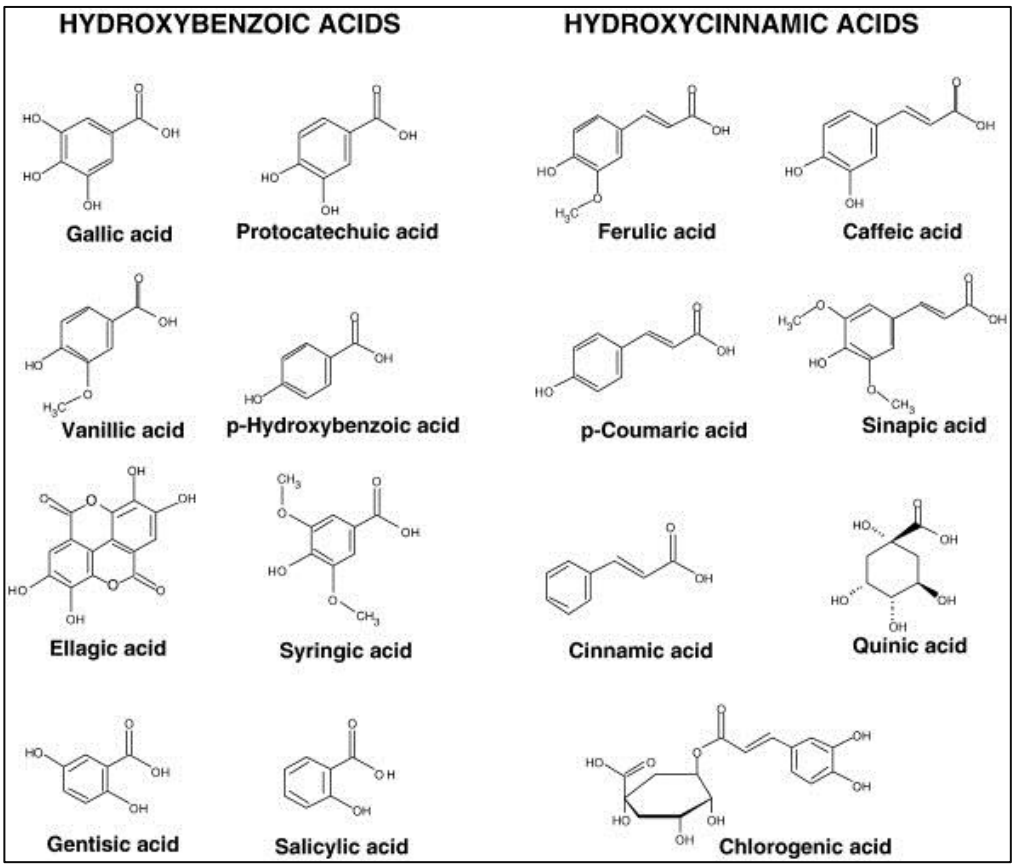

Figura 3 - Ácidos fenólicos encontrados na natureza

Fonte: MARTINS *et al*. (2011)

3.2.2 Vitamina E

Na natureza a vitamina E é composta por tocoferois (α-, β-, γ-, σ-), sendo que o composto mais abundante em óleos vegetais e com maior função bioativa é o α-tocoferol. É um poderoso composto que atua como antioxidante ou pró-oxidante (FRANKEL, 1996).

A quantidade de tocoferol em óleos de várias sementes de frutas foi avaliada por da Silva e Jorge (2014) e constataram que os compostos componentes majoritários nas amostras foram os isômeros α- e γ-tocoferol, que atuam como protetores contra processos oxidativos das frações lipídicas

Zhao *et al*. (2017) ao investigar a quantidade de vitamina E presente em subprodutos de uva mascadinha, identificou dois isômeros em sua composição α-tocoferol (4,17 mg/$g_{óleo}$ – 23,07 mg/$g_{óleo}$) e γ-tocoferol (17,30 mg/$g_{óleo}$ – 115,72 mg/$g_{óleo}$), sendo que o isômero γ-tocoferol foi encontrado em maior quantidade.

3.3 Graviola

As frutas são fontes de compostos antioxidantes e desempenham um papel importante na dieta humana por possuírem compostos como os polifenóis, vitaminas A, B, C, E e carotenoides (LIM *et al*., 2007; MELO *et al*., 2008).

A gravioleira (*Annona muricata* L.) é uma fruteira tropical, amplamente disseminada nas regiões litorâneas e semi-árido do Nordeste brasileiro, onde encontra condições edafoclimáticas ideais para o seu desenvolvimento (EMBRAPA, 2016). Tem grande destaque por possuir potencial de comercialização no mercado externo e interno (COOPERCITRUS, 2017). Poucos dados na literatura estão disponíveis quanto à obtenção de óleo de resíduos de processamento dessa fruta e avaliação de seu potencial antioxidante.

É uma fruta promissora como agente antioxidante e anticancerígeno por ser rica em metabólitos secundários como: taninos, alcalóides, saponinas, terpenóides, flavonóides, cumarinas, lactonas, antraquinonas, glicosídeos cardíacos, fenóis e fitoesteróis. Esses compostos podem estar relacionados a atividades que trazem benefícios à saúde como: antioxidante, anti-inflamatória, anti-cancer, anti-bacteriana, anti-viral, anti-alérgico (GAVAMUKULYA *et al*., 2014; JIMÉNEZ *et al*., 2014)

Son *et al*. (2015) ao determinarem componentes bioativos de extratos obtidos a vapor e etanólicos de folhas de Graviola identificaram flavonoides na composição, sendo a rutina, o kaempferol-rutinosídeo e a vitamina U os compostos identificados.

Vijayameena *et al*. (2013) ao avaliarem fitoquimicos, atividades antioxidantes e antibacterianas em extratos aquosos e etanólicos de várias partes da planta da *Annona muricata*, reportaram valores de 66,6% de vitamina C presente no extrato aquoso da folha e 26,8% de vitamina E no extrato etanólico da semente, além disso, eles obtiveram altos valores

de proteína e fenólicos no extrato aquoso e de carboidratos no extrato etanólico. Foi reportado também que o extrato etanólico da folha apresentou propriedades antimicrobianas.

3.4 Mangaba

A mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes), árvore frutífera nativa do Brasil, é encontrada em regiões em abundância no Nordeste em áreas de tabuleiros costeiros e baixadas litorâneas. Seus frutos são denominados de "mangaba" e sua utilização está sendo rapidamente difundida devido à aceitação (EMBRAPA, 2016). A mangaba é muito utilizada pela agroindústria quando comparada a outras frutas do Nordeste, pode ser consumida *in natura* ou processada na forma de sorvete, suco, geleia, doces e licor (SANTOS *et al*., 2012).

O estado de Sergipe detém a maior produção de mangaba do país, e merece destaque pela produção nos anos de 2004-2013 em que acumulou uma produção de 4129 toneladas, seguido por Bahia com 1429 toneladas e Paraíba com 754 toneladas. O extrativismo da mangaba em Sergipe, muitas vezes realizado por mulheres do grupo Catadoras de Mangaba, tem colaborado com a economia local, o beneficiamento de diversas famílias e a conservação das mangabeiras (SANTOS e SOUZA, 2016)

A mangaba é considerada uma fonte de compostos antioxidantes por apresentar altos níveis de compostos fenólicos e ácido ascórbico somado a alta atividade antioxidante (RUFINO *et al*., 2010; LIMA, *et al*., 2015).

Almeida *et al*. (2011) avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos, vitamina C e antocianinas em 11 frutas exóticas cultivadas no Brasil, dentre elas a mangaba apresentou altos níveis de compostos fenólicos e vitamina C com quantidade superior a frutas abacaxi, tamarindo, ciriguela, mamão, jaca. Esses compostos presentes na mangaba favoreceram uma atividade antioxidante superior.

A polpa da fruta mangaba apresenta potencial antimutagênico, além disso, mostra-se ser uma fonte de compostos fenólicos como: rutina, catequina, ácido gálico, ácido clorogênico, ácido vanílico, ácido o-cumárico e ácido rosmarínico em sua composição, nos quais conferem uma alta atividade antioxidante (LIMA *et al*., 2015)

Dados relacionados ao aproveitamento dos resíduos da mangaba, como as sementes, são escassos na literatura e a avaliação de seu potencial antioxidante não foi encontrado na literatura.

3.5 Métodos de extração de compostos antioxidantes

Diversas são as técnicas de extração de compostos bioativos. A seguir são feitas considerações sobre algumas destas técnicas.

3.5.1 Extração convencional

As técnicas clássicas de extrações convencionais são a extração de Soxhlet, por maceração e hidrodestilação. A eficiência dessas extrações convencionais na extração de compostos bioativos depende muito do solvente utilizado, da polaridade dos compostos a serem extraídos, da afinidade molecular entre solvente com o soluto, da transferência de massa, segurança ambiental, toxicidade e custo. As limitações dessas técnicas são os longos tempos de extração, o dispendioso consumo e exigência de alta pureza de solventes, necessidade de uma segunda etapa para separação do solvente do soluto, baixa seletividade e decomposição de compostos termolábeis (AZMIR *et al*., 2013).

Soong e Barlow (2004), ao extrair óleos de sementes de abacate, jaca, longan, manga e tamarindo a partir de técnica convencional com refluxo de solvente orgânico etanol 50%, verificaram que possuem alta atividade antioxidante e quantidade de compostos fenólicos maiores que a parte comestível.

A extração com solvente convencional é a técnica mais aplicada em escala industrial para extrair compostos bioativos de matrizes vegetais sob diferentes fases (sólido, líquido e vapor). Com intuito de evitar ou minimizar a utilização de solventes orgânicos, encurtar o tempo de extração, diminuir a temperatura de extração, intensificar o processo de transferência de massa, aumentar os rendimentos de extração preservando a qualidade do extrato e reduzir o consumo de energia, tecnologias alternativas (não-convencionais) estão sendo estudadas pelas indústrias de alimentos para atender as exigências de consumidores em relação aos produtos minimamente processados e subprodutos para atender exigências do conceito de extração verde (BARBA *et al*., 2016).

3.5.2 Extração com líquido pressurizado

A extração com líquido pressurizado (ELP), também conhecida como extração com fluído acelerado (EFA) e como extração com solvente a alta pressão (ESAP), é um processo em que ocorre aplicação de altas pressões e temperaturas (NIETO *et al*., 2010). O primeiro trabalho publicado que descreveu o processo de ELP foi em 1996. Na extração com fluido acelerado, o solvente de extração é mantido em condições acima do ponto de ebulição, mas o solvente se mantém em estado líquido. Portanto, o processo de ELP aumenta a taxa de solubilidade e a transferência de massa devido uma redução da viscosidade e da tensão superficial (RICHTER *et al*., 1996).

A técnica de extração com solvente acelerado é considerada uma tecnologia ambientalmente amigável, por ser possível a escolha de solventes considerados seguros e pode ser aplicada na extração de compostos naturais. É considerada uma técnica seletiva que é favorecida pelo simples ajuste dos parâmetros de processo e que pode extrair compostos de alto valor agregado de subprodutos de indústrias de alimentos (PAES *et al*., 2014). Geralmente a ELP, é aplicada na extração de metabólitos secundários, como compostos fenólicos e carotenoides em alimentos e plantas (BRUSOTTI *et al*., 2014).

He *et al*. (2012), na extração de compostos fenólicos de sementes de rumã com água em estado subcrítico, com condições do processo que possui temperatura elevada e pressão suficiente para manter a água em estado líquido, mostraram que o aumento da temperatura e a redução da constante dielétrica próxima de solventes orgânicos como etanol e metanol, acarretou em uma maior extração de compostos fenólicos, no entanto a medida que a aumentou-se a temperatura houve um decréscimo na quantidade total desses compostos, devido a degradação ocasionado por altas temperaturas.

A extração com líquido pressurizado pode ser executada em método estático ou dinâmico. O método estático consiste no preenchimento de uma célula com a matriz a ser analisada e o solvente, seguido por aquecimento que gera pressão, e em intervalos de tempos definidos, o solvente é renovado na célula. No método dinâmico, o solvente é bombeado para o leito fixo em fluxo, temperatura e pressão constantes até um tempo final previamente determinado. Ambos os métodos aumentam a taxa de difusão e vários parâmetros como tamanho da partícula, solvente, pressão e temperatura podem ser influentes no processo (KAUFMANN *et al*., 2001).

Dentre os solventes de extração utilizados em processos com líquidos pressurizados estão o metanol, etanol, hexano, heptano, dioxano, acetonitrila, ácidos, formaldeído,

tetraidrofurano, água, ou mistura de solventes. A escolha do solvente a ser utilizado é baseada no conceito de “solventes verdes”, ou seja, que não seja muito agressivo ao meio ambiente (MUSTAFA e TURNER, 2011).

A temperatura é um parâmetro de grande influência em um processo de ELP pelo fato de melhorar a eficiência de extração, perturbar as interações dipolo e pontes de hidrogênio entre o analito e a matriz ao diminuir a energia de ativação necessária para a dessorção, diminui a tensão superficial e a viscosidade do solvente, em temperaturas mais elevadas a taxa de difusão é melhorada que em consequência reduz o tempo de extração. Por outro lado, o aumento da temperatura reduz a seletividade do processo e degrada compostos termolábeis (MORENO *et al*., 2007; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al*., 2008; VICENTE *et al.*, 2012).

A pressão permite que o solvente atinja temperaturas acima do seu ponto de ebulição mantendo-o líquido, sendo esta outra vantagem do processo de ELP. Assim, como a temperatura, a pressão é um parâmetro importante que permite redução da tensão superficial do solvente e auxilia no melhoramento da taxa de transferência de massa. A aplicação de altas pressões reduz a quantidade de bolhas de ar que aparecem no interior da matriz e que impedem o contato do solvente com o analito. Essas condições aumentam a cinética de solubilidade e dessorção do analito da amostra (CHOI *et al*., 2003; DENG *et al*., 2005).

A ELP é uma técnica de extração muito interessante para extrair compostos fenólicos de amostras de plantas (KHODDAMI *et al*., 2013). A temperatura, a pressão, o tamanho de partícula e o volume de descarga tiveram influência na extração de compostos fenólicos de salsa (*Petroselinum Crispum*) (LUTHRIA, 2008).

Compostos fenólicos individuais como o galocatequina, catequina, epicatequina, galato, ácido cafeico, ácido clorogênico e miricetina foram recuperados de várias partes da *Anatolia Propolis* usando a ELP na condição ideal de 40 ºC, 1500 psi e 15 min (ERDOGAN *et al*., 2011).

A extração com líquido pressurizado é uma técnica em que reduz a perda de solventes durante o processo de produção e possui como vantagem a possibilidade de extrair fitoquímicos, dependendo da escolha do solvente de extração, compostos polares, tais como os polifenóis, podem ser extraídos da matriz vegetal. Solventes como etanol e água são largamente utilizados, sendo o etanol mais seletivo do ponto de vista de extração de compostos fenólicos (PAES *et al*., 2014).

3.5.3 Extração com fluído supercrítico

O estado supercrítico é alcançado quando a temperatura (T_c) e pressão (P_c) estão acima do estado crítico, de acordo com a Figura 4. Nessa região, as propriedades do estado líquido e gasoso desaparecem e nenhum fluido pode ser liquefeito com o aumento da pressão ou gás pode ser formado por aumento da temperatura. (SIHVONEN *et al*., 1999)

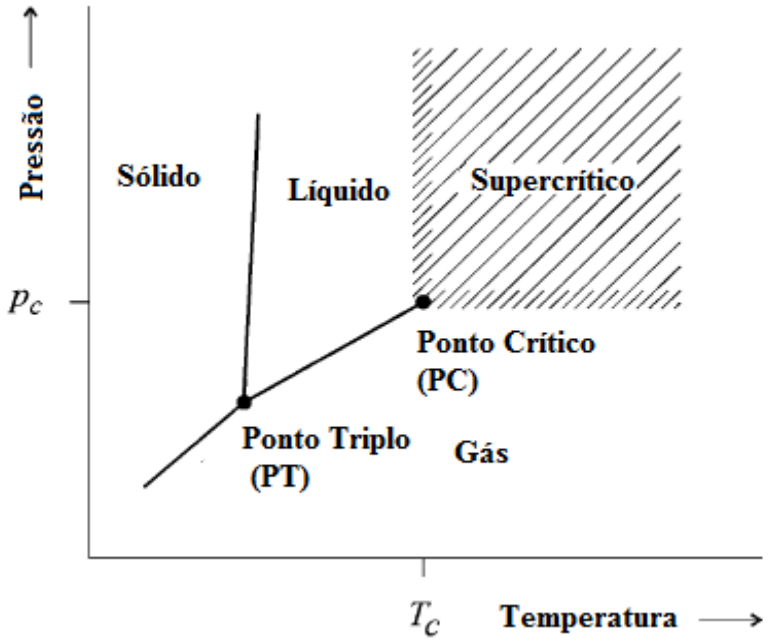

Figura 4 - Definição do estado supercrítico para um componente puro

Fonte: Brunner (1994) apud Brunner (2005)

O fluido em seu estado supercrítico assume características próprias, no qual a viscosidade, a densidade, a constante dielétrica e a difusividade podem ser ajustadas apenas com o controle da pressão e temperatura nos limites do estado crítico, essas características são mostradas na Tabela 1. De forma geral, os fluidos supercríticos possuem coeficiente de difusão mais elevado, menor viscosidade e tensão superficial quando comparados com solventes líquidos, que conduz uma maior taxa de transferência de massa e, consequentemente, melhores rendimentos de extrato (SIHVONEN *et al*., 1999).

Tabela 1 Propriedades físicas dos fluidos em estado gás, líquido (em condições ambiente) e supercrítico

Propriedade Física	**Gás**	**Supercrítico**	**Líquido**
Densidade (kg m^{-3})	0,60 – 2,00	200 – 900	600 – 1000
Viscosidade Dinâmica (mPa s)	0,01 – 0,30	0,001 –0,003	0,20 – 3,00
Coeficiente de Difusão (10^6 m^2 s^{-1})	10 – 40	0,07	20 – 40
Tensão Superficial (dyn cm^{-2})	—	—	20 – 40

Fonte: Sánchez-Camargo *et al*. (2013)

Dentre os fluídos propostos para extração com fluído supercrítico (EFS) estão o dióxido de carbono, propano, butano e éter dimetílico. O dióxido de carbono supercrítico (SC-CO_2) é o composto mais utilizado por possuir vantagens que incluem as baixas condições para atingir o estado supercrítico com temperatura crítica (304,1 K) e pressão crítica moderada (7,28 MPa), que o torna um solvente ideal para extração de compostos termolábeis. O processo com CO_2 cria um meio ausente de oxigênio, onde podem ser evitadas reações de oxidação de compostos antioxidantes, é ambientalmente amigável, possui alta difusividade, pode ser facilmente associado a solventes polares (cossolventes) em quantidades variáveis com a despressurização é facilmente separado do óleo, vantagem que conduz a óleos livre de solventes (MURGA *et al*., 2000).

Óleos obtidos com CO_2 supercrítico são de alta qualidade, rico em componentes nutricionais benéficos à saúde e provenientes de subprodutos de indústrias agroindustriais (MOHAMED *et al*., 2016).

Alguns parâmetros devem ser considerados para conduzir um processo de EFS, eles influenciam diretamente no processo de extração supercrítica para se alcançar um processo eficiente.

A pressão e a temperatura são parâmetros de grande significância em um processo de EFS. O aumento da pressão e da temperatura possui um efeito significativo no rendimento de extrato (JU *et al*., 2010). O aumento da pressão, de forma geral, aumenta a densidade do SC-CO_2, que conduz a uma maior solubilidade do soluto em decorrência do aumento do poder solvente e da densidade do CO_2 supercrítico (SANTOS *et al*., 2015a). A temperatura tem efeito negativo sobre a densidade do fluído supercrítico e efeito positivo na pressão de vapor do soluto, quanto maior for a temperatura maior será a transferência de soluto da matriz para o SC-CO_2. Esse fenômeno chamado de crossover gera uma concorrência entre a densidade e a pressão de vapor, que dependendo da região de solubilidade no *crossover* uma força irá sobrepor à outra (ZUKNIK *et al*., 2016).

Estudando a influência da temperatura e da pressão no rendimento de extratos de semente de cereja, SANTOS *et al*. (2015a) ao avaliar diferentes condições de pressão e temperatura, nas quais possuíam uma densidade associada, verificou que elevadas densidades aumentam o poder de solvatação do fluido supercrítico e, em consequência, aumenta o rendimento dos extratos. A pressão foi a variável de influência no processo e os melhores rendimentos associados e a temperatura tiveram papel importante na manutenção da integridade de compostos termolábeis obtidos nas condições de maior pressão e menor temperatura, isto mostra que o SC-CO_2 tem uma maior vantagem em relação aos métodos convencionais em que são utilizados a altas temperaturas.

O uso de cossolventes no processo de extração é outro parâmetro a ser considerado na condução de processo de EFS. O CO_2 possui como desvantagem baixa polaridade que é dita como um problema por solubilizar analitos de baixa polaridade, para solucionar esse problema, a adição de cossolventes polares como auxiliares de extração ao CO_2 supercrítico tem mostrado excelentes resultados, em pequenas quantidades (até 10% do volume) (SEDLÁKOVÁ *et al*., 2003).

Os cossolventes comumente utilizados em extrações com SC-CO_2 são: etanol, metanol, água, diclorometano, n-hexano, óleos vegetais, misturas de solventes. A aplicação de cossolventes é dominada pelo etanol seguida pelo metanol. O etanol é inócuo a saúde humana e ao meio ambiente, uma grande vantagem quando comparado ao metanol e n-hexano, particularmente quando a EFS é para aplicação em indústrias de alimentos, cosméticos e farmacos (MELO, *et al*., 2014). A escolha do cossolvente, a ser utilizado vai depender da toxicidade, custo e do extrato final obtido (MURGA *et al*., 2000).

Estudos para avaliar a influência de cossolvente na extração de escaleno e tocoferol de semente de amaranto com SC-CO_2 e etanol na proporção de 2-5% como cossolvente, proporcionou um aumento do rendimento de 2 a 3 vezes quando comparado ao rendimento do CO_2 puro, e notadamente, foi observado um aumento na atividade antioxidante dos extratos quando o solvente polar foi adicionado ao SC-CO_2 (KRAUJALIS e VENSKUTONIS, 2013)

O etanol em comparação com outros cossolventes como o acetato de etila e diclorometano em diferentes proporções junto ao SC-CO_2 favorece um maior rendimento de extrato de 3,81% (m m^{-1}) para 1,01% (m m^{-1}) para etanol como cossolvente e CO_2 puro, respectivamente, e uma excelente qualidade de óleo extraído com uma maior atividade antioxidante (KITZBERGER *et al*., 2007).

O uso de etanol como cossolvente em extração com SC-CO_2 proporciona um aumento significativo de rendimento de extrato, em razão do aumento da solubilidade de

compostos polares, além disso, contribui para a extração de compostos fenólicos (REIS *et al*., 2016).

3.5.4 Cinética de extração e modelos matemáticos para descrição dos processos de EFS

O estudo mais aprofundado das cinéticas de extração em processos com fluidos pressurizados é essencial para a otimização de processos, o aumento de escala e o estudo da viabilidade econômica. Através das cinéticas de extração é possível o conhecimento de vários parâmetros de transferência de massa e solubilidade. De forma geral, as curvas de extração correspondem à relação entre a massa de extrato ou porcentagem de extração e o tempo (CAMPOS *et al*., 2005; PESSOA *et al*., 2015).

As curvas cinéticas de extração não apresentam comportamento linear com o tempo e são divididas em três regiões (MOURA *et al*., 2012):

a) Etapa da taxa de transferência de massa constante ou CER (*Constant Extraction Rate*) – período controlado pelo fenômeno de convecção;
b) Etapa da taxa de transferência de massa decrescente ou FER (*Falling Extraction Rate*) – período controlado pela transferência de massa por convecção e difusão;
c) Etapa controlada pela difusão ou DCR (*Diffusion Controlled Rate*) – período controlado pela transferência de massa no sólido.

Diversos modelos na literatura permitem o estudo dos parâmetros de transferência de massa a partir das cinéticas de extração, no entanto, algumas hipóteses são assumidas para diferenciá-los, sejam elas dadas para cada fenômeno ou até mesmo ignorar alguns deles (MARTÍNEZ *et al*., 2003). Dentre os modelos disponíveis para descrever as curvas de extração global está o modelo logístico de Martínez *et al*. (2003) e o modelo de dessorção de Tan e Liou (1989).

O modelo logístico de Martinez *et al*. (2003) assume o extrato como uma mistura de componentes químicos similares, ou seja, um pseudocomponente. No balanço de massa o acúmulo e a dispersão na fase fluida não são influentes quando comparados com o fenômeno de convecção. Este modelo possui dois parâmetros ajustáveis t_m e b e podem ser encontrados através das Equações (1) e (2).

$$m_{ext}(h = H, t) = \frac{m_0}{\exp(bt_m)}\left[\frac{1+\exp(bt_m)}{1+\exp(b(t_m - t))} - 1\right] \qquad (1)$$

$$m_0 = x_0 m_t \quad (2)$$

Sendo m_{ext} é a massa de extrato (g), m_0 é a massa inicial total de soluto no leito de extração (g), x_0 é a razão mássica inicial de soluto extraível, m_t é a massa total de sólido na coluna de extração, t é o tempo de extração (s), h é a coordenada axial, H é o comprimento total do leito, b (min^{-1}) e t_m (min) são parâmetros ajustáveis do modelo.

O modelo de dessorção apresentado por Tan e Liou (1989) descreve o processo de transferência entre o soluto e o solvente como um modelo de primeira ordem, com um único parâmetro ajustável que é o coeficiente de dessorção (k_d), sendo este dependente da temperatura, a solução analítica desse modelo pode ser encontrada através das Equações (3), (4) e (6).

$$m(m = H, t) = \frac{A}{k_d}\left[1 - \exp(k_d B)\right]\left[\exp(-k_d t) - 1\right] \quad (3)$$

$$A = \frac{\dot{m}_F (1-\varepsilon) X_0 \rho_S}{\varepsilon \rho_F} \quad (4)$$

$$B = \frac{\varepsilon H S \rho_F}{\dot{m}_F} \quad (6)$$

Em que k_d é a constante de dessorção, X_0 é a razão mássica inicial de soluto extraível, H é o comprimento total do leito (m), S é a área transversal do extrator (m^2), ρ_S é a densidade real do sólido ($kg\ m^{-3}$), ρ_F é a densidade a densidade do solvente ($kg\ m^{-3}$), ε a porosidade do leito, m_F é a vazão mássica do solvente ($kg\ s^{-1}$).

3.6 Cinética de extração e modelos matemáticos para descrição dos processos de ELP

Em geral, as cinéticas de extração sólido-líquido possuem duas etapas sendo: a) Etapa de lavagem – nessa fase o óleo disponível na superfície da matriz das células quebradas são arrastadas pelo solvente; b) Etapa de difusão – fase em que o óleo extraído é proveniente de células intactas, que não foram quebradas (AMARANTE *et al*., 2014; XI *et al*., 2014).

Diversos modelos na literatura estão disponíveis para estimar parâmetros de transferência de massa, bem como para simular a extração sólido-líquido. Os modelos são apresentados como empíricos e teóricos. O modelo teórico mais utilizado é o da Lei de Fick que representa a lei fundamental da transferência de massa, porém são encontrados modelos baseados na lei da taxa de segunda ordem e modelos empíricos baseados nas curvas de sorção, como é o caso do modelo de Peleg (XI *et al*., 2014).

O modelo modificado da lei de Fick proposto por Perez *et al*. (2011) considera que as partículas presentes no leito são esféricas, e é descrito pela Equação (7).

$$\frac{C_t}{C_S} = 1 - A\exp\left[-\beta_1 t\right] \tag{7}$$

Em que C_t é o rendimento de extração no tempo t ($g_{óleo}$/100 g de semente); C_s é o rendimento de extração no equilíbrio ($g_{óleo}$/100 g de semente); A e B_1 são parâmetros ajustáveis do modelo, em que representam a concentração média de óleo extraído da superfície das partículas na etapa de lavagem e a difusividade efetiva, respectivamente, e são definidos pelas Equações (8) - (10);

$$\mathrm{A} = \left(1 - \frac{\mathrm{C_0}}{\mathrm{C_s}}\right)\mathrm{A_1}\exp^{\mathrm{B_1 t_0}} \tag{8}$$

$$\mathrm{A_1} = \frac{6}{\pi^2} \tag{9}$$

$$\mathrm{B_1} = \frac{\mathrm{D_e}\pi^2}{\mathrm{R_P^2}} \tag{10}$$

Sendo C_0 rendimento de óleo na etapa de lavagem; A_1 e B_1 definidos para geometria esférica; D_e é o coeficiente de difusividade efetivo ($m^2\ s^{-1}$); R_p é o raio médio da partícula (m).

O modelo de segunda ordem aplicado em extração com etanol pressurizado por Colivet *et al*. (2016) é definido pela Equação (11)

$$\frac{\mathrm{dC_t}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k}\left(\mathrm{C_s} - \mathrm{C_t}\right)^2 \tag{11}$$

Onde C_s é a capacidade de extração ($g_{óleo}$/100 g de semente); C_t é a concentração de óleo ($g_{óleo}$/100 g de semente) no tempo t (min); k é a taxa de extração de segunda ordem (100 g semente/$g_{óleo}$ min).

Considerando as condições de t = 0 a t e C_t = 0 a C_t na Equação (11) e linearizando o modelo toma da equação (12).

$$C_t = \frac{C_S^2 kt}{1 + C_S kt} \tag{12}$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_S^2} + \frac{t}{C_S} \tag{13}$$

Que rearranjando a Equação (13), temos:

$$\frac{C_t}{t} = \frac{1}{\left(\frac{1}{kC_S^2}\right) + \left(\frac{t}{C_S}\right)} \tag{14}$$

$$h = kC_S^2 \tag{15}$$

Em que h é a taxa de extração inicial com C_t/t aproximadamente no tempo inicial.

O modelo empírico de Peleg aplicado por Bucic-Kojic *et al*. (2007) na extração de compostos fenólicos de semente de uva com etanol é definido pela Equação (16).

$$C_t = \frac{t}{K_1 + K_2 t} \tag{16}$$

Em que C_t é a concentração de óleo no tempo t (min); K_1 é a taxa constante de Peleg (min 100 g de semente/$g_{óleo}$); K_2 é a constante de capacidade de Peleg (100 g de semente/$g_{óleo}$). As constantes K_1 e K_2 estão relacionadas à taxa de extração B_0 ($g_{óleo}$/100 g de semente min) e ao

rendimento máximo de extração C_{SP} ($g_{óleo}$/100 g de semente), respectivamente, conforme definidos pelas Equações (17) e (18).

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (17)$$

$$C_{SP} = \frac{1}{K_2} \quad (18)$$

Poucos trabalhos na literatura com líquidos pressurizados estudaram os parâmetros cinéticos de extração, sendo a maioria aplicada a extrações convencionais com etanol.

Colivet *et al*. (2016) ao obter as cinéticas de extração de semente de melancia, em diferentes células de extração, com temperaturas que variaram entre 40-80 ºC, com ciclos de volume de solvente entre 31 e 78 mL, em pressão de 102,4 atm, aplicaram o modelo modificado da lei Fick, modelo de Peleg e o modelo de segunda ordem e observaram que a temperatura foi um parâmetro que influenciou nos parâmetros ajustados dos modelos e os modelos que melhor se ajustaram aos dados cinéticos foram o de Peleg e o de segunda ordem.

Amarante *et al*. (2014) ao avaliarem a extração de óleo de bolo de Castor, com etanol sob agitação em temperaturas que variaram entre 20-55 ºC aplicaram alguns modelos cinéticos aos dados cinéticos experimentais o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo da Lei de Fick e usando o modelo de Peleg obteve-se baixos coeficientes de determinação e maiores erros relativos.

3.7 Métodos de análise de antioxidantes

Os métodos de análises de antioxidantes são classificados como métodos *in vivo* e *in vitro*. Os primeiros métodos são realizados em organismos vivos, por meio de uma dieta suplementada controlada acompanhada pela eficiência de proteção de lipídios desses compostos ou por meio de acompanhamento de modificações da estrutura de sistemas biológicos e estudar o mecanismo no qual ocorre a oxidação. Os métodos *in vivo* são realizados por meio de biológicos e químicos e avaliam o desempenho do antioxidante frente a um radical ou íon metálico específico ou ainda habilidade de transferir elétrons e/ou doar átomos de hidrogênio (BOROSKI *et al*., 2015).

Os métodos para avaliar capacidade antioxidante *in vitro* podem ser expressos por quantidade total de compostos fenólicos, flavonoides, DPPH (peroxidação do 2,2-difenil-1-picrilhidrazila), ABTS (remoção do radical orgânico 2,2-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico), FRAP (poder do antioxidante de redução férrico), habilidade quelante de ferro, sistema beta-caroteno (captura de radicalar pelos antioxidantes), TRAP (potencial antioxidante de reatividade total), ORAC (capacidade de absorção de radical de oxigênio) (BOROSKI *et al*., 2015).

A quantidade total de compostos fenólicos pode ser determinada pelo método de Folin-Ciocalteau. É um método convenientemente simples e seu reagente principal empregado possui o mesmo nome do método. Esse método inclui monofenóis e polifenóis encontrados na natureza. Devido aos diferentes graus de reação dos fenóis, eles são expressos em miligramas por litro equivalentes de algum padrão de composto fenólico, como por exemplo, o ácido gálico. O reagente de Folin-Ciocalteu possui cor amarela e reage com os compostos fenólicos e é reduzido a um complexo azul de molibdênio-tungstênio, o qual pode ser detectado em 750-765 nm. Para identificação e quantificação de compostos fenólicos específicos a cromatografia líquida é a técnica analítica mais utilizada (SINGLETON *et al*., 1998).

Dependendo da natureza dos compostos presentes na constituição da matriz alguns métodos são mais apropriados que outros. O método DPPH é um método largamente utilizado para determinar a atividade antioxidante por ser solúvel em solventes orgânicos, método rápido, prático e com boa estabilidade. O método baseia-se no sequestro do radical livre DPPH por compostos antioxidantes específicos. Na presença de um doador de hidrogênio ou elétron a intensidade de absorção diminui e a solução com o radical perde cor, mudando do roxo para o amarelo, de acordo com o número de elétrons capturados (SUCUPIRA *et al*., 2014).

Estes métodos se tornaram comuns para avaliar os compostos antioxidantes em extratos de diversas matrizes como frutas e resíduos de processamento de frutas (FU *et al*., 2011; MELO *et al*., 2011; REIS *et al*., 2016).

Sendo requerida análise mais específica de compostos antioxidantes de alto peso molecular, a cromatografia líquida de alto eficiência (CLAE) é utilizada. Erdogan *et al*. (2011) avaliou a quantidade de fenólicos individuais em extratos de própolis recuperados por extração com líquido pressurizado em CLAE com detector de arranjo de diodos (DAD). Isto permitiu uma varredura de compostos em diferentes comprimentos de onda na faixa de 210 a

360 nm e encontraram os compostos a galocatequina (GCT), a catequina (CT), o galate de epicatequina (ECTG), o ácido cafeico (CA), o ácido clorogênico (ChA) e a miricetina (Myr).

Isômeros (α- γ- σ- tocoferol) da vitamina E foram identificados e quantificados por CLAE em óleo de semente de favela (*Cnidoscolus quercifolius*) em quantidades de 0,87 mg/100 g, 15,09 mg/100 g, 3,15 mg/100 g de óleo respectivamente (SANTOS *et al*., 2017).

3.8 Considerações finais da revisão bibliográfica

Esta revisão apresentou a importância do aproveitamento dos resíduos para reduzir impactos ambientais, além de mostrar o enorme potencial econômico com possibilidade de gerar novos produtos de alto valor agregado a partir de excedentes da indústria de processamento de frutas.

A literatura mostra que a obtenção de óleo de sementes de frutas, pode ser uma alternativa viável para o aproveitamento dos resíduos por serem ricos em compostos de alto valor agregado, classificados como antioxidantes, com destaque aos compostos fenólicos e vitamina E.

Observa-se que as frutas graviola e mangaba são frutas de grande aceitação no nordeste do Brasil e são fontes potenciais de antioxidantes. No entanto, poucos dados na literatura estão disponíveis quanto a obtenção de óleo de sementes dessas frutas como, também, de caracterização quanto a atividade antioxidante dos óleos.

Descreve as principais técnicas de extração utilizadas para a obtenção de óleos, tendo em vista que ao longo dos anos processos de extração alternativos vem sendo aplicados com intuito de um maior aproveitamento dos recursos naturais, além de serem ambientalmente amigáveis por possibilitar a escolha de solventes não tóxicos e obter produtos livre de contaminantes tóxicos.

Além disso, nota-se a descrição de modelos matemáticos aplicados aos processos de extração sob altas pressões (ELP e EFS) para ser possível o estudo cinético por meio de estimação de parâmetros de transferência de massa, bem como, foi exposto os principais métodos de análise de antioxidantes por métodos espectrofotométricos para determinação da atividade antioxidante e determinação de compostos fenólicos totais com destaque aos métodos de redução do radical DPPH e Folin – Ciocalteu, respectivamente, e também por cromatografia líquida de alta eficiência para análise de vitamina E e compostos fenólicos individuais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizadas no Laboratório de Química Industrial (LQI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.1 Coleta e preparação das amostras

As sementes das frutas (mangaba e graviola) utilizadas na pesquisa foram cedidas pela indústria de polpas Pomar do Brasil localizada no município de Aracaju no estado de Sergipe. O material, coletado em maio de 2016, foi lavado com água potável para a remoção dos resíduos da fabricação de polpas e em seguida, foi congelado em freezer convencional vertical (Electrolux) a -18 ºC, submetido à secagem em liofilizador (Liotop, modelo L101) e posteriormente triturado em moinho de facas (Solab, modelo SL-30 – Brasil).

4.2 Caracterização da matéria-prima

Foi realizada a caracterização nutricional das sementes de mangaba e graviola, secas por liofilização, quanto ao teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídios, fibras e carboidratos.

4.2.1 Teor de umidade

O método utilizado para determinação do teor de umidade foi o 012/IV do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) com secagem das sementes em estufa (Sterilifer) a 105 ± 3 ºC até peso constante, em triplicata.

4.2.2 Cinzas

O teor de mineral fixo foi obtido pelo método 018/IV do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) por incineração.

4.2.3 Proteínas

Analisou-se a quantidade de proteína pelo método Kjeldahl, com modificações (AOAC, 1990). Pesou-se 0,3 g da amostra e transferiu-se para um tubo de Kjeldahl. Foi adicionado 7 mL de solução digestora ácida deixando em repouso por algumas horas. Em seguida os tubos com as amostras com a solução digestora foram transferidos para bloco digestor aquecendo-as gradativamente até atingir temperatura de 350 ºC na capela até a solução se tornar incolor ou levemente esverdeada e livre de material não digerido (pontos pretos). Deixou-se esfriar. Adicionou-se ao tubo contendo a amostra digerida 10 mL de água destilada e 25 mL de hidróxido de sódio a 50%.

Transferiu-se 25 mL de ácido bórico a 4% para um erlenmayer de 250 mL e adicionou-se 2 gotas do indicador vermelho de metila 0,25 e 2 gotas de indicador verde de bromocresol 0,2%.

Preparou-se o destilador de Kjeldahl, mergulhando a saída do condensador no erlenmayer e fez-se a destilação até recolher um volume de destilado de aproximadamente 70 mL. A porcentagem de proteínas foi calculada pela Equação (19).

$$\%\text{Proteínas} = \frac{V(Hcl) \text{ x } f(Hcl) \text{ x } N(Hcl) \text{ x F x } 1{,}4}{\text{P}} \qquad (19)$$

Em que V é volume gasto na titulação com ácido clorídrico 0,1 N; f é o fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,1 N; F é o fator de correspondência nitrogênio-proteína que vale 6,25 e P é a massa tomada da amostra.

4.2.4 Lipídios

O método utilizado para determinação de lipídios foi pela metodologia 032/IV do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) com modificações, em que utiliza-se extrator tipo Soxhlet, onde a amostra foi transferida para cartucho de papel filtro e disposta no extrator com volume equivalente a 150 mL (1,5% do volume Soxhlet) de n-hexano 99% (Dinâmica) e mantida em aquecimento sob vácuo com temperatura de 40 ºC por um período de 6 horas, em triplicata.

4.2.5 Fibras

A determinação de fibras seguiu a metodologia descrita por Ranganna (1991) com algumas adaptações e em triplicata. Pesou-se cerca de 1 g da amostra seca e desengordurada. Transferiu-se quantitativamente para um béquer de 600 mL, com auxílio de 100 mL de uma solução de 1,25% de ácido sulfúrico (Alphatec) previamente aquecida. Adaptou-se ao frasco, um refrigerador de refluxo e aqueceu-se até ebulição por exatamente 30 minutos. O material foi retirado e, imediatamente, filtrou-se o líquido ainda quente, sobre papel de filtro quantitativo. Abriu-se o papel filtro e o resíduo foi transferido com o auxílio de 100 mL de solução 1,25% de hidróxido de sódio (Alphatec), para o béquer. Ferveu-se novamente nas condições anteriores exatamente por 30 minutos.

O material ainda quente foi filtrado, usando outro papel de filtro (já pesado), retirando com auxílio de água destilada quente, todo o material contido no béquer. O papel filtro com a amostra foi colocado num cadinho (já tarado) em estufa a 105°C, até peso constante. Assim, tem-se a fibra bruta que é determinada a partir da Equação (20).

$$\%\ \textit{Fibra}\ \text{bruta} = \frac{\text{Resíduo seco}}{\text{massa da amostra}} * 100 \qquad (20)$$

4.2.6 Carboidratos

O teor de carboidratos foi calculado pela diferença total (100%) dos constituintes químicos, como o teor de umidade, de proteínas, de lipídios totais, de fibras e de cinzas.

4.3 Caracterização do leito de partículas

A caracterização do leito para a extração com líquido pressurizado e para a extração com fluido supercrítico é apresentada a seguir:

4.3.1 Diâmetro médio da partícula

As sementes, após trituração, foram peneiradas para classificação granulométrica. Logo após, foi determinado o diâmetro médio das partículas através do método do diâmetro médio de Sauter, empregando-se peneiras da série Tyler e calculado através da Equação 1. Foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu, modelo AUY 220) e cerca de 150 g de amostra das sementes. O cálculo foi realizado através da Equação (21).

$$D_{p_S} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{D_i}} \qquad (21)$$

Em que D_{P_S} é o Diâmetro médio de Sauter; x_i a fração mássica retida na fração i (m_i / m_t); m_i a massa de amostra na fração; m_t a massa total de amostra; D_i o diâmetro médio das partículas da fração i e n o número de frações.

4.3.2 Densidade real

A densidade real (ρ_r) foi determinada pela técnica de picnometria em gás hélio. Cerca de 3 g de amostra foram dispostas em uma cápsula que foi inserida em equipamento Acc Pyc II 1340 e o resultado foi à média das triplicatas ± o desvio padrão.

4.3.3 Densidade aparente

O cálculo da densidade aparente (ρ_a) foi realizado a partir da razão entre a massa das sementes utilizadas no leito de extração e o volume total do mesmo.

4.3.4 Porosidade

O cálculo da porosidade do leito foi possível através da relação entre as densidades real e aparente, conforme mostra a Equação (22),

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (22)$$

Em que ε é Porosidade; ρ_a a Densidade aparente e ρ_r a Densidade real.

4.4 Obtenção dos óleos

Os óleos foram obtidos por extração em Soxhlet, por extração com fluido supercrítico e com líquido pressurizado. Os rendimentos das extrações foram calculados a partir da razão entre a massa de extrato por massa de semente em base seca (Equação 23).

$$\%R = \frac{m_{ext}}{m_{a\,\lim}} * 100 \quad (23)$$

Sendo m_{ext} a massa de extrato (g) e $m_{a\,\lim}$ a massa de semente que alimenta o extrator.

4.4.1 Extração em Soxhlet

As extrações foram realizadas em triplicata em ambiente com pouca luz. O solvente utilizado para as extrações foi o n-hexano 99% (Dinâmica). O procedimento de extração foi o mesmo do tópico 4.2.4, segundo metodologia do IAL (2008), até esgotamento da amostra. Os óleos foram concentrados em evaporador rotativo a 40 ºC ± 1, em seguida foram armazenados em frasco âmbar, em freezer (Electrolux) a -18 ºC, até o momento das análises.

4.4.2 Extração com fluido supercrítico

Os óleos das sementes liofilizadas e trituradas foram obtidos por meio de extração supercrítica, utilizando dióxido de carbono em seu estado supercrítico (SC-CO_2) e dióxido de carbono em seu estado supercrítico com cossolvente etanol a 5% (SC-CO_2+5%ETOH) e vazão de solvente de 2,0 mL min^{-1}. O cilindro de CO_2 foi obtido pela White Martins S.A. (Brasil) apresentava 99,9% de pureza e o etanol 95% (Anidrol, p.a) como cossolvente.

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, que consiste basicamente de um cilindro contendo fluido pressurizado, dois banhos termostatizados, duas bombas seringas (ISCO, Modelo 500D) e um extrator com diâmetro interno de 1,95 cm, altura de 19,4 cm e volume interno de aproximadamente 57,93 mL. A Figura 5 ilustra o aparato experimental utilizado nas extrações com fluido supercrítico. O sistema é composto basicamente por: um cilindro de CO_2 (C), uma Bomba do tipo seringa (A para o CO_2 e B para o cossolvente etanol), um Indicador de pressão (IP), Indicador de temperatura (IT), Válvula globo (Vg) que permite a passagem de CO_2 do cilindro até a bomba, uma válvula agulha (Va) para saída dos solventes saturados, uma válvula micrométrica (Vm) que permite regulagem do fluxo de solventes, um reservatório (R_1) de coleta do óleo e dois banhos termostáticos (BT-1 e BT–2) para controle da temperatura na bomba A e extrator..

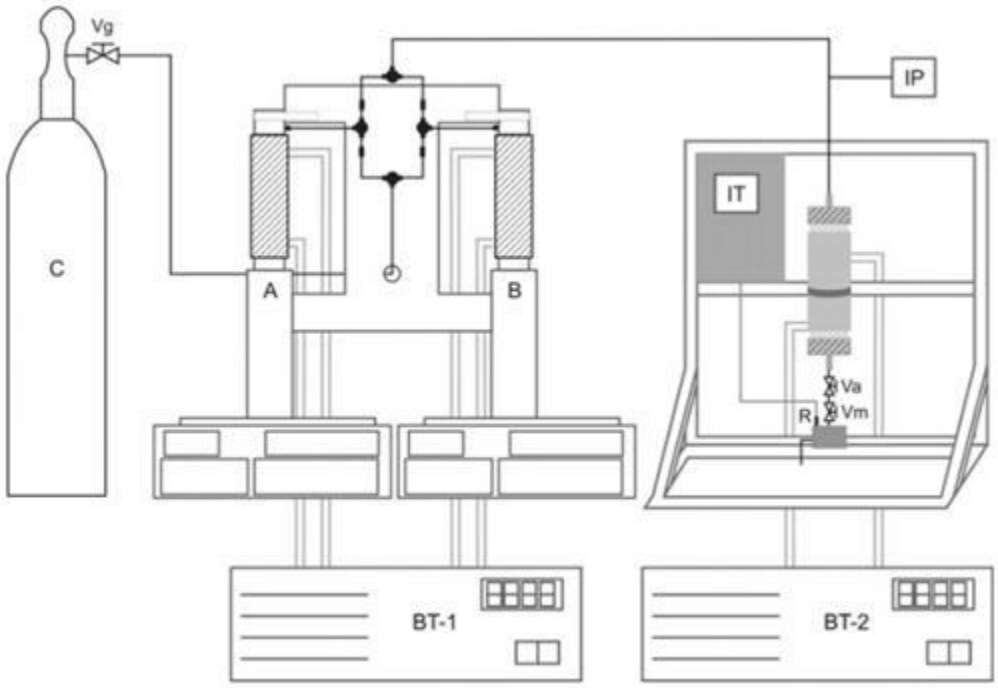

Figura 5 - Aparato experimental utilizado para a extração com CO_2 supercrítico puro e com cossolvente
Fonte: GARCIA *et al*. (2012)

Inicialmente o extrator foi alimentado com a matéria-prima triturada (em média 17,3 g em base seca), em seguida o sistema era fechado, pressurizado e aquecido em condições de pressão e temperatura desejada. O solvente de extração ficava em contato com a amostra por um período de 30 minutos, tempo definido conforme testes anteriores, e logo após iniciava-se o processo de extração. Os óleos foram separados do solvente por simples despressurização

do sistema através da abertura das válvulas agulha e micrométrica, e os óleos foram coletados em frascos âmbar e congelados a -18 ºC até o momento das análises.

A densidade do dióxido de carbono supercrítico foi calculada a partir da tabela de propriedades termodinâmicas de Angus, Amstrong e Dereuck (1976) e a solubilidade do óleo no solvente foi obtida pelo método dinâmico a partir do coeficiente angular da parte linear da curva de extração.

Na extração supercrítica foi utilizado um planejamento fatorial completo com duas variáveis e dois níveis (2^2) com tréplica no ponto central, as variáveis e os valores reais foram definidos em acordo com a faixa de trabalho estudada na literatura científica atual. (MOURA *et al*., 2012; LEITÃO *et al*., 2013; RAI *et al*., 2015; GUINDANI *et al*., 2016; REIS *et al*., 2016), os valores codificados e reais são expostos na Tabela 2, as variáveis independentes a serem avaliadas foram pressão e temperatura e as dependentes foram rendimento, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

Tabela 2 Valores codificados e reais para a extração supercrítica

Valores codificados	**Valores reais**	
-	**Pressão (bar)**	**Temperatura (ºC)**
-1	100	40
0	150	60
+1	200	80

4.4.3 Extração com líquido pressurizado

A extração com líquido pressurizado (ELP) foi realizada em modo dinâmico, ou seja, o solvente era continuamente bombeado para o sistema em um fluxo previamente definido em condições de temperatura e pressão constantes. O óleo das sementes foi obtido por meio de extração com etanol 95% (Anidrol, p.a) devido sua baixa toxicidade. O equipamento utilizado possuía diâmetro interno de 1,3 cm, altura de 18 cm e volume interno de aproximadamente 36,76 cm^3.

A Figura 6 ilustra um esquema detalhado do sistema de extração que é composto por: um recipiente com o solvente a ser utilizado (1), seguido por uma bomba que pode ser do tipo seringa ou de CLAE (2), válvula (3), um pré-aquecedor (4), recipiente extrator (5), dois controladores de temperatura sendo um do pré-aquecedor (6) e outro do leito de extração (7), válvula (8), condensador (9), válvula do tipo “back pressure” (10), medidor de pressão (11) e de um recipiente para coleta do material extraído (12).

Inicialmente o sistema de extração era alimentado com a semente triturada (em média 6 g em base seca), logo após o sistema era fechado e o solvente bombeado para dentro do sistema. O etanol era mantido em contato com a amostra por um período de 15 minutos, em pressão e temperatura constante até o início do processo de extração. O pré-aquecedor era mantido em temperatura que equivalia à metade da temperatura utilizada no leito de extração. O controle da pressão e a saída do óleo/solvente do sistema era possível através do ajuste da válvula "*back pressure*". O óleo foi coletado junto com o solvente e posteriormente separado em evaporador rotativo a 40 ºC, armazenado em frasco âmbar e congelado a -18 ºC até o momento das análises.

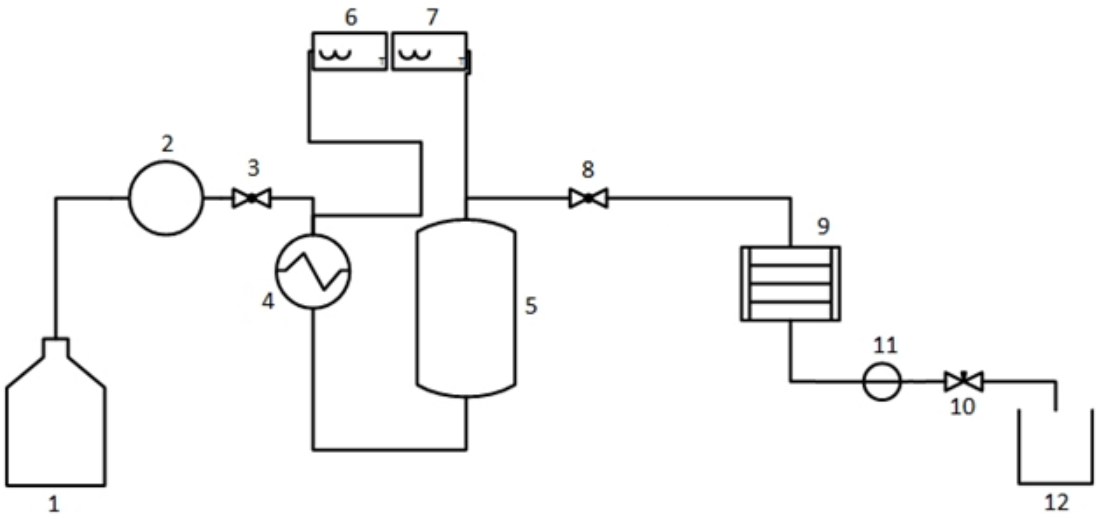

Figura 6 - Esquema do equipamento de ELP utilizado para a extração dos óleos

Fonte: MOIA (2014)

Na extração com líquido pressurizado foi utilizado planejamento fatorial completo com três variáveis e dois níveis (2^3) com tréplica no ponto central. A Tabela 3 apresenta os valores codificados e reais, as variáveis independentes a serem avaliadas foram pressão, temperatura e fluxo de solvente.

Na literatura não foram encontrados processos de ELP em modo dinâmico. Dessa forma, as condições experimentais de pressão (100 bar–200 bar) e temperatura (40–80 ºC) foram definidas de maneira que respeita-se a pressão de vapor do solvente, e o fluxo de solvente foi definido em acordo com MOIA (2014). As variáveis dependentes foram à

porcentagem de extrato em relação à quantidade de sementes utilizada, a atividade antioxidante e a quantidade de fenóis totais.

Tabela 3 - Planejamento experimental para a extração com líquido pressurizado

Valores codificados	**Valores reais**		
-	**Pressão (bar)**	**Temperatura (ºC)**	**Fluxo (ml min^{-1})**
-1	100	40	0,50
0	150	60	0,75
+1	200	80	1,00

4.5 Cinéticas de extração

As cinéticas de extração foram avaliadas para as extrações supercríticas (SC-CO_2; SC-CO_2+5%ETOH) e com etanol pressurizado. As amostras foram coletadas em intervalos de tempos pré-determinados para obter os valores de massa acumulada.

4.5.1 Estimação dos parâmetros cinéticos de transferência de massa

A estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos utilizados neste trabalho foi obtida através do software *Statistica 8.0 e GAMS (General Algebraic Modeling System)* versão Rev 145 x86/MS Windows.

Os modelos aplicados para a EFS foram: o modelo logístico de Martínez *et al.* (2003) e o modelo de dessorção de Tan e Liou (1989).

Os modelos utilizados para as extrações com líquidos pressurizados foram: de 2ª ordem (Colivet *et al*., 2016), da lei de Fick da difusão (Perez *et al*., 2011) e Peleg (Bucic-Kojic *et al*., 2007).

A soma dos erros ao quadrado foi utilizada como função objetivo (F) na estimação do parâmetros dos modelos citados, conforme Equação (24).

$$F = \sum_{i=1}^{N} \left(m_{óleo_i}^{calc} - m_{óleo_i}^{exp} \right)^2 \qquad (24)$$

Sendo $m_{óleo_i}^{calc}$ a massa de óleo extraída obtida pelo modelo, $m_{óleo\,i}^{exp}$ é a massa de óleo obtida experimentalmente e N o número de pontos experimentais.

A validade dos ajustes de cada modelo foi avaliada pelo coeficiente de determinação (r^2) e o erro médio relativo (E_m) que são definidos pelas equações 25 e 26, respectivamente.

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(m_{óleo_i}^{calc} - \bar{m}_{óleo_i}^{exp}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(m_{óleo_i}^{calc} - \bar{m}_{óleo_i}^{exp}\right)^2 + \sum_{i=1}^{N}\left(m_{óleo_i}^{calc} - m_{óleo_i}^{exp}\right)^2} \quad (25)$$

Em que $\bar{m}_{óleo_j}^{exp}$ é a média dos valores experimentais.

$$E_m = \frac{1}{N}\Sigma_i\left(\frac{m_{óleo_i}^{calc} - m_{óleo_i}^{exp}}{m_{óleo_i}^{exp}}\right) \quad (26)$$

4.6 Determinação do conteúdo de compostos fenólicos totais

A avaliação dos compostos fenólicos totais (CFT) dos extratos das sementes foi realizada em triplicata e de acordo com o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, que envolve a redução desse reagente pelos compostos antioxidantes com formação de um complexo de cor azul. O padrão de referência utilizado foi o ácido gálico (Sigma-Aldrich, USA).

4.6.1 Construção da curva de calibração de ácido gálico

A curva de calibração foi preparada a partir das medidas de absorbância da solução aquosa de ácido gálico nas concentrações 10, 20, 40, 80, 100 μg mL^{-1}. Estas concentrações foram obtidas através da diluição de uma solução estoque de ácido gálico, na concentração de 100 μg mL^{-1}. A um volume de 0,5 mL de cada solução aquosa de ácido gálico foi acrescentado 2,5 mL de Folin Ciocalteau (Sigma-Aldrich, USA) 10% (v/v), homogeneizado e

deixado à solução em repouso no intervalo de tempo de 5 a 8 min, logo após adicionou 2,0 mL de solução de carbonato de sódio 7,5% (m/v) e homogeneizou novamente, totalizando 5,0 mL correspondente a cada amostra. A curva de calibração foi construída a partir da leitura realizada em espectrofotômetro em cubeta de quartzo com comprimento de onda de 760 nm, contra um branco de água (STIEVEN *et al*., 2009).

4.6.2 Determinação do conteúdo de fenólicos totais

Em tubos de ensaio foi adicionado 0,5 mL de óleo a 2,5 mg mL^{-1} em etanol, 2,5 mL de Folin Ciocalteau (Sigma-Aldrich, USA) 10% (v/v) e homogeneizado, a solução foi deixada em repouso no intervalo de tempo de 5 a 8 min, logo após adicionou 2,0 mL de Carbonato de sódio (Anidrol, p.a) (7,5% m/v). Novamente a solução foi homogeneizada em vortex e os tubos encobertos com parafilme e deixados em repouso por 30 min. A leitura das absorbâncias foi realizada em espectrofotômetro a 760 nm. O resultado foi expresso em quantidades equivalentes de ácido gálico (mg EAG/100 g de extrato). Em caso das absorbâncias serem maiores que 1, o extrato foi diluído para que a leitura fosse menor do que 1 (SINGLETON e ROSSI, 1965; LIM *et al*., 2007).

4.7 Determinação da atividade antioxidante total pelo sequestro do radical DPPH

Esse método baseia-se no monitoramento da redução do radical DPPH por antioxidantes, a partir do decréscimo da absorbância a 517 nm (BOROSKI *et al*., 2011).

4.7.1 Determinação da atividade antioxidante total (AAT)

Inicialmente foi preparada solução metanólica de DPPH (Sigma-Aldrich, USA) 0,1192 mmol L^{-1} (47 μg mL^{-1}), logo após, a partir dos extratos concentrados foram preparados soluções de extrato perfazendo uma concentração de 2,0 mg mL^{-1} em etanol PA em balão volumétrico. Em seguida, foram pipetados volumes da solução de 2,0 mg mL^{-1} que variaram

entre 100 a 1500 μL em tubos de ensaio e adicionado 2 mL de solução metanólica de DPPH, obtendo soluções diluídas com concentrações diferentes. As amostras foram encubadas por 30 minutos em ambiente escuro e temperatura ambiente. O percentual de redução das absorbâncias e a capacidade de sequestrar radicais livres foram possíveis através da leitura das absorbâncias em espectrofotômetro em comprimento de onda de 517 nm. E a capacidade de sequestrar radicais livres foi expressa como percentual de inibição do radical pela Equação (27).

$$\%\text{Inibição} = \frac{\left(\text{Abs}_{\text{DPPH}} - \text{Abs}_{\text{amostra}}\right)}{\text{Abs}_{\text{DPPH}}} * 100 \qquad (27)$$

Em que Abs_{DPPH} é a absorbância da solução metanólica de DPPH e $\text{Abs}_{\text{amostra}}$ é a absorbância da amostra em solução. $\text{Abs}_{\text{amostra}}$ foi calculada com base na diferença da absorbância da solução de amostra em teste com seu branco. O valor de IC_{50} é definido como a concentração final em μg mL^{-1} do extrato presente no tubo de ensaio necessário para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50%.

4.8 Perfil químico dos extratos

O perfil químico foi obtido quanto a compostos fenólicos específicos e vitamina E. A identificação e quantificação foram realizadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As análises dos óleos foram desenvolvidas utilizando o UFLC (LC-20AD) da Shimadzu acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD SPDM20A).

4.8.1 Vitamina E (α-tocoferol)

A metodologia utilizada foi estabelecida por Freitas *et al*. (2008), as amostras de óleo das duas sementes foram inicialmente pesadas numa faixa de 100 mg – 200 mg e diluídas em 1 mL de álcool 2-propanol grau HPLC (Panreac), logo após armazenadas em vials âmbar e armazenadas a -18 ºC até o momento das análises.

A coluna utilizada foi de fase reversa Phenomenex, fase estacionária C18 (2) 100 Å (150 mm x 4,6 mm x 5um), a 30 ºC. As amostras foram injetadas com um volume de 10 μL dos óleos de semente de graviola e mangaba, respectivamente. A fase móvel metanol:água na proporção 96:4 e fluxo de 1,5 mL. O comprimento de onda de absorção do α-tocoferol foi de

292 nm e o tempo de corrida foi de 8 min. A quantificação do α-tocoferol foi possível por meio do padrão externo, sendo a curva de calibração construída a partir de solução de 1000 $mg.L^{-1}$. O espectro de absorção e o tempo de retenção do padrão de α-tocoferol foram utilizados para identificação do α-tocoferol nas amostras. Os resultados foram expressão em mg/100 g.

4.8.2 Compostos fenólicos

A metodologia utilizada foi estabelecidas por Santos *et al*. (2017b), inicialmente as amostras dos óleos foram solubilizadas em metanol, perfazendo uma concentração na faixa de 100 mg mL^{-1}–200 mg mL^{-1}, logo após armazenadas em vials âmbar e armazenadas a -18 ºC até o momento das análises.

O modo de eluição para separação dos compostos fenólicos no CLAE foi o gradiente, conforme ilustrado na Tabela 4. A fase móvel foi composta por solução de ácido acético 5% (v/v) em água e metanol, o fluxo da fase móvel foi de 1,0 mL min^{-1}

Os compostos fenólicos utilizados como padrão foram: ácido cafeico (AC), ácido ferulico (ATF), ácido p-cumárico (APC), rutina (RU) e quercentina (QE) cujos espectros de absorção foram obtidos em 320 nm (AC, APC e ATF), 254 nm (RU) e 370 nm (QE) e os tempos de retenção foram utilizados para identificação dos compostos nos óleos de semente de mangaba e graviola. A quantificação dos polifenóis identificados foi realizada por meio de curvas de calibração obtidas para cada padrão em específico a partir de soluções estoque de 1000 mg L^{-1}.

Tabela 4 - Modo gradiente utilizado para eluição dos compostos fenólicos no UFLC-DAD

Tempo (min)	Solução de ácido acético 5%	Metanol (%)
1	80	20
10	80	20
65	40	60
70	20	80
75	20	80
78	80	20
80	80	20

Fonte: Santos *et al*.(2017b)

4.9 Análise estatística

Os dados foram analisados usando Análise de Variância (ANOVA) por meio do software *Statistica 8.0*. O nível de significância foi definido com p-valor < 0,05.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos de caracterização nutricional das duas sementes, bem como os resultados de rendimento, estudo cinético e qualidade dos óleos obtidos a cerca dos processos de extração.

5.1 Caracterização da matéria-prima

As sementes, após o processo de secagem por liofilização foram caracterizadas nutricionalmente. A Tabela 5 e 6 mostram os resultados da composição nutricional das sementes desidratadas para as sementes de graviola e de mangaba, respectivamente.

Tabela 5 - Composição nutricional, em porcentagem (massa/massa), das sementes de graviola

Propriedade (%, m m^{-1})	**Semente de graviola[a]**	**Valores reportados[b]**
Umidade	5,02 ± 0,39	6,66 – 8,5
Cinzas	1,59 ± 0,04	1,06 – 13,5
Proteínas	11,23 ± 0,76	2,4 – 8,5
Lipídios	36,05± 0,18	20,5 – 40,0
Fibras	44,1 ± 2,59	5,2 – 70,0
Carboidratos	2,01 ± 0,05	3,10 – 55,1

[a] Média ± o desvio padrão

[b] ONIMAWO (2002); KIMBONGUILA *et al*. (2010); CERÓN *et al*. (2016)

Tabela 6 - Composição nutricional, em porcentagem (massa/massa), das sementes de mangaba

Propriedade (%, m m^{-1})	**Semente de mangaba[a]**	**Valores reportados[b]**
Umidade	12,1 ± 0,25	7,78
Cinzas	1,25 ± 0,04	1,87
Proteínas	10,49 ± 0,15	12,10
Lipídios	23,2±1,09	27,33
Fibras	34,4 ± 1,81	11,98
Carboidratos	18,56 ± 1,10	-

[a] Média ± o desvio padrão

[b] SANTOS *et al*. (2015b)

A umidade é um parâmetro importante em processos de extração por influenciar na interação solvente/matriz, pelo fato de limitar a penetração do solvente nos poros da matriz além de reduzir a transferência de massa. Os valores obtidos para as duas sementes estão dentro da faixa de umidade aceitável para extração com fluidos pressurizados que vai até 15% (MAIA, 2016).

Na literatura poucos dados estão disponíveis quanto à caracterização nutricional das sementes de graviola e mangaba, nas Tabelas 5 e 6 são observados também os valores reportados.

As sementes de graviola apresentaram percentuais de cinzas, fibras e lipídios dentro da faixa reportada na comunidade científica, no entanto os valores de proteína e carboidratos foram ligeiramente diferentes dos dados reportados na literatura.

Quanto a semente de mangaba, os valores de cinzas, proteínas e lipídios foram próximos aos valores encontrados por Santos *et al*. (2015b). Já em comparação com o percentual de fibras, os valores encontrados neste trabalho foram superiores aos valores reportados. Quanto à quantidade de carboidratos a semente de mangaba apresentou maior porcentagem, tendo em vista que nenhuma referência foi encontrada na literatura para esta semente.

A fração lipídica obtida pelo método Soxhlet com hexano para as duas sementes foi maior na semente de graviola, o que mostra que essa semente tem maior disponibilidade de óleo do que a semente de mangaba.

Dependendo da umidade, as concentrações dos componentes nutricionais podem variar, sendo perceptível uma maior concentração desses em umidade mais baixa. As diferenças existentes na caracterização nutricional entre as sementes utilizadas nesse trabalho e os valores reportados na literatura para as mesmas, podem estar associadas a esse fator, bem como, as condições ambientais como solo e condições climáticas do local de colheita que influenciam na composição das frutas.

5.2 Caracterização do leito de partículas

Os dados de caracterização do leito de partículas são essenciais para padronização dos leitos de extração e servem para a aplicação dos modelos matemáticos aos dados cinéticos de extração para a estimação dos parâmetros de transferência de massa das extrações com fluido supercrítico (EFS) e líquido pressurizado (ELP). A Tabela 6 reporta os dados de caracterização dos leitos.

Tabela 7 - Dados de caracterização dos leitos de partículas das EFS e ELP

Característica do Leito	**Graviola**	**Mangaba**
Diâmetro médio (mm)	1,58	2,10
Densidade real (g cm^{-3})	1,24 ± 0,0008	1,14 ± 0,006
Porosidade[a]	0,77 ± 0,009	0,70 ± 0,018
Densidade aparente[a] (g cm^{-3})	0,28 ± 0,012	0,34 ± 0,021

Média ± o desvio padrão

[a] Característica aplicada somente ao leito de EFS

O diâmetro da partícula é uma característica que tem forte influência nos processos de extração com fluido supercrítico e líquido pressurizado, quanto menor o diâmetro de partícula melhor será o processo de transferência de massa (LUTHRIA, 2008; SALGIN *et al*., 2016). Ressalta-se que os diâmetros médios aqui obtidos foram limitados pelo triturador utilizado para moer as sementes, sendo que para a semente graviola foi obtido o menor diâmetro.

As densidades aparentes e reais são características específicas do material a ser utilizado como matriz de extração, esses dados são essenciais para obtenção dos valores de porosidade do leito que fornece informações sobre os espaços vazios existentes na matriz sólida para a penetração do solvente de extração. Os dados de porosidade aqui obtidos (0,77 e 0,70) estão próximos dos dados encontrados na literatura 0,72 (REIS *et al*., 2016) e 0,73 (SILVA *et al*., 2009)

5.3 Extração com fluido supercrítico

Nessa seção é abordada o processo de extração com fluido supercrítico (EFS) utilizando dióxido de carbono puro em seu estado supercrítico (SC-CO_2) e dióxido de carbono com etanol a 5% em fração molar como modificador de polaridade (SC-CO_2+5%ETOH), como solventes de extração. Inicialmente foram realizados testes preliminares para definir qual dos dois solventes obteria melhor rendimento em óleo e depois foi elaborado um planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central (Tabela 2) para avaliar a influência da pressão e temperatura sob o rendimento de óleo, quantidade de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA).

5.3.1 Testes preliminares com CO_2 puro e CO_2+5% etanol

Os testes preliminares na extração de óleo das sementes de graviola (SG) e mangaba (SM) foram executados com SC-CO_2 e SC-CO_2+5% etanol. Este procedimento objetivou avaliar qual solvente obteve melhor rendimento em óleo, para fim de elaboração do planejamento fatorial. As condições de extração foram: pressão 200 bar e temperatura 40 ºC, que foram definidas de forma que estivesse na faixa de trabalho estudada na literatura científica atual (MOURA *et al*., 2012; LEITÃO *et al*., 2013; do NASCIMENTO FILHO e FRANCO, 2015; RAI *et al*., 2015; GUINDANI *et al*., 2016). Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos rendimentos e solubilidade do processo ESC com SC-CO2 e CO2+5% ETOH das sementes de graviola e mangaba

	Rendimento (%)		**Solubilidade ($g_{óleo}/g_{solvente}$)**	
	SC-CO_2	**CO_2+5%ETOH**	**SC-CO_2**	**CO_2 + 5% ETOH**
Semente de graviola	6,9	10,9	0,0047	0,0098
Semente de mangaba	4,3	4,6	0,0035	0,0060

A partir da análise preliminar, os melhores rendimentos alcançados foram para o EFS com cossolvente. O uso de etanol aumentou o rendimento em 56% e 7% para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente, quando comparado com o rendimento obtido sem o cossolvente.

Esse aumento no rendimento com o uso do cossolvente resulta da extração de compostos polares que não são extraídos com o SC-CO_2. Uma vez que, o grupo hidroxilo presente no etanol pode levar a formação de interações especiais entre moléculas de soluto e cossolvente, que refletem em uma maior solubilidade de óleo em CO_2+5% ETOH (RAI *et al*., 2015).

Guindani *et al*. (2016), na extração de óleo de semente de chia (*Salvia hispânica*), obtiveram maiores rendimentos de óleo com etanol como cossolvente em proporções que variam entre 2,5-7,5% quando comparado ao dióxido de carbono supercrítico puro.

Rai *et al*. (2015), ao avaliarem a influência dos parâmetros como: pressão (200-400 bar), temperatura (60–100 ºC), fluxo de solvente (5-15 g min^{-1}), quantidade de cossolvente (0-10%) e diâmetro de partícula (0,5-1,0 mm), observaram que a porcentagem de cossolvente foi um dos parâmetros que aumentou substancialmente a quantidade de óleo.

As curvas cinéticas de extração de óleo das sementes de graviola e mangaba com os dois solventes foram avaliadas e estão ilustradas na Figura 7 e 8, respectivamente. O tempo de extração foi fixado em 145 minutos, tempo este em que foi observado no comportamento da curva a diminuição da extração de óleo, e o fluxo de solvente em 1,682 g min^{-1}.

Em geral, as curvas cinéticas de extração não possuem um comportamento linear, em regra, estas curvas são divididas em 3 etapas, sendo elas : 1) CER (*Constant Extraction Rate*) é a fase em que a taxa de extração é constante, nesta etapa o fenômeno de transferência de massa é controlado pela convecção na interface entre o solvente e o sólido; 2) FER (*Falling Extraction Rate*) é o período no qual a taxa de extração é decrescente, tanto os fenômenos de convecção e difusão estão presentes nessa etapa; 3) DCR (*Diffusion Controlled Rate*) é o período em que a taxa de extração é controlada pela difusão (MOURA *et al*., 2012).

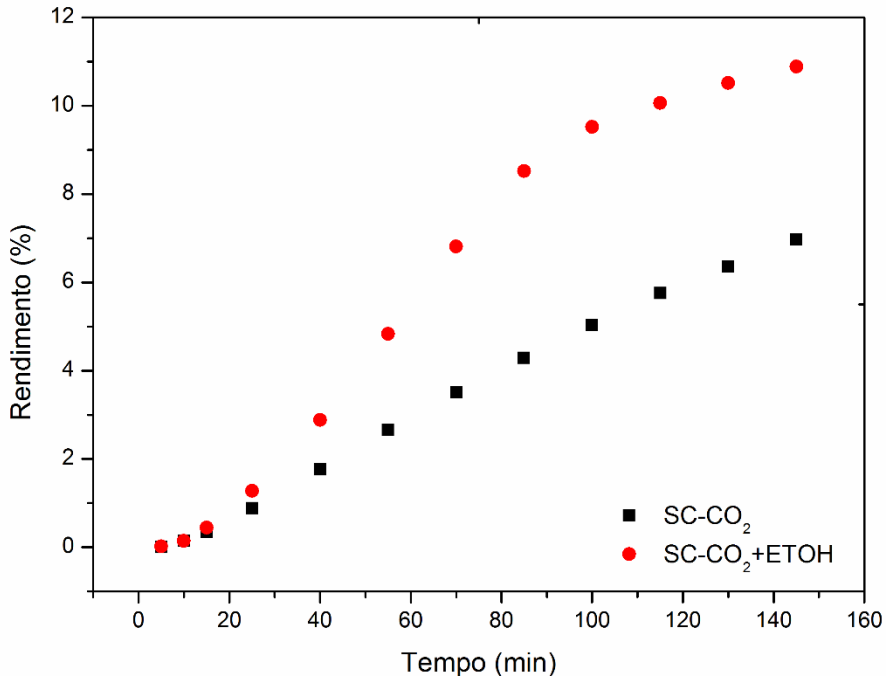

Figura 7 - Cinéticas de extração da EFS com SC-CO2 e SC-CO2+5% ETOH de semente de graviola.

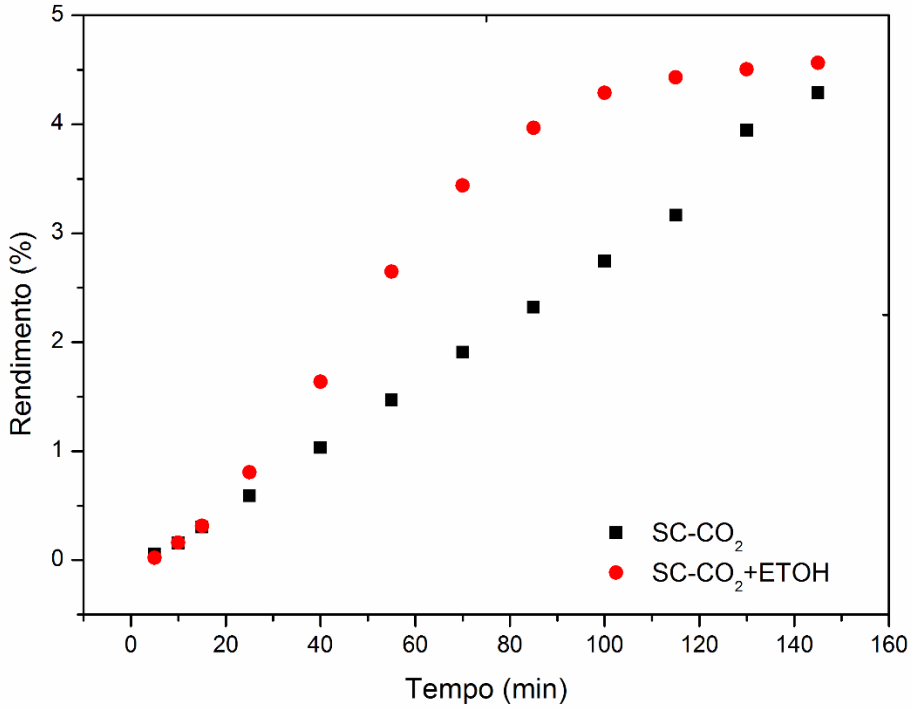

Figura 8 - Cinéticas de extração da EFS com SC-CO2 e SC-CO2+ 5% ETOH da semente de mangaba.

É ideal que em um processo de extração as curvas cinéticas cheguem à etapa difusional. Para as duas sementes, o comportamento das curvas cinéticas com o SC-CO_2+5% ETOH alcançaram esse período no tempo fixo de 145 min, em contramão as curvas cinéticas com o SC-CO_2 apresentaram comportamento linear, indicando uma solubilidade menor nos solutos, conforme apresentado na Tabela 6. Analisando as curvas de extração global (Figuras 7 e 8), nota-se que um menor tempo de contato entre solvente-soluto é necessário quando se utiliza o cossolvente, além disso, aumenta a solubilidade de solutos presentes nas sementes no solvente.

A partir dos resultados das análises iniciais de extração, os experimentos seguiram com a mistura SC-CO_2+5%ETOH, e um planejamento fatorial 2^2 com três réplicas no ponto central foi definido, sendo fatores controláveis: pressão (P) e temperatura (T) e variáveis resposta: o rendimento, quantidade de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

5.3.2 Análise do rendimento - SC-CO_2+5% de etanol

As condições experimentais avaliadas foram definidas de forma que houvesse uma ampla variação da densidade do solvente que em consequência permitisse uma variação do poder de solvatação do SC-CO_2+5% de etanol. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de densidade de solvente (ρ_S) em cada condição avaliada e os rendimentos globais obtidos em cada condição.

Tabela 9 - Condições experimentais e resultado dos rendimentos da EFS

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (ºC)	ρ_S (g cm^{-3})	Rendimento semente graviola (%)	Rendimento semente mangaba (%)
1	200	80	0,595	4,6	2,8
2	100	40	0,630	3,0	1,4
3	100	80	0,221	0,0	0,0
4	200	40	0,841	10,9	4,6
5	150	60	0,605	3,6	2,3
6	150	60	0,605	3,1	2,6
7	150	60	0,605	3,3	2,5

Os dados coletados nas extrações de óleo das sementes de graviola e mangaba apresentaram maiores rendimentos (10,9% e 4,6%, respectivamente) na condição de 200 bar e 40 ºC, condição que possui maior pressão (200 bar) e consequentemente maior densidade (0,841 g cm^{-3}).

Quando comparadas com outras sementes de frutas, os valores das sementes de graviola e mangaba mostraram-se superiores. Reis *et al*. (2016) reportaram valores de rendimento de 3,47% de óleo de semente de tamarindo (*Tamarindus indica*) obtido por extração supercrítica com CO_2 em condição operacional de 250 bar, 50 ºC e 10% de etanol como cossolvente, sendo o maior rendimento (20,27%) obtido quando a porcentagem de cossolvente foi de 75%. Marques *et al*. (2016) encontraram 3,14% como maior valor de rendimento na extração supercrítica de semente de guaraná (*Paullinia cupana*) com dióxido de carbono em condição operacional de 200 bar, 50 ºC e 40% de etanol como cossolvente.

Na condição de 100 bar e 80 ºC com SC-CO_2+5% de etanol não foi possível obter óleo, pois devido à baixa densidade (0,221 g cm^{-3}) o poder de solvatação do solvente apresenta-se reduzido. Este comportamento foi similar ao observado por Reis *et al*. (2016) que não obteve óleo em condição de 100 bar e 50 ºC com dióxido de carbono baixa densidade (0,38535 g cm^{-3}).

De acordo com análise da ANOVA (Tabelas 10 e 11) os efeitos da pressão e da temperatura são significativos no rendimento global da extração supercrítica considerando 5% de significância para as duas sementes. Segundo Temelli (2009), a solubilidade de solutos em processos de extração com fluidos supercríticos geralmente é influenciada pela pressão e temperatura. A pressão é a variável que permite o aumento da densidade do solvente e o aumento da temperatura proporciona o aumento da pressão de vapor do soluto, estes efeitos aumentam a solubilidade do soluto.

Tabela 10 - Análise de variância da extração supercrítica da semente de graviola - SC-CO2+5% de etanol

Semente	**Fator**	**SS**	**Df**	**MS**	**F**	**p**
Graviola	Pressão	39,06250	1	39,06250	39,23532	0,008213
	Temperatura	21,62250	1	21,62250	21,71816	0,018645
	Interação PxT	2,72250	1	2,72250	2,73455	0,196771
	Erro	2,98679	3	0,99560	-	-
	Total SS	66,39429	6	-	-	-

Fonte: Autor

Tabela 11 - Análise de variância da extração supercrítica da semente de mangaba - SC-CO2+5% de etanol

Semente	**Fator**	**SS**	**Df**	**MS**	**F**	**p**
Mangaba	Pressão	9,00000	1	9,000000	160,1695	0,001064
	Temperatura	2,56000	1	2,560000	45,5593	0,006642
	Interação PxT	0,04000	1	0,040000	0,7119	0,460787
	Erro	0,16857	3	0,056190	-	-
	Total SS	11,76857	6	-	-	-

Fazendo uma análise da pressão em temperatura constante, experimentos 1-3 e 2-4, é possível observar que o aumento da pressão favoreceu ao aumento do rendimento de óleo. A pressão é um parâmetro que influencia na massa específica do solvente de extração, sendo que quanto maior a pressão, maior será o rendimento de extrato. Em outras palavras, a pressão aumenta o poder de solvatação do dióxido de carbono, que favorece uma maior solubilidade de componentes da matriz no solvente de extração (CASTRO-VARGAS *et al*., 2010; SALGIN *et al*., 2016).

Ao fixar a pressão e variar a temperatura, experimentos 1-4 e 2-3, observa-se que o rendimento é reduzido com o aumento da temperatura para as duas matrizes (sementes). A temperatura influencia na massa específica do solvente e na pressão de vapor do soluto, à medida que a densidade é reduzida com o aumento da temperatura em pressão constante, é notável a diminuição do rendimento, ou seja, em maiores densidades, maiores serão os

valores de rendimento de óleo para as duas sementes. Isso mostra que o efeito da massa específica do solvente é mais efetivo que o efeito da pressão de vapor do soluto *(LEITÃO et al*., 2013).

Nas Figuras 9 e 10, o diagrama de Pareto mostra a influência da pressão e temperatura no processo de extração com fluido supercrítico para as sementes de graviola e mangaba, nessa ordem. Nota-se que a pressão tem um efeito positivo e a temperatura um efeito negativo, comprovando que o efeito da densidade do solvente é mais significativo que o efeito da pressão de vapor.

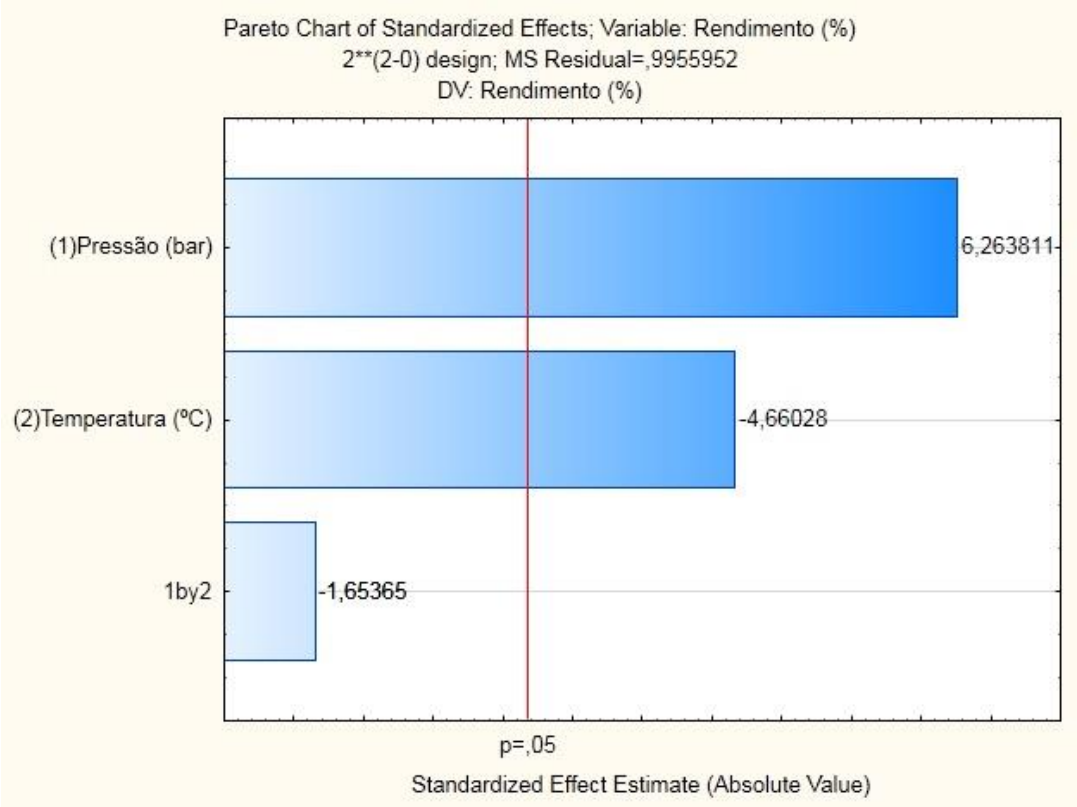

Figura 9 - Diagrama de Pareto com o efeito das variáveis independentes (P e T) da EFS para: semente de graviola

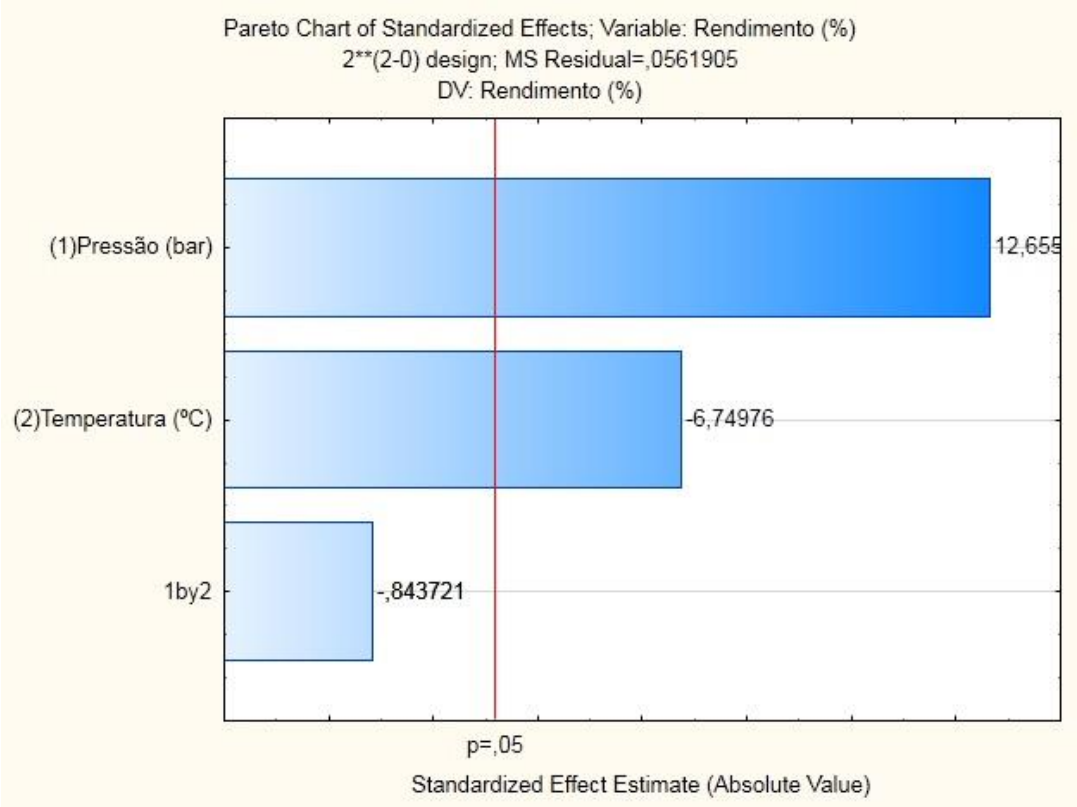

Figura 10 - Diagrama de Pareto com o efeito das variáveis independentes (P e T) da EFS para: semente de mangaba

5.3.3 Cinéticas de extração e estimação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa

As cinéticas de extração global foram analisadas de acordo com as Figuras 11 e 12. As maiores taxas de extração foram obtidas em condições de maior pressão e menor temperatura, sendo a condição de maior rendimento em 200 bar e 40 ºC. Isso confirma que a densidade do solvente se mostrou determinante no processo de extração de óleo das duas sementes. Apenas a condição de maior rendimento alcançou a etapa difusional, isso pode ser explicado pela maior solubilidade obtida em condições de maior densidade.

Em processos que envolvem extração, a estimação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa é importante para identificar as melhores condições de operação destes processos, possibilitando aperfeiçoar rotas de extração. Diversos modelos na literatura estão disponíveis para processos de extração sólido-gás como é o caso do modelo logístico de Martinez *et al*. (2003) e o modelo de dessorção proposto por Tan e Liou (1989).

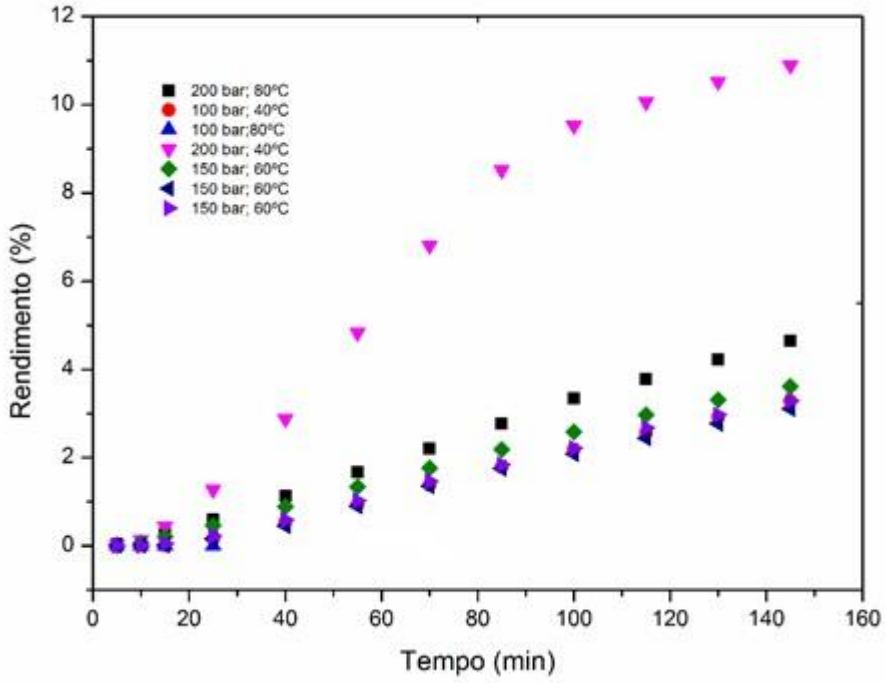

Figura 11 - Curvas cinéticas da extração de semente de graviola, obtidas com adição de cossolvente – SC-CO2+5% de etanol.

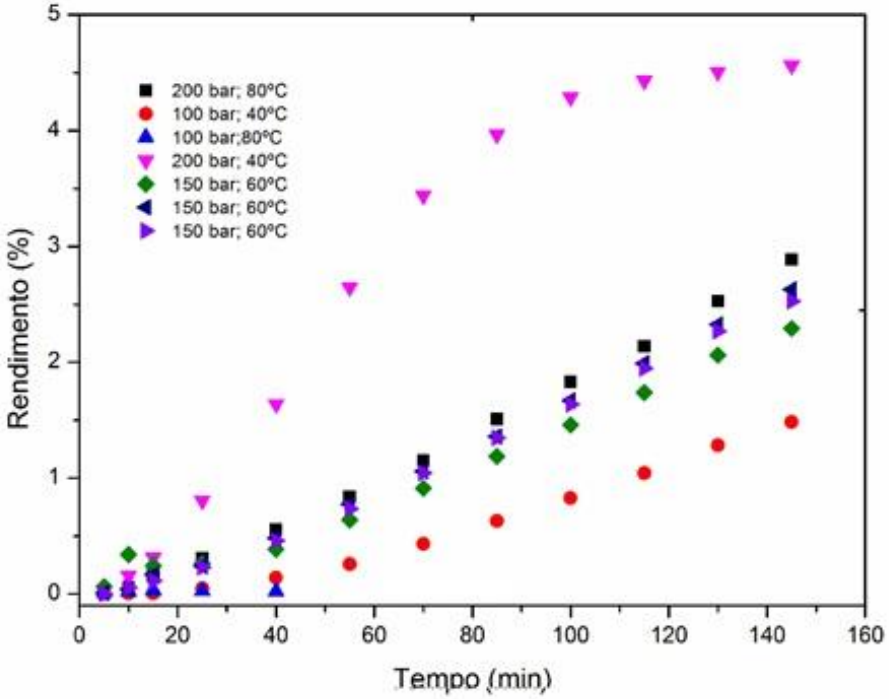

Figura 12 - Curvas cinéticas da extração de semente de mangaba, obtidas com adição de cossolvente- SC-CO2+5% de etanol.

O modelo logístico assume que o extrato possui compostos químicos de natureza similar, tendo como parâmetros ajustáveis conhecidos como b e t_m. O parâmetro b não possui significado físico e o t_m corresponde ao instante em que a taxa de extração atinge seu máximo. A Tabela 12 mostra os parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de Martínez *et al*. (2003).

Tabela 12 - Parâmetros ajustáveis para o modelo Martínez

Experimento	Condição	Semente de Graviola		Semente de Mangaba	
		b (min^{-1})	t_m(min)	b(min^{-1})	t_m(min)
1	200 bar; 80 ºC	0,0282	69,3500	0,0290	81,7400
2	100 bar; 40 ºC	0,0033	82,3340	0,0039	96,0430
3	100 bar; 80 ºC	-	-	-	-
4	200 bar; 40 ºC	0,0358	59,6500	0,0544	47,3168
5	150 bar; 60 ºC	0,0310	76,2332	0,0359	75,7067

A pressão teve efeito positivo sob o valor da taxa máxima de extração. Observa-se que mantendo-se a temperatura constante (40 ºC) e aumentando-se a pressão (de 100 bar para 200 bar) os valores de t_m é reduzido.

Na condição 200 bar e 40 ºC foram obtidos os menores valores de t_m que foram 59,65 min e 47,32 min para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente, esses valores refletem em uma extração mais rápida quando comparada as outras condições experimentais, sendo que estes resultados corroboram com os valores dos rendimentos atingidos, conforme mostrado na Tabela 9.

No modelo de dessorção, descreve-se o processo de transferência dos componentes presentes nas sementes (solutos) para o solvente como modelo de primeira ordem, possuindo um parâmetro ajustável que é a constante de dessorção (k_d), que é dependente da temperatura. A Tabela 13 expõe os valores estimados de k_d e os coeficientes de determinação.

Tabela 13 - Parâmetros estimados para a SG E SM da SC-CO2+5%ETOH

Experimento	Condição	Semente de graviola		Semente de mangaba	
		k_d x 10^{-3} (min^{-1})	r^2	k_d x 10^{-3} (min^{-1})	r^2
1	200 bar; 80 ºC	9,6 ± 0,6	0,937	8,3 ± 0,7	0,911
2	100 bar; 40 ºC	8,7 ± 0,8	0,891	7,5 ± 0,9	0,826
3	100 bar; 80 ºC	-	-	-	-
4	200 bar; 40 ºC	11,5 ± 0,8	0,935	13,4 ± 0,8	0,954
5	150 bar; 60 ºC	9,2 ± 0,7	0,914	8,7 ± 0,7	0,904

A constante de dessorção é um parâmetro que representa a transferência do soluto da matriz sólida para o solvente, o valor de k_d tende a aumentar com a elevação da pressão em condições de temperatura constante e a condição de 200 bar e 40 ºC apresentou os maiores coeficientes de dessorção, sendo 11,5 x 10^{-3} min^{-1} e 13,4 x 10^{-3} min^{-1} para a semente de

graviola e mangaba, nessa ordem, nos quais corroboram com os valores de rendimento obtidos para as duas sementes nessa condição.

O aumento do parâmetro k_d com a pressão também foi observado por NASCIMENTO *et al*. (2016) na extração com dióxido de carbono supercrítico de óleo de polpa de macaúba, os valores de k_d estimados por esses autores, foram de 0,0626 x 10^{-2} min^{-1} – 0,4169 x 10^{-2} min^{-1} em condições de pressão de: 100 bar, 150 bar e 200 bar e temperaturas de 40 ºC e 55 ºC.

As Figuras 13 e 14 para a SG (sementes de graviola) e SM (sementes de mangaba), respectivamente, mostram os modelos de Martinez *et al*. (2003) e o modelo de dessorção proposto por Tan e Liou (1989) aplicados na cinética de extração na condição do ponto central (150 bar; 60 ºC). O modelo que melhor foi ajustado pelo coeficiente de determinação foi o modelo logístico de Martinez com valor de r^2 igual a 0,9975.

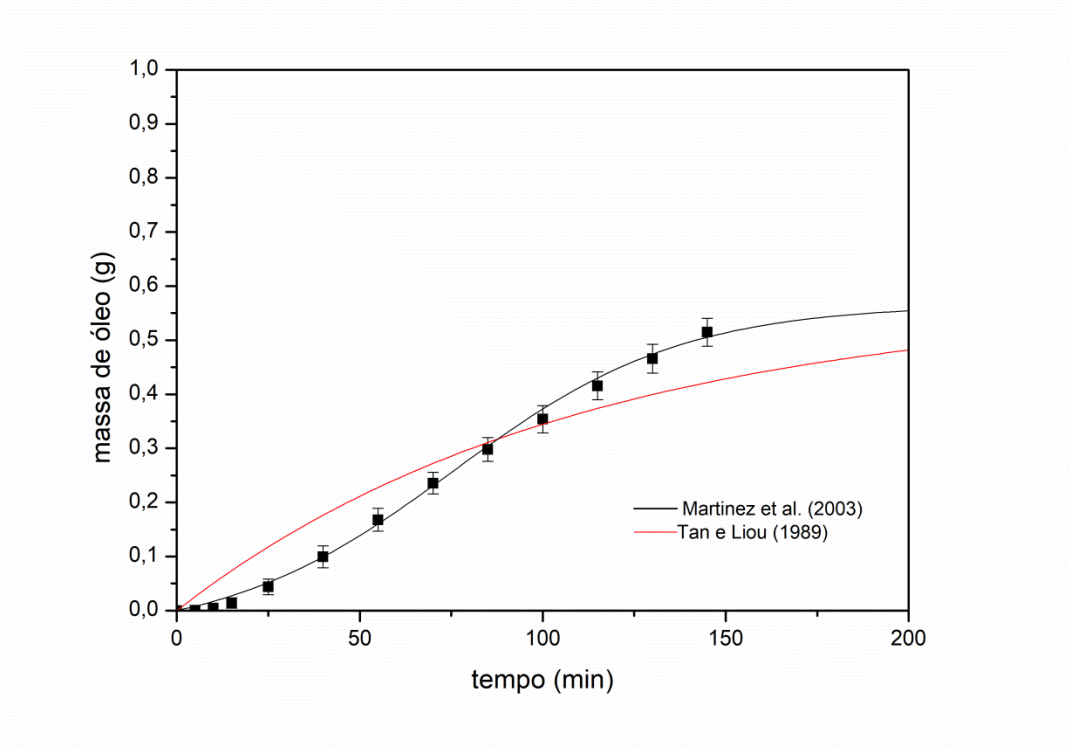

Figura 13 - Modelos ajustados aos dados experimentais na curva do ponto central (150 bar; 60 ºC) da semente de graviola.

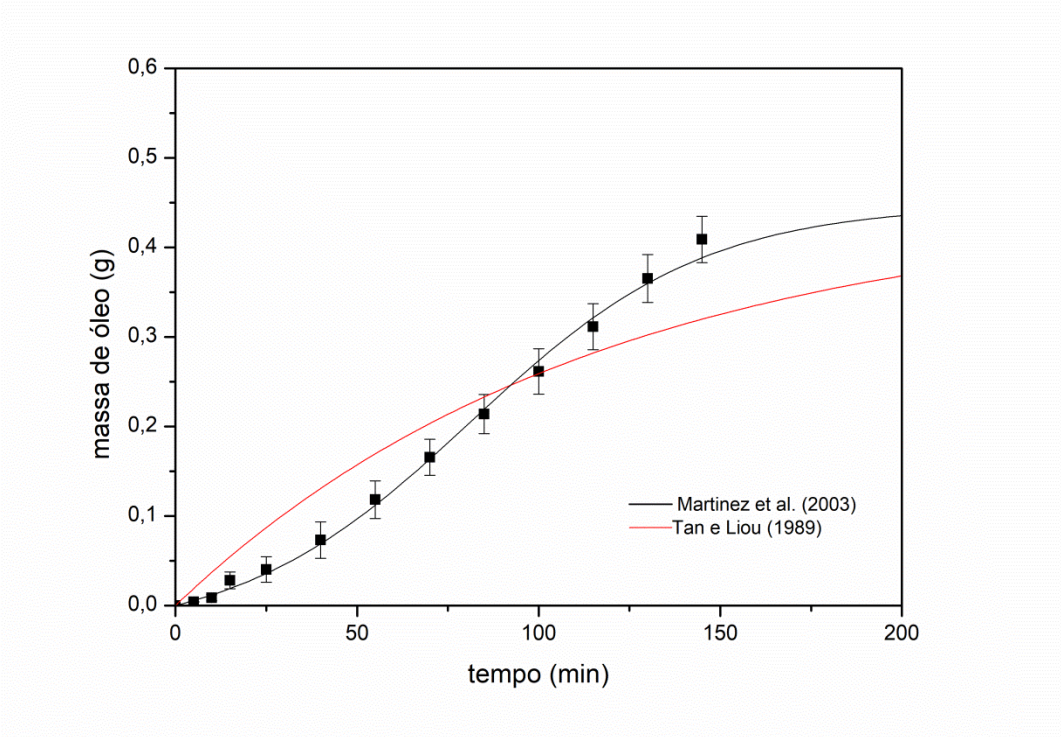

Figura 14 - Modelos ajustados aos dados experimentais na curva do ponto central (150 bar; 60 ºC) da semente de mangaba.

5.3.4 Compostos fenólicos totais

Os extratos das sementes de graviola e mangaba foram analisados quantitativamente quanto à presença de compostos fenólicos totais (CFT). Os resultados são expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (mg EAG) por 100 gramas de extrato e são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultado dos compostos fenólicos totais (CFT) da EFS

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (ºC)	CFT semente graviola (mg EAG/100 g de óleo)	CFT semente. mangaba (mg EAG/100 g de óleo)
1	200	80	3632,0±182,3	2271,0±51,9
2	100	40	2093,0±108,6	2224,7±143,0
3	100	80	-	-
4	200	40	3441,0±66,0	2731,4±85,9
5	150	60	2093,0±20,8	2390,3±188,1
6	150	60	1961,0±107,4	2353,8±173,8
7	150	60	1961,0±91,1	2310,3±116,1

Média ± o desvio padrão

Nas condições estudadas, observou-se uma variação da quantidade de compostos fenólicos totais, em que as maiores quantidades de fenólicos foram: 3632,0 mg EAG/100 g de óleo e 2731,4 mg EAG/100 g de óleo para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente. Não foi possível realizar análise de variância das variáveis, devido a não obtenção de óleo na condição de 100 bar e 80 ºC, conforme discutido no item 5.3.2.

A quantidade de CFT no óleo da semente de graviola aumentou à medida que a pressão de 200 bar é mantida constante e a temperatura é variada de 40 ºC para 80 ºC (experimentos 1 e 4), isso significa que a pressão e a temperatura influenciaram positivamente na obtenção desses compostos, sendo os efeitos de densidade e pressão de vapor do soluto atuantes na extração dos CFT. Reis *et al*. (2016) também observaram esse comportamento na extração de CFT de semente de tamarindo em condição de maior pressão e temperatura avaliada, 250 bar e 50 ºC.

Embora a quantidade de CFT na condição de 200 bar e 80 ºC (rendimento de óleo 4,6%) tenha sido a mais alta, o resultado foi apenas 5% acima do valor encontrado na condição de 200 bar e 40 ºC (3441,0 mg EAG/100 g de extrato), condição com maior valor de rendimento de óleo (10,9%) e menor temperatura, que consequentemente torna o processo mais viável economicamente, por não utilizar altas temperaturas, que impulsiona maior gasto de energia, e ainda ser favorável na obtenção de CFT.

A graviola é uma fruta rica em compostos fenólicos, sendo evidenciado na literatura que tanto nas folhas como na polpa existem compostos fenólicos como quercentina, ácido gálico, flavonóides, além de compostos lipofílicos como tocoferol e tocotrienol. Estes fitoquímicos são majoritariamente responsáveis pela atividade antioxidante (CORIA-TÉLLEZ et al., 2016). Dessa forma, os valores consideráveis de CFT encontrados para a semente de graviola podem ser uma evidência da presença desses compostos em específico nos óleos.

Na semente de mangaba, a mais alta quantidade de CFT foi obtida em condição de maior pressão e menor temperatura (200 bar e 40 ºC). Em temperatura constante, o incremento da pressão aumentou a quantidade de compostos fenólicos no extrato devido ao aumento da densidade. Em pressão constante, o aumento da temperatura reduziu a quantidade CFT, devido à redução da densidade do solvente. Isso retifica que o efeito da densidade do solvente foi mais importante do que a influência da pressão de vapor do soluto, na extração dessa matriz.

Maia (2016) ao analisar CFT em extratos de polpa desidratada de mangaba com SC-CO2, em condição de 300 bar e 60 ºC e variando a porcentagem de cossolvente (etanol) em 5% e 10%, obteve 1800 mg EAG/100 g de extrato e 1500 mg EAG/100 g de extrato,

respectivamente. Esses dados mostraram que a porcentagem de 5% de cossolvente foi o máximo para obtenção CFT de polpa de mangaba, sendo estes valores inferiores aos valores encontrados neste trabalho e em condições de pressão e temperaturas menores com 5% de etanol como cossolvente. O óleo da semente de mangaba mostra-se ser uma boa fonte de compostos fenólicos, sendo comparada a potencialidade do extrato da polpa da sua respectiva fruta.

De maneira geral, o comportamento da obtenção de compostos fenólicos nas duas matrizes foi semelhante ao comportamento encontrado por outros autores na literatura (CASTRO-VARGAS et al., 2010; CZAIKOSKI et al., 2015; CAVALCANTI et al., 2016), em que na extração de compostos fenólicos totais utilizando a tecnologia de extração com fluido supercrítico pode-se encontrar a influência da pressão e temperatura que consequentemente atuam de forma a modificar a densidade e o poder de solvatação do solvente além da pressão de vapor do soluto.

5.3.5 Atividade antioxidante

Diversos são os métodos disponíveis na literatura para análise da atividade antioxidante (AA), sendo que, no presente trabalho, o método utilizado foi o de transferência de elétrons para estabilizar o radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila). A medida é feita através do monitoramento da descoloração da solução do radical em diversas concentrações de extrato e é medida pela concentração necessária para inibir 50% do radical DPPH (IC_{50}). Quanto menor este valor, menor será a concentração de extrato necessária para reduzir o radical em 50% portanto melhor será o resultado (BOROSKI *et al.*, 2011). Os resultados são apresentados na Tabela 15. Todas as condições testadas demonstraram atividade antioxidante, no entanto para as duas sementes os valores de IC_{50} foram semelhantes.

Tabela 15 - Resultados da atividade antioxidante

Experimento	Pressão (bar)	Temperatura (ºC)	IC_{50} semente graviola (µg mL^{-1} de óleo)	IC_{50} semente. mangaba (µg mL^{-1} de óleo)
1	200	80	821,4±5,6	811,5±13,1
2	100	40	826,6±3,6	866,4±35,8
3	100	80	-	-
4	200	40	840,5±61,8	875,8±6,3
5	150	60	754,9±2,8	853,8±9,8
6	150	60	816,9±1,8	847,6±5,6
7	150	60	838,3±4,6	674,4±6,1

Média ± desvio padrão

Os valores de atividade antioxidante dos óleos das duas sementes foram considerados baixos, quando comparados aos valores de IC_{50} obtidos por Reis *et al*. (2016) na faixa de 8,92-370,82 µg mL^{-1}, em extratos de sementes de tamarindo (*Tamarindus indica*) obtidos por extração sub e supercrítica de CO_2 puro (100-250bar; 20-50 ºC) e em diferentes concentrações de etanol (250 bar; 40 e 50 ºC).

Embora o mecanismo de redução do radical DPPH esteja relacionado à presença de compostos antioxidantes com grupos hidroxilas em suas moléculas, que podem ser derivadas de compostos fenólicos, os baixos valores de IC_{50} podem estar relacionados à presença de compostos fenólicos com polaridade intermediária ou baixa (GUINDANI *et al*., 2016).

5.4 Extração com líquido pressurizado

Na técnica de extração com líquido pressurizado (ELP), diversos parâmetros podem afetar na obtenção dos resultados (LUTHRIA, 2008). Dessa forma, foram avaliados os efeitos das variáveis: pressão, temperatura, fluxo de solvente e suas interações, sob as variáveis respostas: rendimento, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante. Um planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais foi elaborado e o solvente de extração foi o etanol em condições que respeitam a pressão de vapor do solvente.

5.4.1 Análise do rendimento

A Tabela 16 expõe as condições experimentais utilizadas no processo e os rendimentos de óleo obtidos por extração com etanol pressurizado. Observa-se que os maiores

rendimentos obtidos foram 12,6% e 8,30% para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente.

Os resultados apresentados foram maiores do que os obtidos por Paes *et al*. (2014), os quais reportaram rendimento global de 4,2% do extrato de mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) na condição de 200 bar e 40 ºC, com 100% etanol como solvente de extração de resíduo seco.

Tabela 16 - Condições experimentais e resultados de rendimento com etanol pressurizado

Experimento	**Pressão (bar)**	**Temperatura (ºC)**	**Fluxo (mL /min)**	**Rendimento semente de graviola (%)**	**Rendimento Semente de mangaba (%)**
1	100	40	0,5	6,3	5,1
2	100	40	1,0	7,1	4,7
3	100	80	0,5	12,3	6,0
4	100	80	1,0	12,4	7,2
5	200	40	0,5	5,8	5,3
6	200	40	1,0	5,8	5,5
7	200	80	0,5	12,6	7,1
8	200	80	1,0	12,0	8,3
9	150	60	0,75	10,4	7,2
10	150	60	0,75	10,2	5,7
11	150	60	0,75	9,4	6,1

A análise de variância (ANOVA) é apresentada nas Tabelas 17 e 18 para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente. A temperatura foi o único parâmetro de influência no rendimento de óleo (considerando um p-valor de 5%), para as duas sementes. No entanto, em condições de pressão e fluxo de solvente constantes, os ensaios 1 e 3 a (100 bar, 0,5 mL min^{-1}), 2 e 4 (100bar, 1,0 mL min^{-1}), 5 e 7 (200 bar, 0,5 mL min^{-1}), 6 e 8 (200 bar e 1,0 mL min^{-1}) sugerem que o aumento da temperatura com pressão e fluxo constantes tem efeito positivo sob o rendimento de extração (Figuras 15 e 16). Esse comportamento também foi observado por outros autores na literatura (CARDENAS-TORO *et al*., 2015; COLIVET *et al*., 2016).

Tabela 17 - Análise de variância quanto ao rendimento da semente de graviola

Semente	**Fator**	**SS**	**Df**	**MS**	**F**	**p**
Graviola	Temperatura	73,50781	1	73,50781	178,3543	0,000182
	Pressão	0,42781	1	0,42781	1,0380	0,365893
	Fluxo	0,01531	1	0,01531	0,0372	0,856544
	Temperatura/Pressão	0,34031	1	0,34031	0,8257	0,414914
	Temperatura/Fluxo	0,22781	1	0,22781	0,5527	0,498493
	Pressão/Fluxo	0,26281	1	0,26281	0,6377	0,469282
	Erro	1,64858	4	0,411214		
	Total SS	76,43045	10			

Tabela 18 - Análise de variância quanto ao rendimento da semente de mangaba

Semente	Fator	SS	df	MS	F	p
Mangaba	Temperatura	7,80125	1	7,801250	24,30124	0,007875
	Pressão	1,39445	1	1,394450	4,34377	0,105524
	Fluxo	0,62720	1	0,627200	1,95376	0,234719
	Temperatura/Pressão	0,18000	1	0,180000	0,56071	0,495605
	Temperatura/Fluxo	0,03125	1	0,031250	0,09735	0,770626
	Pressão/Fluxo	0,83205	1	0,832050	2,59187	0,182700
	Erro	1,28409	4	0,321023		
	Total SS	12,15029	10			

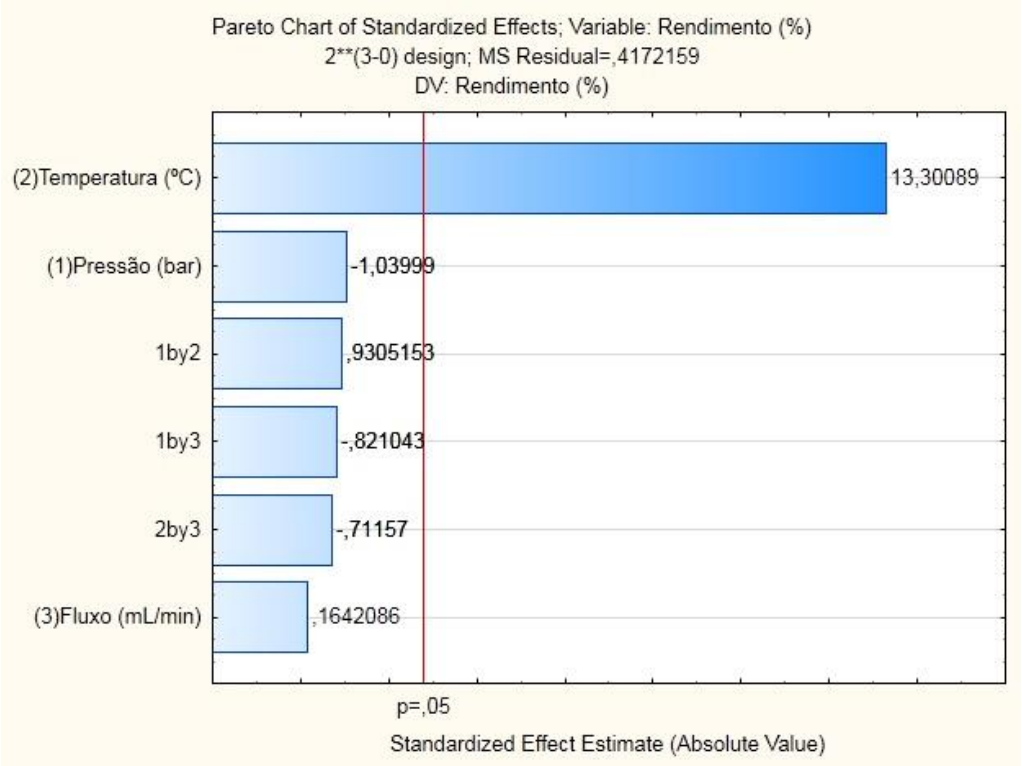

Figura 15 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob o rendimento global da ELP da semente de graviola

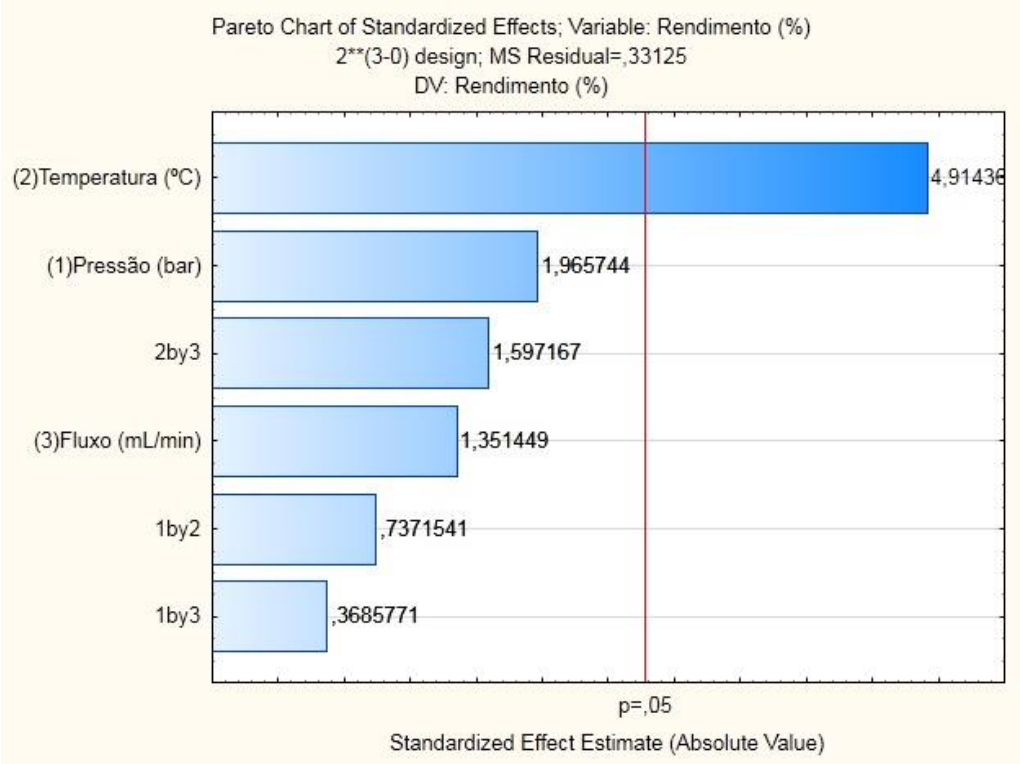

Figura 16 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob o rendimento global da ELP da semente de mangaba

Em processos de extração com líquido pressurizado, altas temperaturas alteram as propriedades de transporte, que tornam favoráveis para a extração. A difusividade é aumentada e a viscosidade é reduzida, que promovem maior penetração do solvente na matriz, rompendo forças de van der Walls, interações dipolo e pontes de hidrogênio nas moléculas soluto-matriz (FREITAS *et al*., 2013).

Outro fator a ser analisado, é referente ao fluxo e a pressão, estes parâmetros não foram significativos para as duas matrizes, o que viabiliza a técnica de extração com etanol pressurizado quanto ao custo, pela possibilidade de utilizar menores volumes desse solvente para extração e utilizar pressões mais baixas para obtenção de maiores rendimentos. Além disso, a utilização de etanol, solvente com baixa toxicidade, é inócuo a saúde humana e não é agressivo ao meio ambiente e assegura a técnica de extração dentro do conceito de "tecnologia verde".

Nas duas matrizes vegetais, os experimentos com maiores temperaturas (3, 4, 7 e 8) demonstraram maior poder extrativo de óleo, em que os rendimentos obtidos foram próximos. Embora as contribuições da pressão e do fluxo não sejam significativas, essas variáveis auxiliam na interação solvente-soluto-matriz que consequentemente diferenciam o comportamento entre as matrizes.

5.4.2 Cinética de extração e estimação dos parâmetros cinéticos e de transferências de massa

As curvas cinéticas de extração (rendimento de óleo vs. tempo) são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

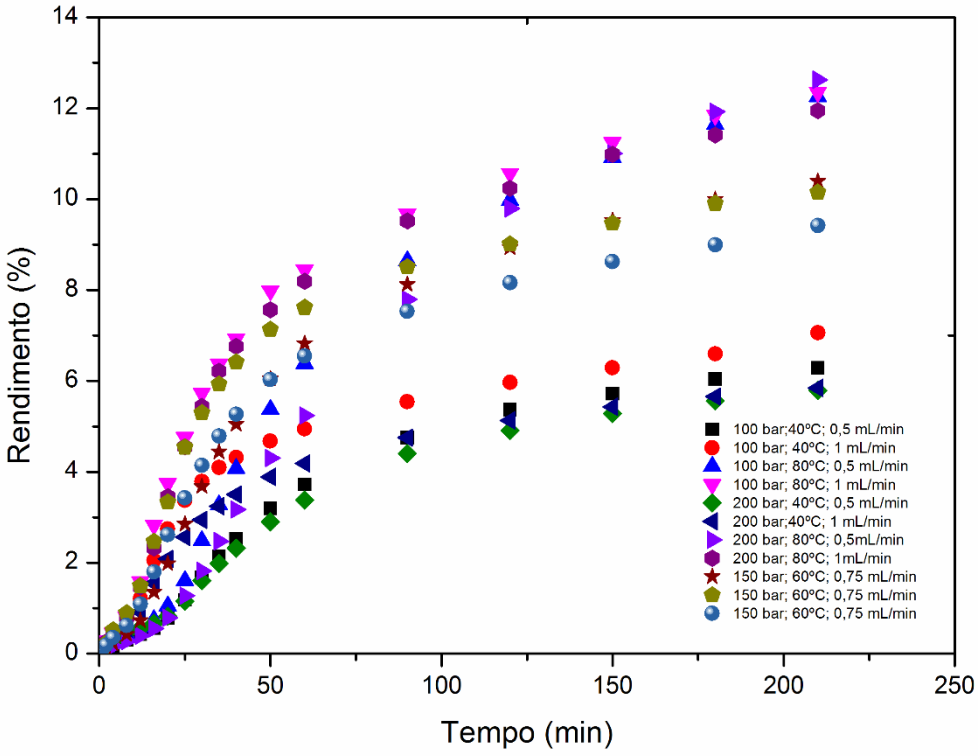

Figura 17 - Curvas de extração global da ELP da semente de graviola

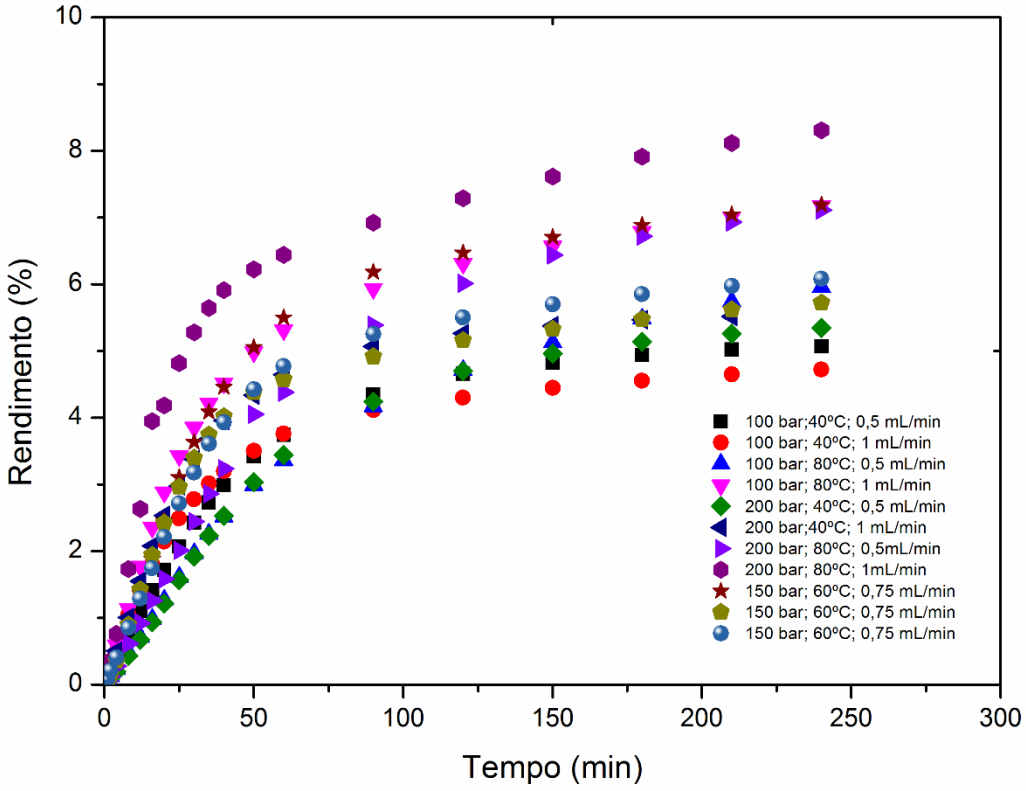

Figura 18 - Curvas de extração global da ELP da semente de mangaba

Nota-se que o mecanismo inicial de extração, para as cinéticas de graviola e mangaba, é dominado pelo processo de lavagem da matriz pelo etanol, ou seja, o óleo presente nas células quebradas após o processo de trituração das matrizes é inicialmente arrastado nos primeiros minutos da extração. Esta etapa é observada nas cinéticas nos primeiros 60 minutos de extração, onde cerca de 8% e 6% de óleo foi arrastado da superfície das células quebradas das sementes de graviola (100 bar; 80 ºC; 1 mL min^{-1}) e mangaba (200 bar; 80 ºC; 1 mL min^{-1}) respectivamente. Logo após essa etapa, o mecanismo de difusão foi predominante. A fase inicial de extração foi responsável pela extração de 66% e 72% do rendimento total de óleo presente nas sementes de graviola e mangaba, nessa ordem.

Vale ressaltar que os maiores rendimentos de óleo obtidos foram em condições de maior temperatura (80 ºC). Isso se deve ao aumento da solubilidade dos solutos no etanol e redução da viscosidade do solvente pelo aumento da temperatura. O mesmo comportamento cinético foi observado por Bucic-Kojic *et al*. (2007) que avaliaram a cinética de extração de compostos fenólicos de semente de uva com etanol aquoso a 50%, e observaram que a temperatura tem influência sobre a cinética de extração de polifenóis totais, em que as

maiores taxas de extração foram obtidas nos primeiros 40 minutos de extração que posteriormente foi reduzindo e se aproximando da concentração de equilíbrio.

A estimação de parâmetros cinéticos e de transferência de massa em processos com líquidos pressurizados é escasso na literatura científica atual, a maior parte das publicações são relacionadas às extrações convencionais sólido-líquido (Soxhlet, por exemplo). Dessa forma, os dados cinéticos dos experimentos foram analisados e os parâmetros determinados por modelos disponíveis na literatura para extrações convencionais e alternativas envolvendo sistemas sólido-líquido como: o modelo da taxa de segunda ordem, o modelo empírico de Peleg e o modelo teórico da lei de Fick (BUCIC-KOJIC *et al*., 2007; QU *et al*., 2010; PEREZ *et al*., 2011; CHAN *et al*., 2013; BALYAN e SARKAR, 2016; COLIVET *et al*., 2016).

No modelo de segunda ordem, os parâmetros determinados foram à capacidade de extração (C_S), a taxa de extração de segunda ordem (k) e a taxa de extração inicial (h). Os resultados são expostos na Tabela 19.

Na extração das sementes de graviola (SG) e mangaba (SM), a capacidade de extração (C_S) aumentou com o aumento da temperatura, conforme é exibido na Tabela 19. Quando os experimentos 1 e 3; 2 e 4; 5 e 7; 6 e 8 são comparados, os valores do parâmetro C_S corroboram com os valores dos rendimentos obtidos (Tabela 16), em que os maiores valores desse parâmetro foram em condições com maiores temperaturas e consequentemente foram obtidos os maiores rendimentos, isso pode estar associado a maior penetração do solvente na matriz, devido a elevação da difusividade e redução da viscosidade do solvente pela temperatura. Percebe-se também que a capacidade de extração em condições de pressão e temperatura constantes é reduzida ao aumentar o fluxo de solvente de 0,5 mL min^{-1} a 1,0 mL min^{-1} comparando-se os experimentos 1 e 2; 3 e 4; 5 e 6; 7 e 8.

A pressão do sistema favoreceu um leve aumento do C_S, na extração de óleo da SM, quando a pressão foi de 100 bar a 200 bar nos experimentos 1 e 5; 2 e 6; 3 e 7; 4 e 8. Já para a SG a eficiência de extração é reduzida quando a pressão aumenta em condições de temperatura 40 ºC e fluxo de solvente constante (experimentos 1 e 5 e 2 e 6). Isso pode ser observado pela redução dos rendimentos nessas condições, em contramão a capacidade de extração aumenta com a variação da pressão em fluxos de solvente constante e temperaturas de 80 ºC (experimentos, 3 e 7 e 4 e 8).

Tabela 19 - Parâmetros do modelo de segunda ordem estimados para a ELP das sementes

Semente	Exp.	Condições	C_S ($g_{óleo}/100g_{bs}$)	k x 10^{-4} ($100g_{bs}/g_{óleo}min$)	h ($g_{óleo}/100g_{bs}min$)	r^2	E_m
Graviola	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	11,29	6,0	0,076	0,980	0,300
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	8,31	30,0	0,207	0,984	0,287
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	27,28	1,6	0,119	0,984	0,566
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	16,01	10,0	0,256	0,987	0,236
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	10,08	7,2	0,073	0,986	0,099
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	7,32	30,0	0,161	0,988	0,213
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	45,20	0,4	0,103	0,981	8,106
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	15,72	10,0	0,247	0,985	0,226
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	13,50	10,0	0,182	0,983	0,312
Mangaba	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	6,33	30,0	0,120	0,994	0,098
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	5,37	60,0	0,173	0,997	0,058
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	8,54	10,0	0,073	0,997	0,086
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	8,30	30,0	0,206	0,996	0,093
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	7,55	20,0	0,114	0,990	0,219
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	6,60	50,0	0,218	0,990	0,104
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	10,00	10,0	0,100	0,992	0,076
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	9,02	50,0	0,406	0,990	0,224
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	7,57	36,7	0,210	0,988	0,217

*Exp.: experimento; bs: base seca; min: minuto; PC: ponto central; r^2: coeficiente de determinação; E_m: erro médio relativo

Os maiores valores de C_S determinados foram 45,20 $g_{óleo}$/100 g_{bs} e 10,0 $g_{óleo}$/100 g_{bs}, nas condições de 200 bar; 80 ºC e 0,5 mL min^{-1} e 200 bar; 80 ºC e 1,0 mL min^{-1} para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente.

Em contramão, a taxa de extração (k) para as duas sementes foi reduzida à medida que a temperatura foi elevada em condições de pressão e fluxo de solvente constantes, que pode ser observada comparando os experimentos 1 e 3; 2 e 4; 5 e 7; 6 e 8 na Tabela 19, com exceção para a condição 4 e 8 da SM, em que esse parâmetro se manteve constante. Por outro lado, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes e aumentando-se o fluxo de solvente de 0,5 mL min^{-1} para 1,0 mL min^{-1} observa-se um aumento da taxa de extração, possivelmente devido a um maior arraste de solutos da matriz pelo solvente etanol em condições pressurizadas.

Já em relação à pressão, na extração de óleo da SG, a variação da temperatura de 100 bar para 200 bar em condições de temperatura e fluxo constantes (experimentos 1 e 5; 2 e 6; 3 e 7; 4 e 8) apresentou valores próximos e alguns constantes. Na extração da semente de mangaba, o comportamento do valor de k quando a pressão foi variada não mostrou um comportamento uniforme.

Referente à taxa de extração inicial (h) da ELP das duas sementes, os valores tendem a variar com a temperatura.

Colivet *et al*. (2016) ao extrair óleo de semente de melancia em processo de extração com líquido pressurizado percebeu que a temperatura foi um parâmetro de influência no processo, ao aplicar o modelo de segunda ordem obtiveram valores de k em torno de 0,0047 100 $g_{bs}/g_{óleo}$ min – 0,0282 100 $g_{bs}/g_{óleo}$ min e de h na faixa de 3,9086 $g_{óleo}$/100 g_{bs}min – 28,6572 $g_{óleo}$/100 g_{bs} min esses valores mostraram-se superiores aos valores aqui determinados neste trabalho.

De maneira geral, os parâmetros estimados usando o modelo da taxa de segunda ordem apresentou um bom ajuste aos dados experimentais que é confirmado pelo coeficiente de determinação (r^2) que foi maior que 0,98 para as duas sementes.

No modelo de Peleg, os parâmetros estimados são: a taxa de extração constante (K_1) e a capacidade de extração (K_2), nos quais estão relacionados à taxa de extração e ao rendimento de extração, respectivamente. A partir deles são relatados: a taxa inicial de extração (B_0) e a concentração no equilíbrio (C_{SP}), sendo que ambos possuem o mesmo significado físico do h e C_s do modelo da taxa de segunda ordem. No modelo de Peleg quanto menor os valores dos parâmetros K_1 e K_2 maiores serão as taxas de extração e os rendimentos. Os valores estimados são apresentados na Tabela 20.

A taxa de extração constante (K_1) e a capacidade de extração (K_2) apresentaram uma tendência a decrescer em temperaturas maiores que 40 ºC na extração das duas sementes, conforme é exposto na Tabela 20. Consequentemente essa redução dos dois parâmetros favorecem uma maior taxa de extração inicial (B_0) somada a uma maior eficiência de extração (C_{SP}), conforme é observado pelos menores valores de K_1 que foram 3,72 (min 100 $g_{bs}/g_{óleo}$**)** e 2,65 (min 100 $g_{bs}/g_{óleo}$**)** para as sementes de graviola (100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}) e mangaba (200 bar; 80 ºC; 1,0 mL min^{-1}), nessa ordem, ambos obtidos nas condições em que foram encontrados os altos valores de rendimento 12,0% para SG e 8,3% para SM. Já em relação ao K_2, os menores valores foram 0,02 (100 $g_{bs}/g_{óleo}$) e 0,10 (100 $g_{bs}/g_{óleo}$) para a SG e SM, respectivamente, ambos encontrados na condição experimental 200 bar; 80 ºC; 0,5 mL min^{-1}, em que foi obtido o melhor rendimento para a SG (12,6%) e o terceiro maior rendimento para SM (7,1%).

Na semente de mangaba é observado que se variar o fluxo de etanol de 0,5 mL min^{-1} para 1,0 mL min^{-1} e fixando a temperatura e a pressão, observa-se uma tendência a reduzir os valores de K_1 e K_2. Já para a semente de graviola o fluxo tende a reduzir o K_1, mas tende a aumentar o K_2.

Quando a temperatura e a vazão de solvente foram mantidas constantes e a pressão foi variada de 100 bar para 200 bar, os valores de K_1 aumentaram na extração da SG, mas o K_2 não mostrou ter relação com a pressão. No entanto, para a SM houve uma variação nos valores da constante de Peleg, sendo observado um decréscimo de K_1 e K_2 com o aumento da pressão.

Os maiores valores determinados para a taxa de extração inicial e de rendimento máximo foram obtidos nos experimentos 4 (100 bar; 80 ºC e 1,0 mL min^{-1}) e 8 (200 bar; 80 ºC e 1,0 mL min^{-1}), para as duas sementes, que correspondem às condições em que foram obtidos altos valores de rendimento.

Os valores de K_1 aqui encontrados foram menores que os relatados por Bucic-Kojic *et al*. (2007) na faixa de 0,0400 min 100 g_{bs}/mg EAG – 1,1541 min 100 g_{bs}/mg EAG, na extração de compostos fenólicos da semente de uva com 50% etanol sob agitação em temperaturas de 25–80 ºC, e os valores de K_2 0,0156 g_{bs}/mg EAG – 0,0651 g_{bs}/mg EAG foram menores que os obtidos para as sementes de mangaba e graviola.

Tabela 20 - Parâmetros estimados do modelo de Peleg da ELP

Semente	Exp.	Condição	K_1 (min100g_{bs}/$g_{óleo}$)	K_2 (100g_{bs}/$g_{óleo}$)	B_0 ($g_{óleo}$/100 gmin)	C_{SP} ($g_{óleo}$/100g)	r^2	E_m
Graviola	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	13,07	0,08	0,076	0,698	0,980	0,300
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	5,09	0,12	0,196	8,333	0.984	0,287
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	8,52	0,04	0,117	27,027	0.978	0,391
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 m min^{-1}	3,72	0,06	0,269	16,025	0.987	1,410
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 m min^{-1}	13,74	0,09	0,073	11,111	0.986	0,099
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	6,75	0,14	0,148	7,143	0.988	0,155
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	10,97	0,02	0,091	50,000	0.981	0,462
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	3,94	0,06	0,254	16,666	0.985	0,247
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	4,89	0,07	0,200	13,51	0.983	0,312
Mangaba	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	7,54	0,16	0,132	6,33	0,994	0,098
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	5,42	0,19	0,184	5,38	0,997	0,058
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	11,66	0,11	0,086	8,55	0,997	0,086
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	4,41	0,12	0,227	8,26	0,996	0,093
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	10,96	0,13	0,091	7,58	0,990	0,219
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	4,58	0,15	0,215	6,58	0,990	0,097
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	8,63	0,10	0,116	10,0	0,993	0,192
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	2,65	0,11	0,377	9,01	0,990	0,179
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	5,13	0,13	0,195	7,69	0,988	0,217

*Exp.: experimento; bs: base seca; min: minuto; PC: ponto central; r^2: coeficiente de determinação; E_m: erro médio relativo

Utilizando o modelo de Peleg aplicado aos dados experimentais, obtiveram-se coeficientes de correlação que foram > 0,97 para a SG e > 0,98 para a SM.

No modelo de Fick da difusão tem-se os parâmetros A, que está relacionado à quantidade de óleo inicial (etapa de lavagem), e o B_1, que se relaciona a difusividade efetiva. A Tabela 21 expõe os parâmetros estimados do modelo.

Tabela 21 - Parâmetros estimados do modelo de Fick da ELP

Semente	Exp.	Condição	C_{SP} ($g_{óleo}/100g_{bs}$)	A	B_1 x 10^{-4} (s^{-1})	D_e x 10^{-5} (m^2/s)	r^2	E_m
Graviola	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	7,42	1	1,6	1,04	0,983	0,285
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	6,62	1	4,3	2,63	0,985	0,214
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	16,65	1	1,1	0,74	0,981	0,386
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	12,20	1	3,3	2,10	0,990	0,183
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	6,72	1	1,8	1,15	0,989	0,086
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	5,73	1	3,6	2,42	0,992	0,105
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	24,87	1	0,6	0,42	0,982	0,467
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	11,90	1	3,3	2,10	0,989	0,197
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	10,11	1	3,0	1,89	0.989	0,260
Mangaba	1	100 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	5,07	1	3,66	4,09	0,999	0,047
	2	100 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	4,55	1	5,00	5,58	0,997	0,014
	3	100 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	6,18	1	2,10	2,42	0,998	0,053
	4	100 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	6,86	1	4,30	4,84	0,996	0,036
	5	200 bar; 40ºC; 0,5 mL min^{-1}	5,59	1	2,50	2,79	0,996	0,175
	6	200 bar; 40ºC; 1,0 mL min^{-1}	5,50	1	5,30	5,95	0,998	0,038
	7	200 bar; 80ºC; 0,5 mL min^{-1}	7,37	1	2,50	2,79	0,997	0,149
	8	200 bar; 80ºC; 1,0 mL min^{-1}	7,75	1	6,10	6,88	0,989	0,097
	PC (média)	150 bar; 60ºC; 0,75 mL min^{-1}	6,19	1	4,16	4,65	0,995	0,145

*Exp.: experimento; bs: base seca; min: minuto; PC: ponto central; r^2: coeficiente de determinação; E_m: erro médio relativo

Os valores do coeficiente A foram constantes em todas as condições estudadas para as duas sementes, considerado um valor alto, no qual reflete em uma etapa de lavagem mais longa, quando relacionado aos valores relatados por Perez *et al*. (2011) para o óleo de semente girassol de três espécies a faixa obtida foi de 0,1361–0,2100 (40 ºC), 0,1446–0,1920 (50 ºC) e 0,1148–0,1798 (60 ºC). O parâmetro B_1 na obtenção de óleo de graviola reduz à medida que a temperatura aumenta em condições de pressão e fluxo de solvente constante, consequentemente a difusividade também é reduzida.

A temperatura na extração do óleo de semente de mangaba teve influência distinta no parâmetro B_1 em condições de pressão de 100 bar e 200 bar, na primeira o parâmetro tende a diminuir, já em experimentos com 200 bar de pressão o parâmetro tende a ficar constante quando as condições foram de 200 bar; 40 ºC; 0,5 mL min^{-1} para 200 bar; 80 ºC; 0,5 mL min^{-1} e volta e aumenta de 200 bar; 40 ºC; 1,0 mL min^{-1} para 200 bar; 80 ºC; 1,0 mL min^{-1}. Nota-se também que os maiores valores de B_1 e D_{ef} foram obtidos em fluxos de solventes maiores para as duas sementes.

Quanto maior o coeficiente de difusividade efetiva maior é a taxa de difusão do soluto no sólido (NAVIGLIO *et al*., 2017), de maneira geral, os coeficientes de difusividade efetiva variaram de 0,42 x 10^{-5} m^2 s^{-1} a 6,88 x 10^{-5} m^2 s^{-1} para as duas sementes, esses dados foram compatíveis com outros processos de extração com líquido pressurizado utilizando etanol como solvente e extração convencional. Dados relatados por Colivet *et al*. (2016) mostraram coeficientes de difusividade em torno de 9,10 x 10^{-6} m^2 s^{-1} – 2,07 x 10^{-5} m^2 s^{-1} para extração com líquido pressurizado de óleo de semente de melancia. Perez *et al*. (2011) ao extrair óleo de semente de girassol em processo de agitação encontraram coeficientes de difusão na faixa de 9,06 x 10^{-13} m^2 s^{-1} – 5,03 x 10^{-12} m^2 s^{-1}.

Na busca de estabelecer o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foram determinados o coeficiente de determinação (r^2) e o erro médio relativo (E_m). Quanto mais próximo de 1 o valor do r^2 e menor for o erro médio relativo (E_m), mais adequado é o modelo para a representação do processo de extração. Sendo assim, os coeficientes de determinação para os três modelos foram acima de 0,98, mostrando boa correlação. No entanto, o erro médio relativo os menores valores encontrados foram para o modelo de Fick na faixa de 0,086 – 0,467 para a semente de graviola e 0,014 – 0,175 para a semente de mangaba, indicando que o modelo de Fick melhor prediz os valores observados.

Os ajustes para a condição intermediária (150 bar; 60 ºC; 0,75 mL min^{-1}) dos modelos de Fick, 2ª ordem e Peleg utilizados para estimar os parâmetros de transferência de massa são ilustrados nas Figuras 19 e 20, o que confirma o bom ajuste dos três modelos.

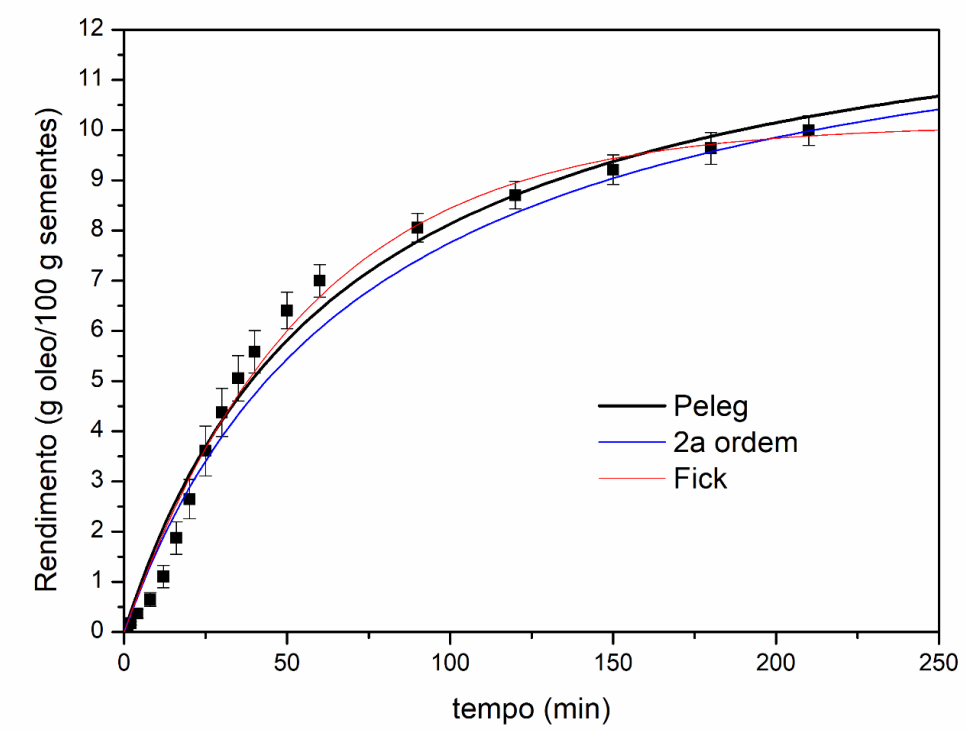

Figura 19 - Curvas de extração com os modelos de Fick, 2ª ordem e Peleg ajustados aos dados experimentais da semente de graviola

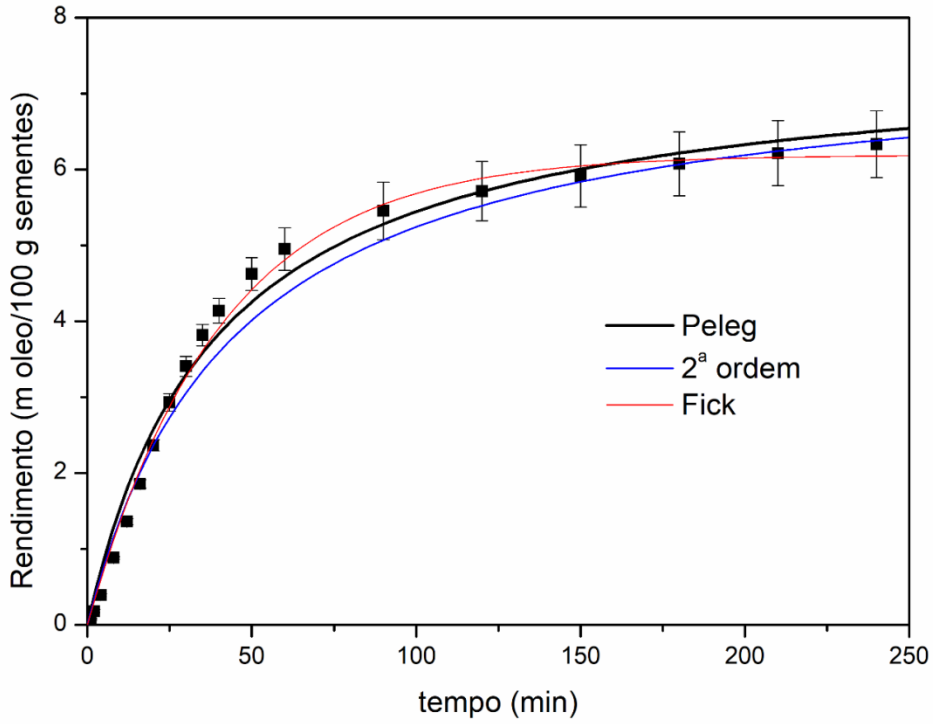

Figura 20 - Curvas de extração com os modelos de Fick, 2ª ordem e Peleg ajustados aos dados experimentais da semente de mangaba

5.4.3 Análise dos compostos fenólicos totais

Os resultados dos compostos fenólicos totais (CFT) são apresentados na Tabela 22 e são expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (mg EAG) por 100 gramas de extrato. Os extratos obtidos para a semente de graviola foram substancialmente maiores que os da semente de mangaba.

O óleo obtido no experimento 4 (100 bar, 80 ºC, 1,0 mL min^{-1}) para a semente de graviola, detém a maior quantidade de compostos fenólicos (4751,1 mg/100 g de óleo), sendo está condição com um dos maiores valores de rendimento para esta semente (12,4%). O mesmo comportamento foi observado por Oliveira *et al*. (2014), em que as maiores quantidades de compostos fenólicos totais foram obtidas em condições de maiores rendimentos de óleo, na extração de semente de pitanga (*Eugenia uniflora L.*) com etanol pressurizado.

Em relação à semente de mangaba, os maiores valores de CFT foram de 3201,5 mg/100 g de óleo e 2978,4 mg/100 g de óleo, obtidos nas condições de 200 bar, 80 ºC e 0,5 mL/min e 200 bar, 80 ºC e 1,0 mL min^{-1}, ou seja condições de maior pressão e temperatura, cujos rendimentos foram de 7,1% e 8,3% de óleo, respectivamente.

Tabela 22 - Condições experimentais e resultados de compostos fenólicos totais com etanol pressurizado

Experimento	**Pressão (bar)**	**Temperatura (ºC)**	**Fluxo (mL min^{-1})**	**CFT semente graviola (mg EAG/100 g de óleo)**	**CFT semente. mangaba (mg EAG/100 g de óleo)**
1	100	40	0,5	4161,5±0,55	2313,1±125,2
2	100	40	1,0	3423,3±12,1	2323,0±125,0
3	100	80	0,5	2791,7±235,0	2529,3±92,3
4	100	80	1,0	4751,1±58,9	2644,4±147,8
5	200	40	0,5	2971,4±50,2	2515,2±115,9
6	200	40	1,0	2533,5±205,0	2405,8±84,3
7	200	80	0,5	4142,3±304,0	3201,5±79,4
8	200	80	1,0	4341,3±136,9	2978,4±111,8
9	150	60	0,75	2962,9±210,9	2753,8±109,0
10	150	60	0,75	3068,2±160,6	2584,0±84,7
11	150	60	0,75	3130,0±109,7	2665,4±98,6

Média ± o desvio padrão

Na literatura não foram encontrados estudos de CFT com sementes de graviola e mangaba. De forma geral, os resultados aqui obtidos foram inferiores aos resultados

encontrados por Paes *et al*. (2014) que obtiveram 10200 mg EAG/100 g de CFT na extração de compostos fenólicos totais de mirtilo (*Vaccinium myrtillus)* com 100% etanol, na condição de 200 bar e 40 ºC.

No estudo da influência das variáveis, foi feita análise de variância e os resultados são apresentados nas Tabelas 23 e 24. Para a semente de graviola nenhum parâmetro foi influente, o contrário se observa para a semente de mangaba, na qual a temperatura, pressão e a interação entre pressão e temperatura foram significativas ao nível de 5% do valor de *p* na extração de CFT.

O processo de extração de CFT pode variar de acordo com a matriz a ser estudada. No geral, matrizes vegetais são complexas e o comportamento pode variar entre elas. Apesar de nenhum parâmetro ter sido influente para na extração de CFT da semente de graviola, ainda assim o valor foi superior ao encontrado para a semente de mangaba, com parâmetros influentes.

Tabela 23 - Análise de variância quanto à quantidade de CFT da semente de graviola

Semente	**Fator**	**SS**	**Df**	**MS**	**F**	***p***
Graviola	Temperatura	1078026	1	1078026	3,332807	0,141951
	Pressão	162194	1	162194	0,501435	0,517952
	Fluxo	120614	1	120614	0,372889	0,574428
	Temperatura/Pressão	1140579	1	1140579	3,526194	0,133618
	Temperatura/Fluxo	1389861	1	1389861	4,296872	0,106880
	Pressão/Fluxo	266487	1	266487	0,823865	0,415391
	Erro	1293835	4	323459		
	Total SS	5451595	10			

Tabela 24 - Análise de variância quanto à quantidade de CFT da semente de mangaba

Semente	**Fator**	**SS**	**df**	**MS**	**F**	***p***
Mangaba	Temperatura	208367,4	1	208367,4	31,15600	0,005051
	Pressão	403426,5	1	403426,5	60,32208	0,001481
	Fluxo	5382,0	1	5382,0	0,80474	0,420391
	Temperatura/Pressão	65034,2	1	65034,2	9,72420	0,035583
	Temperatura/Fluxo	26163,3	1	26163,3	3,91205	0,119089
	Pressão/Fluxo	9,0	1	9,0	0,00135	0,972447
	Erro	26751,5	4	6687,9		
	Total SS	735134,0	10			

A Figura 21 mostra os gráficos de efeito das variáveis sob a extração de compostos fenólicos da semente de mangaba. A temperatura, a pressão e suas interações, parâmetros significativos, influenciaram positivamente. Já em relação aos parâmetros não significativos como o fluxo e suas interações com a pressão e temperatura, a influência foi negativa.

A temperatura é um parâmetro de forte influência na extração de compostos fenólicos em processos de ELP. Altas temperaturas refletem em um aumento da solubilidade de compostos fenólicos, difusão molecular, taxas de transferência de massa, além de favorecer a quebra de ligações (MACHADO *et al*., 2015).

A pressão é uma variável que quanto mais alta induz a penetração de solvente nos poros da matriz (FREITAS *et al*., 2013), que quando somada à temperatura facilita a solubilidade dos solutos devido ao aumento da força solvente, dessa forma esse comportamento podem ter favorecido na extração de CFT da semente de mangaba.

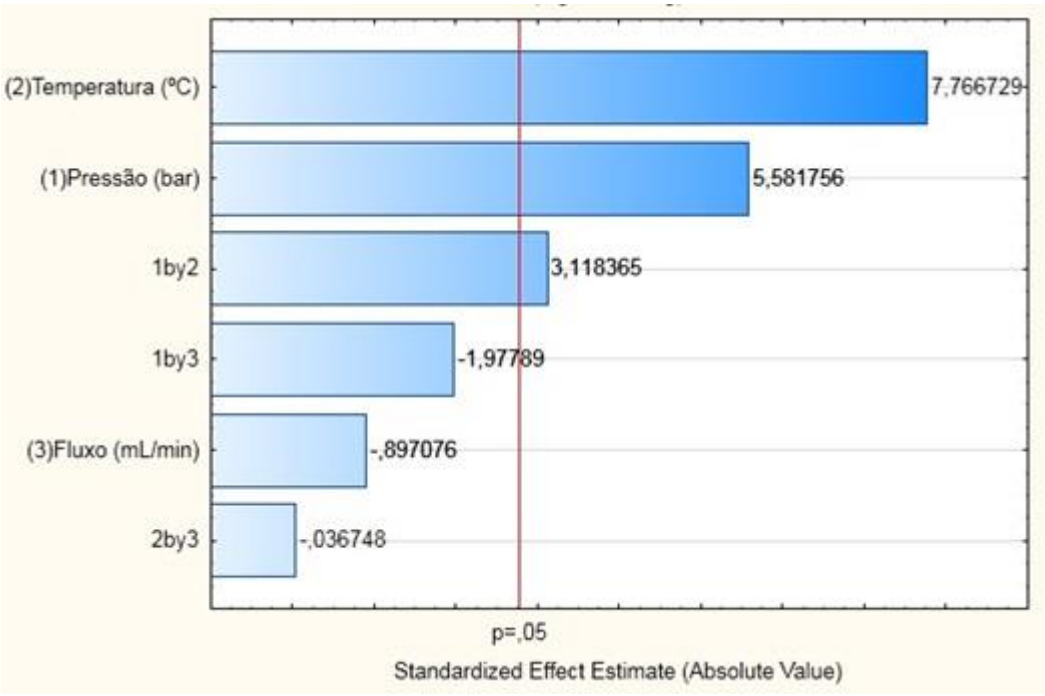

Figura 21 - Gráfico de efeito das variáveis independentes sob os CFT da ELP da semente de mangaba

5.4.4 Efeito das variáveis na atividade antioxidante

Os resultados da avaliação da atividade antioxidante, pelo método de redução do radical DPPH, medida em concentração de antioxidante necessária para inibir 50% do radical DPPH (IC_{50}) são expostos na Tabela 25.

Os resultados obtidos indicam que os maiores valores de atividade antioxidante dos extratos foram 262,1 µg mL^{-1} de extrato e 497,1 µg mL^{-1} de extrato para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente. Todos os extratos apresentaram boa atividade antioxidante. Os resultados não apresentaram nenhuma relação com o rendimento e nem com

a quantidade de fenólicos totais para a semente de mangaba, mas para a semente de graviola a AA foi mais alta em uma condição em que o rendimento foi alto (12%) e a quantidade de CFT foi alta (4342,2 mg EAG/100 g de óleo).

Nem sempre os maiores rendimentos refletem em uma alta capacidade antioxidante, devido à baixa seletividade. Os óleos obtidos pelos biomateriais investigados podem conter outras classes de compostos antioxidantes que podem não estar relacionados aos compostos fenólicos, a escolha da técnica de análise para determinar a atividade antioxidante é primordial e deve ser sensível e seletiva. O radical DPPH pode não ser uma técnica específica e mais adequada para análise desse tipo de extrato (PAES *et al*., 2014; MACHADO *et al*., 2017).

Tabela 25 - Condições experimentais e resultados de atividade antioxidante dos extratos de etanol pressurizado

Experimento	**Pressão (bar)**	**Temperatura (ºC)**	**Fluxo (mL min^{-1})**	**IC_{50} Semente de graviola (µg mL^{-1} de óleo)**	**IC_{50} Semente de mangaba (µg /mL de óleo)**
1	100	40	0,5	412,0±7,72	664,0±5,29
2	100	40	1,0	439,4±24,7	738,1±9,5
3	100	80	0,5	844,5±3,3	497,1±16,3
4	100	80	1,0	321,0±23,3	638,7±4,2
5	200	40	0,5	573,5±15,1	554,1±7,1
6	200	40	1,0	482,7±4,4	645,3±3,9
7	200	80	0,5	468,0±26,2	620,5±9,8
8	200	80	1,0	262,1±6,8	506,3±6,4
9	150	60	0,75	389,3±7,3	716,2±4,0
10	150	60	0,75	303,4±15,0	611,2±6,9
11	150	60	0,75	488,7±5,7	633,5±6,9

Média ± o desvio padrão

A análise de variância para averiguar a influência dos parâmetros na atividade antioxidante foi determinada e nenhum parâmetro foi significativo, conforme mostram as Tabelas 26 e 27.

Tabela 26 - Análise de variância quanto à AA da semente de graviola

Semente	Fator	SS	df	MS	F	p
Graviola	Temperatura	18,0	1	18,00	0,001298	0,972986
	Pressão	6647,0	1	6647,04	0,479357	0,526808
	Fluxo	78566,5	1	78566,48	5,665880	0,075964
	Temperatura/Pressão	51232,0	1	51232,01	3,694634	0,126958
	Temperatura/Fluxo	55444,5	1	55444,50	3,998421	0,116169
	Pressão/Fluxo	4970,0	1	4970,05	0,358418	0,581639
	Erro	55466,4	4	13866,60		
	Total SS	252344,5	10			

Tabela 27 - Análise de variância quanto à AA da semente de mangaba

Semente	Fator	SS	df	MS	F	p
Mangaba	Temperatura	5602,11	1	5602,11	1,122063	0,349201
	Pressão	14356,65	1	14356,65	2,875534	0,165178
	Fluxo	4641,66	1	4641,66	0,929691	0,389545
	Temperatura/Pressão	4689,96	1	4689,96	0,939366	0,387325
	Temperatura/Fluxo	7122,21	1	7122,21	1,426528	0,298314
	Pressão/Fluxo	2377,05	1	2377,05	0,476106	0,528138
	Erro	19970,76	4	4992,69		
	Total SS	58760,41	10			

5.5 Comparação das técnicas de extração

Após análise de todos os processos de extração, as melhores condições foram selecionadas e comparadas em termos de rendimento e qualidade de extrato. Os parâmetros obtidos para a extração com hexano, SC-CO_2, SC-CO_2+5%ETOH e extração com etanol pressurizado estão disponíveis na Tabela 27.

Os maiores rendimentos obtidos para as duas sementes foram encontrados para a extração exaustiva Sox-HX, embora a qualidade de extrato medida pela quantidade de compostos fenólicos e atividade antioxidante (IC_{50}) foram as mais baixas entre as técnicas e seus respectivos solventes utilizados.

Quando a extração Sox-HX é comparada com a extração supercrítica com SC-CO_2, ambas com solventes apolares, observa-se que a pressão é uma variável de influência no processo. Isso mostra que a extração supercrítica com CO_2 supercrítico é mais seletiva e adequada para extração de compostos polares quando comparado à extração Soxhlet com hexano.

Tabela 28 - Resultados das extrações das sementes de graviola e mangaba

Método de Extração	Parâmetros do processo	Semente de Graviola			Semente de Mangaba		
		Rend. (%)	CFT (mg EAG/100 g de óleo)	IC_{50} μgmL^{-1} de óleo	Rend. (%)	CFT (mg EAG/100g de óleo)	IC_{50} µg/mL de óleo
Sox-HX	Vácuo; 40 ºC	36,0	1849,0	996,0	23,3	1997,0	1003,1
EFS/SC-CO_2	200bar; 40 ºC	6,9	2613,4	970,0	4,3	2704,0	960,0
EFS/CO_2+5%ETOH	200bar; 40 ºC	10,9	3441,0	840,5	4,6	2731,4	875,8
ELP/ 100% ETOH	100bar; 80 ºC; 1 mL/min	12,4	4751,1	321,0	-	-	-
ELP/ 100% ETOH	200bar; 80 ºC; 1 mL/min	-	-	-	8,3	2978,4	506,3

Apesar de que a quantidade de compostos fenólicos tenha sido para a extração com SC-CO_2 mais alta do que Sox-HX, os resultados de atividade antioxidante foram semelhantes entre elas. Esse comportamento é indicativo de que o método utilizado para medir a atividade antioxidante dos extratos (redução do radical DPPH) é mais eficiente para extratos com natureza polar, que podem estar relacionados aos compostos fenólicos, embora os compostos terpênicos também forneçam atividade antioxidante semelhante para os extratos com SC-CO_2 (CAPELETTO et al., 2016).

Quando o dióxido de carbono supercrítico é associado a um cossolvente polar, como o etanol a 5%, houve um acréscimo no rendimento de óleo para as duas sementes, no qual foi mais bem discutido na seção 5.3.1. No entanto, do ponto de vista de qualidade de extrato, a semente de graviola apresentou maior quantidade de compostos fenólicos, cerca de 51% a mais do valor com SC-CO_2. Já para a semente de mangaba o acréscimo do cossolvente apresentou um leve incremento de CFT. Ainda assim, a atividade antioxidante aumentou levemente, sendo este comportamento indicativo da presença de compostos com polaridades semelhantes aos compostos fenólicos ou com polaridades intermediárias ou baixas.

O segundo maior valor de rendimento obtido foi para a técnica de extração com etanol pressurizado para as duas matrizes vegetais. A extração com líquido pressurizado mostrou-se ser um potencial técnica de extração seletiva de compostos fenólicos totais. Quando comparada a extração com hexano, o incremento de CFT foi de 157% e 49% para as sementes de graviola e mangaba, respectivamente.

Na semente de graviola foi encontrado maior valor de compostos fenólicos totais com etanol pressurizado, sendo 38% maior que o obtido com CO_2 com cossolvente que

obteve o segundo maior valor para esta semente. Os CFT contribuíram para um aumento da atividade antioxidante, demonstrando uma relação entre a quantidade de CFT e o valor de IC_{50}.

Na semente de mangaba a diferença dos CFT entre os extratos obtidos com etanol pressurizado e dióxido de carbono supercrítico foi de 10% e 9% para SC-CO_2 e SC-CO_2+5%ETOH, respectivamente. A atividade antioxidante foi bem mais sucedida que nos extratos obtidos pelas outras técnicas, demonstrando que uma maior fração de compostos polares foi extraída e com potencial antioxidante.

De maneira geral, na semente de graviola foi encontrado maior valor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante quando comparado à semente de mangaba. O etanol aumenta a solubilidade de compostos polares, e é possível observar que à medida que a polaridade dos solventes aumenta, maior é a quantidade de compostos fenólicos, que consequentemente elevam a atividade antioxidante.

Um estudo de viabilidade econômica para distinguir qual a melhor técnica para obtenção de extratos com maior qualidade para essas sementes seria de grande importância, uma vez que a toxicidade dos solventes utilizados, as condições de processo, o aparato experimental e se é necessário um processo de separação pós-extração.

5.6 Perfil químico dos óleos

O perfil químico dos óleos foi traçado através da cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) quanto a quantidade de compostos fenólicos específicos e α-tocoferol medido em quantidade de vitamina E.

5.6.1 Compostos fenólicos

Os polifenóis são substâncias derivadas de metabolitos secundários de plantas, suas estruturas químicas são compostas de anéis aromáticos ligados a grupos hidroxilas e conferem atividades bioativas.

A Tabela 29 expõe os compostos fenólicos encontrados nos óleos da semente de graviola nas condições discutidas no item 5.5.

Tabela 29 - Compostos fenólicos no óleo de graviola

	Óleo de Graviola			
Compostos fenólicos	**SOX-HX (vácuo; 40ºC)**	**EFS/SC-CO_2 (200 bar; 40ºC)**	**EFS/CO_2+5%ETOH (200 bar; 40ºC)**	**ELP/100%ETOH (100 bar; 80ºC; 1,0 mL/min)**
APC (mg APC/ 100 g de óleo)	ND	0,08	2,44	20,29
ATF (mg ATF/ 100 g de óleo)	ND	0,08	0,15	0,57

*ND: não detectado; Compostos fenólicos: APC: ácido p-cumárico, ATF: ácido ferúlico

Observa-se que foram identificados dois compostos fenólicos nos óleos da classe dos ácidos hidroxicinâmicos: ácido p-cumárico e o ácido ferúlico. A quantidade de ambos compostos varia nos diferentes processos de extração, tendo em vista que na extração convencional com hexano o óleo não continha APC e ATF ou possuíam quantidades menores do que o limite de detecção do cromatógrafo líquido utilizado.

A técnica de extração supercrítica mostra claramente que quando o dióxido de carbono foi utilizado com cossolvente à quantidade de ácido p-cumárico e ácido ferulico aumentou de 0,08 mg/100 g de óleo para 2,44 mg APC/100 g de óleo e 0,15 mg ATF/100 g de óleo, respectivamente. As maiores quantidades desses compostos fenólicos foram obtidas no processo de extração com etanol pressurizado, no qual o componente majoritário presente nos óleos de semente de graviola o ácido p-cumárico apresentou quantidade de 20,29 mg APC/ 100 g de óleo o que equivale a ≈ 250 vezes mais do que a quantidade obtida com SC-CO_2.

A Tabela 30 exibe os compostos fenólicos identificados e quantificados nas amostras de óleo obtidas nos diferentes processos de extração da semente de mangaba. O perfil químico dos óleos da semente de mangaba variou com a técnica de extração utilizada, sendo que para a extração convencional com hexano foi detectado apenas um composto que foi a rutina (0,19 mg APC/100 g de óleo). Por sua vez, na extração com SC-CO_2 não foi detectado esse composto, mas foram identificados os ácidos p-cumárico (0,10 mg APC/100 g de óleo) e ferúlico (0,11 mg APC/100 g de óleo). Ao aumentar a polaridade do processo de extração supercrítica com a adição do etanol como cossolvente ao CO_2 nota-se um enriquecimento do óleo com uma maior quantidade de ácido p-cumárico (2,61 mg APC/ 100 g de óleo), ferúlico (0,34 mg APC/100 g de óleo) e rutina (0,15 mg APC/100 g de óleo).

Tabela 30 - Compostos fenólicos presentes no óleo de semente de mangaba

	Óleo de Mangaba			
Compostos fenólicos	**SOX-HX (vácuo; 40ºC)**	**EFS/SC-CO_2 (200 bar; 40ºC)**	**EFS/CO_2+5%ETOH (200 bar; 40ºC)**	**ELP/100%ETOH (200 bar; 80ºC; 1,0 mL/min)**
AC (mg AC/100 g de óleo)	ND	ND	ND	0,35
APC (mg APC/100 g de óleo)	ND	0,10	2,61	3,89
ATF (mg ATF/100 g de óleo)	ND	0,11	0,34	0,40
RU (mg RU/100 g de óleo)	0,19	ND	0,15	1,86
QE (mg QE/100 g de óleo)	ND	ND	ND	3,33

*ND: não detectado; Compostos fenólicos: AC: ácido cafeico, APC: ácído p-cumárico, ATF: ácido ferulico, RU: rutina, QE: quercentina

Na extração com etanol pressurizado observa-se uma maior quantidade de compostos fenólicos extraídos, o que já era esperado pela polaridade do solvente de extração ser próxima dos analitos. Foram identificados três compostos da classe dos ácidos hidroxicinâmicos (ácido cafeico, ácido p-cumárico e ácido ferulico) e dois compostos da classe dos flavonoides (rutina e quercentina) nos óleos das sementes de mangaba. As maiores quantidades desses compostos foram obtidas na seguinte ordem: ELP > EFS > SOX.

De maneira geral, o processo de extração com maior eficiência de extração desses compostos em específico foi à extração com etanol pressurizado. A natureza polar do solvente, somado ao processo dinâmico de solvente de extração sob pressão e temperatura, favoreceu uma maior seletividade graças à redução da viscosidade e a consequente penetração do solvente nos poros da matriz sólida.

Vale ressaltar também que a identificação dos compostos fenólicos em específicos foi limitada a quantidade de padrões de compostos fenólicos disponíveis para a quantificação.

Os compostos identificados nos óleos das sementes de graviola e mangaba são compostos que conferem propriedades antioxidantes que podem atuar na redução do estresse oxidativo (ÇELIK *et al*., 2017; PEREZ-TERNERO *et al*., 2017), tem efeito inibidor não enzimático (NAZERI *et al*., 2017), eliminam radicais livres e previnem o câncer (SHARMA *et al*., 2017), além de possuir efeitos no controle da hiperglicemia e hipertensão *(*CHIOU *et al*., 2017).

5.6.2 Vitamina E

A vitamina E é composta por tocoferois (α-, β-, γ-, σ-) e tocotrienois, sendo que o composto mais comum em óleos vegetais é o α-tocoferol e é o composto com maior função bioativa. A quantidade de vitamina E foi determinada para as condições discutidas no item 5.5 e foi medida em termos de α-tocoferol. A quantificação foi possível através do método do padrão externo, em que foi construída uma curva de calibração com concentrações do padrão numa faixa em que englobe as concentrações presente nas amostras, e foi utilizada para quantificar o α-tocoferol.

O óleo da semente de graviola não apresentou vitamina E em sua composição em nenhuma das amostras obtidas pelos diferentes processos de extração.

Em relação ao óleo de semente de mangaba, foi identificado quantidades relevantes de vitamina E, conforme é exposto na Tabela 31. A.maior quantidade de vitamina E foi obtida na extração com etanol pressurizado, seguido da extração em Soxhlet com hexano e extração com dióxido de carbono supercrítico, nessa ordem.

Tabela 31 - Quantidade de vitamina E nos óleos

Óleo	**Compostos**	**SOX-HX (vácuo; 40ºC)**	**EFS/SC-CO_2 (200 bar; 40ºC)**	**EFS/CO_2+5%ETOH (200 bar; 40ºC)**	**ELP/100%ETOH (200 bar; 80ºC; 1,0 mL/min)**
Mangaba	α-tocoferol (mg/100 g de óleo)	0,72	-	0,04	30,80

*-: não analisado

5.7 Considerações finais dos resultados obtidos

Os resíduos do processamento de graviola e mangaba mostraram ter uma ótima composição nutricional. As técnicas de extração possibilitaram a extração de óleo das sementes, tendo em vista que as técnicas consideradas verdes, como a EFS e ELP foram determinantes na extração de compostos de alto valor agregado como os compostos fenólicos totais, conferindo aos óleos extraídos alta atividade antioxidante. Além disso, com base no estudo cinético foi notório boa performance dos modelos avaliados, sendo adequados para a predição dos processos de extração com etanol pressurizado e com dióxido de carbono supercrítico. Compostos fenólicos individuais e vitamina E foram alguns dos componentes

avaliados nos óleos, nos quais demonstraram ser excelentes fontes desses compostos bioativos.

6 CONCLUSÃO

Os resíduos agroindustriais avaliados são excelentes fontes de componentes nutricionais, tendo em vista que a maior quantidade de óleo disponível foi encontrada na semente de graviola do que na semente de mangaba.

A extração com dióxido de carbono com etanol a 5% possibilitou maior extração de óleo para as duas sementes quando comparado a extração com dióxido de carbono supercrítico puro, esse comportamento fica evidente na curva cinética de extração avaliada para os dois solventes.

Na extração com dióxido de carbono com 5% de etanol, as variáveis, pressão e temperatura proporcionaram uma variação de quantidade de óleo, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante. As extrações com cossolvente apresentaram maior quantidade de óleo quando comparada a extração com dióxido de carbono supercrítico puro. Uma maior concentração de compostos fenólicos específicos foi encontrada nos óleos obtidos com cossolvente. Para a semente de graviola, os compostos ácido p-cumárico e ácido ferulico, foram detectados em maior quantidade nos óleos obtidos com cossolvente, já para os óleos da semente de mangaba foram detectatos ácido p-cumárico, ácido ferulico e rutina nos óleos extraídos com cossolvente. A vitamina E mostrou estar presente no óleo de mangaba, mas nas amostras de óleo de semente de graviola não foi detectado. Os modelos cinéticos aplicados se ajustaram bem aos dados experimentais.

Na extração com etanol pressurizado, os óleos obtidos foram os de melhor qualidade, mostrando-se ser uma técnica mais seletiva. A variável temperatura, pressão e fluxo foram estudadas e a temperatura foi a mais relevante no processo de extração de óleo. Os modelos cinéticos foram bem ajustados aos dados experimentais. Em relação a quantidade de compostos fenólicos totais nenhuma variável foi relevante no processo de extração da semente de graviola, em contramão para a semente de mangaba a variável temperatura, pressão e fluxo de solvente foram significativas. Foram identificadas as maiores concentrações de compostos fenólicos de interesses nas duas sementes e de vitamina E na semente de mangaba. Tendo em vista que foi possível detectar ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido ferulico, rutina e quercentina nos óleos de mangaba, já no óleo de semente de graviola manteve os mesmos compostos obtidos com fluido supercrítico, mas em maior concentração.

Os processos de extrações alternativas, apesar de não apresentarem os maiores rendimentos, mostraram-se ser mais eficientes do que o processo convencional. As extrações com dióxido de carbono supercrítico e com etanol pressurizado foram mais seletivas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O comportamento de processos de extração pode variar com a característica do solvente de extração utilizado, estudos com outros solventes de extração pode ser relevante para aumentar a eficiência de extração quanto ao rendimento e qualidade de extrato.

Diversos métodos para determinação da atividade antioxidante *in vitro* estão disponíveis na literatura, sendo eles métodos para medir a captura de radicais livres, poder de redução e habilidade quelante. Para uma melhor avaliação dos efeitos dos compostos bioativos presente nos óleos sugere-se para uma análise mais completa da atividade antioxidante aplicando-se outros métodos além do radical DPPH.

Os óleos possuem em sua composição ácidos graxos que conferem propriedades bioativas, sendo assim é importante a quantificação desses compostos para uma análise detalhada da composição dos óleos.

Com intuito de aumento de escala para aplicação industrial e comparar a técnica de extração quanto a aspectos dos custos de produção é necessário um estudo de viabilidade econômica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGUS, S., ARMSTRONG, B., DE REUCK, K.M., International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Vol. 3. Carbon Dioxide., Pergamon Press, 1976.

ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M. DE; ARRIAGA, Â. M. C.; et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, p. 2155–2159, 2011.

AMARANTE, R. C. A.; OLIVEIRA, P. M.; SCHWANTES, F. K.; MORO, A. Oil Extraction from Castor Cake Using Ethanol : Kinetics and Thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2014.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS; **Official methods of analysis**. Agricultural Chemicals; Contaminants; Drugs, v 1, 15ª edição, Arlington, 1990.

AYALA-ZAVALA, J. F.; VEGA-VEGA, V.; ROSAS-DOMÍNGUEZ, C.; et al. Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 1866–1874, 2011.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191–203, 2006.

BALYAN, U.; SARKAR, B. Aqueous extraction kinetics of phenolic compounds from jamun (Syzygium cumini L.) seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 2, p. 372–389, 2016.

BARBA, F. J.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A. Bioactive components from leaf vegetable products. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 41, p. 321–346, 2014.

BARBA, F. J.; ZHU, Z.; KOUBAA, M.; SANT'ANA, A. S.; ORLIEN, V. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 49, p. 96–109, 2016.

BOROSKI, M.; AGUIAR, A. C. DE; BOEING, J. S.; et al. Enhancement of pasta antioxidant activity with oregano and carrot leaf. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 696–700,

2011.

BOROSKI, Marcela et al. Antioxidantes: princípios e métodos analíticos. 1ª ed. - Curitiba: Editora Appris, 2015

BRUNNER, G. Supercritical fluids: Technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 21–33, 2005.

BRUSOTTI, G.; CESARI, I.; DENTAMARO, A.; CACCIALANZA, G.; MASSOLINI, G. Isolation and characterization of bioactive compounds from plant resources: The role of analysis in the ethnopharmacological approach. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 87, p. 218–228, 2014.

BUCIC-KOJIC, A.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M.; VELIC, D. Study of solid – liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 236–242, 2007.

CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (Calendula officinalis) oleoresin. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 163–170, 2005.

CAPELETTO, C.; CONTERATO, G.; SCAPINELLO, J.; et al. Chemical composition , antioxidant and antimicrobial activity of guavirova (Campomanesia xanthocarpa Berg) seed extracts obtained by supercritical CO 2 and compressed n -butane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 110, p. 32–38, 2016.

CARDENAS-TORO, F. P.; ALCAZAR-ALAY, S.; COUTINHO, J. P.; et al. Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber: Experimental and economical evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 90–100, 2015.

CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUEZ-VARELA, L. I.; FERREIRA, S. R. S.; PARADA-ALFONSO, F. Extraction of phenolic fraction from guava seeds (Psidium guajava L .) using supercritical carbon dioxide and co-solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, p. 319–324, 2010.

CAVALCANTI, R. N.; ALBUQUERQUE, C. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical CO2 extraction of cupuassu butter from defatted seed residue: 8 Experimental data, mathematical modeling and cost of manufacturing. **Food and Bioproducts Processing**, v. 97, p. 48–62, 2016.

ÇELIK, N.; VURMAZ, A.; KAHRAMAN, A. Protective effect of quercetin on homocysteine-induced oxidative stress. **Nutrition**, v. 33, p. 291–296, 2017.

CERÓN, L. J.; HURTADO, A. M.; AYALA, A. A. Efecto de la Presión y la

Temperatura de Extracción con CO 2 Supercrítico Sobre el Rendimiento y Composición de Aceite de Semillas de Guayaba (Psidium guajava) Effect of Pressure and Temperature of Extraction with Supercritical CO 2 on the Yield and Com. **Información Tecnológica**, v. 27, p. 249–258, 2016.

CHAN, C.; YUSOFF, R.; NGOH, G. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 6, p. 1169–1186, 2013.

CHIOU, S.; SUNG, J.; HUANG, P.; LIN, S. Antioxidant, Antidiabetic, and Antihypertensive Properties of Echinacea purpurea Flower Extract and Caffeic Acid Derivatives Using In Vitro Models. **Journal of Medicinal Food**, v. 20, n. 2, p. 171–179, 2017.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 4, p. 345–358, 2009.

CHOI, M. P. K.; CHAN, K. K. C.; LEUNG, H. W.; HUIE, C. W. Pressurized liquid extraction of active ingredients (ginsenosides) from medicinal plants using non-ionic surfactant solutions. **Journal of Chromatography A**, v. 983, p. 153–162, 2003.

COLIVET, J.; OLIVEIRA, A. L.; CARVALHO, R. A. Influence of the bed height on the kinetics of watermelon seed oil extraction with pressurized ethanol. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 1–19, 2016.

COOPERCITRUS. Produção de mudas de anonáceas. Disponível em: <http://www.coopercitrus.com.br/?pag=revista&p=materia&codigo=6501>. Acesso em: 24 jan. 2017.

CORIA-TÉLLEZ, A. V.; MONTALVO-GÓNZALEZ, E.; YAHIA, E. M.; OBLEDO-VÁZQUEZ, E. N. Annona muricata: A comprehensive review on its traditional medicinal uses, phytochemicals, pharmacological activities, mechanisms of action and toxicity. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1–30, 2016.

CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M. C.; KR, R. L.; LÚCIA, C.; CORAZZA, M. L. Extraction of Campomanesia xanthocarpa fruit using supercritical CO 2 and bioactivity assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 79–85, 2015.

DENG, C.; JI, J.; WANG, X.; ZHANG, X. Development of pressurized hot water extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for determination of ligustilides in Ligusticum chuanxiong and Angelica sinensis. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 11, p. 1237–1243, 2005.

do NASCIMENTO FILHO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos

resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Quimica**, v. 7, n. 6, p. 1968–1987, 2015.

EM, S.; VEGETAIS, Ó.; GORDURAS, M. E.; POR, H.; UV, C. Artigo. , v. 32, n. 5, p. 1189–1194, 2009.

EMBRAPA. Árvore do conhecimento mangaba. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mangaba/arvore/cont000fkeff7bs02wyiv80sq98yqzfmyd8w.html>. Acesso em: 10 ago. 2016.

EMBUSCADO, M. E. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants - A mini review. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 811–819, 2015.

ERDOGAN, S.; ATES, B.; DURMAZ, G.; YILMAZ, I.; SECKIN, T. Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from Anatolia propolis and their radical scavenging capacities. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 7, p. 1592–1597, 2011.

FAO. Food loss and food waste. Disponível em: http: <//www.fao.org/food-loss-and-food-waste/en/>. Acesso em: 8 ago. 2017

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, V.; CONCHA-GRAÑA, E.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Pressurized hot water extraction coupled to solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1196–1197, n. 1–2, p. 65–72, 2008.

FRANKEL, E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 51–55, 1996.

FREITAS, L. DOS S.; JACQUES, R. A.; RICHTER, M. F.; SILVA, A. L. DA; CARAMÃO, E. B. Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil. **Journal of Chromatography**, v. 1200, p. 80–83, 2008.

FREITAS, S.; DARIVA, C.; ASSIS, R.; BASTOS, E. Effect of experimental parameters in the pressurized liquid extraction of brazilian grape seed oil. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 313–318, 2013.

FU, L.; XU, B. T.; XU, X. R.; et al. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 345–350, 2011.

GARCIA, V. A. D. S.; CABRAL, V. F.; ZANOELO, É. F.; SILVA, C. DA; FILHO, L. C. Extraction of Mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 69, p. 75–81, 2012.

GAVAMUKULYA, Y.; ABOU-ELELLA, F.; WAMUNYOKOLI, F.; AEL-

SHEMY, H. Phytochemical screening, anti-oxidant activity and in vitro anticancer potential of ethanolic and water leaves extracts of Annona muricata (Graviola). **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 7, n. Suppl 1, p. S355–S363, 2014.

GUINDANI, C.; PODESTÁ, R.; BLOCK, J. M.; et al. The Journal of Supercritical Fluids Valorization of chia (Salvia hispanica) seed cake by means of supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 67–75, 2016.

GUITARD, R.; PAUL, J.-F.; NARDELLO-RATAJ, V.; AUBRY, J.-M. Myricetin, rosmarinic and carnosic acids as superior natural antioxidant alternatives to α-tocopherol for the preservation of omega-3 oils. **Food Chemistry**, v. 213, p. 284–295, 2016.

HE, L.; ZHANG, X.; XU, H.; et al. Subcritical water extraction of phenolic compounds from pomegranate (Punica granatum L.) seed residues and investigation into their antioxidant activities with HPLC-ABTS + assay. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 215–223, 2012.

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBAÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae - A review. **Food Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 136–148, 2006.

IAL, INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v. 1, 3ª edição. São Paulo: IMESP, 2008.

JIMÉNEZ, V. M.; GRUSCHWITZ, M.; SCHWEIGGERT, R. M.; CARLE, R.; ESQUIVEL, P. Identi fi cation of phenolic compounds in soursop (Annona muricata) pulp by high-performance liquid chromatography with diode array and electrospray ionization mass spectrometric detection. **FRIN**, v. 65, p. 42–46, 2014.

JORGE, N.; CAROLINA, A. N. A.; SILVA, D. A.; ARANHA, C. P. M. Antioxidant activity of oils extracted from orange (Citrus sinensis) seeds. , v. 88, p. 951–958, 2016.

JU, H. Y.; HUANG, K. C.; CHEN, J. H.; et al. Optimization of the extraction of alpinia oxyphylla essence oil in supercritical carbon dioxide. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 9, p. 1063–1070, 2010.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P.; VEUTHEY, J. L. Study of Factors Influencing Pressurised Solvent Extraction of Polar Steroids from Plant Material. Application to the Recovery of Withanolides. **Chromatographia**, v. 54, p. 394–398, 2001.

KHODDAMI, A.; WILKES, M. A.; ROBERTS, T. H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, v. 18, n. 2, p. 2328–2375, 2013.

KIMBONGUILA, A.; NZIKOU, J. M.; MATOS, L.; et al. Proximate Composition

and Physicochemical Properties on the Seeds and Oil of Annona muricata grown In Congo-Brazzaville. **Research Journal of Environmental and Earth Sciences**, v. 2, n. 1, p. 13–18, 2010.

KITZBERGER, C. S. G.; SM??NIA, A.; PEDROSA, R. C.; FERREIRA, S. R. S. Antioxidant and antimicrobial activities of shiitake (Lentinula edodes) extracts obtained by organic solvents and supercritical fluids. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 631–638, 2007.

KRAUJALIS, P.; VENSKUTONIS, P. R. Supercritical carbon dioxide extraction of squalene and tocopherols from amaranth and assessment of extracts antioxidant activity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 78–85, 2013.

LEITÃO, N. C. M. C. S.; PRADO, G. H. C.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. Anacardium occidentale L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 78, p. 114–123, 2013.

LIM, Y. Y.; LIM, T. T.; TEE, J. J. Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. **Food Chemistry**, v. 103, n. 3, p. 1003–1008, 2007.

LIMA, J. P. DE; AZEVEDO, L.; SOUZA, N. J. DE; NUNES, E. E.; BARROS, E. V. V. DE. First evaluation of the antimutagenic effect of mangaba fruit in vivo and its phenolic pro fi le identi fi cation. **Food Research International**, v. 75, p. 216–224, 2015.

LIMA, J. P. DE; FANTE, C. A.; FREITAS PIRES, C. R.; et al. The antioxidative potential and volatile constituents of mangaba fruit over the storage period. **Scientia Horticulturae**, v. 194, p. 1–6, 2015.

LUTHRIA, D. L. Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (Petroselinum crispum) flakes using a pressurized liquid extractor. **Food Chemistry**, v. 107, n. 2, p. 745–752, 2008.

MACHADO, A. P. D. F.; PASQUEL-REÁTEGUI, J. L.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (Rubus fruticosus L.) residues: A comparison with conventional methods. **Food Research International**, v. 77, p. 675–683, 2015.

MACHADO, A. P. D. F.; PEREIRA, A. L. D.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Recovery of anthocyanins from residues of Rubus fruticosus , Vaccinium myrtillus and Eugenia brasiliensis by ultrasound assisted extraction , pressurized liquid extraction and their combination. **Food Chemistry**, v. 231, p. 1–10, 2017.

MAIA, Juliana Dias. Avaliação de extratos de mangaba (Hancornia speciosa)

utilizando processos a baixas e altas pressões. 2016. 189 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016

MARQUES, L. L. M.; PANIZZON, G. P.; AGUIAR, B. A. A.; et al. Guaraná (Paullinia cupana) seeds: Selective supercritical extraction of phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 212, p. 703–711, 2016.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1057–1063, 2003.

MARTINS, S.; MUSSATTO, S. I.; MARTÍNEZ-AVILA, G.; et al. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 3, p. 365–373, 2011.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G. DE; NASCIMENTO, R. J. DO. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 193–201, 2008.

MELO, M. M. R. DE; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115–176, 2014.

MELO, P. S.; BERGAMASCHI, K. B.; TIVERON, A. P.; et al. Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais. **Ciência Rural**, v. 41, p. 1088–1093, 2011.

MOHAMED, H. BEN; DUBA, K. S.; FIORI, L.; et al. Bioactive compounds and antioxidant activities of different grape (Vitis vinifera L.) seed oils extracted by supercritical CO2 and organic solvent. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 557–562, 2016.

MOIA, Thaís Aparecida. Extração e caracterização do óleo e da pectina da casca de banana utilizando tecnologia verde. 2014. 51 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

MORENO, E.; REZA, J.; TREJO, A. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Soil Using Water Under Subcritical Conditions. , , n. December 2014, p. 37–41, 2007.

MOURA, P. M.; PRADO, G. H. C.; MEIRELES, M. A. A.; PEREIRA, C. G. The Journal of Supercritical Fluids Supercritical fluid extraction from guava (Psidium guajava) leaves : Global yield , composition and kinetic data. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 62, p. 116–122, 2012.

MURGA, R.; RUIZ, R.; BELTRAN, S.; CABEZAS, J. L. Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3408–3412, 2000.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 1, p. 8–18, 2011.

NASCIMENTO, A. D. P.; SOARES, L. A. L.; STRAGEVITCH, L.; DANIELSKI, L. Extraction of Acrocomia intumescens Drude oil with supercritical carbon dioxide : Process modeling and comparison with organic solvent extractions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 1–7, 2016.

NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; VITULANO, M.; et al. Comparison between the kinetics on convencional maceration and a cuclic pressurization extraction process for the production of lemon liqueur using a numerical model. **Food Process engineering**, v. 40, 2017.

NAZERI, S.; FARHANGI, M.; MODARRES, S. The effect of different dietary inclusion levels of rutin (a flavonoid) on some liver enzyme activities and oxidative stress indices in rainbow trout , Oncorhynchus mykiss (Walbaum) exposed to Oxytetracycline. **Aquaculture Research**, v. 48, p. 4356–4362, 2017.

NIETO, A.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R. M. Pressurized liquid extraction: A useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 752–764, 2010.

OLIVEIRA, A. L.; DESTANDAU, E.; FOUGÈRE, L.; LAFOSSE, M. Isolation by pressurised fluid extraction (PFE) and identification using CPC and HPLC / ESI / MS of phenolic compounds from Brazilian cherry seeds (Eugenia uniflora L.). **Food Chemistry**, v. 145, p. 522–529, 2014.

ONIMAWO, I. A. Proximate composition and selected physicochemical properties of the seed , pulp and oil of sour sop (Annona muricata). **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 57, p. 165–171, 2002.

PAES, J.; DOTTA, R.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (Vaccinium myrtillus L.) residues using supercritical CO2 and pressurized liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 8–16, 2014.

PEREZ-TERNERO, C.; WERNER, C. M.; NICKEL, A. G.; et al. Ferulic acid, a

bioactive component of rice bran, improves oxidative stress and mitochondrial biogenesis and dynamics in mice and in human mononuclear cells. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 48, p. 51–61, 2017.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 180–185, 2011.

PESSOA, A. S.; PODESTÁ, R.; BLOCK, J. M.; et al. The Journal of Supercritical Fluids Extraction of pequi (Caryocar coriaceum) pulp oil using subcritical propane : Determination of process yield and fatty acid profile. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 101, p. 95–103, 2015.

QU, W.; PAN, Z.; MA, H. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 1, p. 16–23, 2010.

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Modeling and response surface analysis of supercritical extraction of watermelon seed oil using carbon dioxide. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 141, p. 354–365, 2015.

RANGANNA, S., 1991. Analysis and Quality Control for Fruit and Vegetable Products. Tata McGraw-Hill Publishing Company limited. 1112p.

REIS, P. M. C. L.; DARIVA, C.; VIEIRA, G. Â. B.; HENSE, H. Extraction and evaluation of antioxidant potential of the extracts obtained from tamarind seeds (Tamarindus indica), sweet variety. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 116–123, 2016.

RICHTER, B. E.; JONES, B. A; EZZELL, J. L.; PORTER, N. L. Accelerated Solvent Extraction : A Technique for Sample Preparation. **Anal. Chem.**, v. 68, n. 6, p. 1033–1039, 1996.

RUFINO, M. DO S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. DE; et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

SALGIN, S.; DINC, D.; ULUDA, G. Oil recovery in rosehip seeds from food plant waste products using supercritical CO 2 extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 194–202, 2016.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A.; MENDIOLA, J. A.; HERRERO, M.; CASTRO-PUYANA, M.; IBÁÑEZ, E. Supercritical Fluid Extraction. **Natural Product Extraction. Principles and Applications**, v. 1, p. 196–230, 2013.

SANTOS, D. N. E.; SOUZA, L. L. DE; FERREIRA, N. J.; OLIVEIRA, A. L. DE. Study of supercritical extraction from Brazilian cherry seeds (Eugenia uniflora L.) with

bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, n. April, p. 365–374, 2015a.

SANTOS, E. A.; SOUZA, R. M. Territorialidade das catadoras de mangaba no litoral sul de Sergipe. **Geosaberes**, v. 6, n. 3, p. 629–642, 2016.

SANTOS, J. T. S.; COSTA, F. S. C.; SOARES, D. S. C.; et al. Avaliação de mangaba liofilizada através de parâmetros. **Scientia Plena**, v. 8, n. 2004, p. 1–5, 2012.

SANTOS, K. A.; FILHO, O. P. A.; AGUIAR, C. M.; et al. Chemical composition, antioxidant activity and thermal analysis of oil extracted from favela (Cnidoscolus quercifolius) seeds. **Industrial Crops & Products**, v. 97, p. 368–373, 2017.

SANTOS, Priscilla Santana. **Diversidade genética, caracterização físico-química e identificação de compostos antioxidantes presentes na mangabeira (Hancornia speciosa var. speciosa Gomes)**: Universidade Federal de Sergipe - UFS, 2017b.101p. (Tese - Doutorado em Biotecnologia)

SANTOS, R. M.; SANTOS, A. O.; SUSSUCHI, E. M.; et al. Pyrolysis of mangaba seed: Production and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 43–48, 2015b.

SEDLÁKOVÁ, J.; KOCOURKOVÁ, B.; LOJKOVÁ, L.; KUBÁŇ, V. Determination of essential oil content in caraway (Carum carvi L.) species by means of supercritical fluid extraction. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 277–282, 2003.

SHARMA, S. H.; CHELLAPPAN, D. R.; CHINNASWAMY, P.; NAGARAJAN, S. Protective effect of p -coumaric acid against 1 , 2 dimethylhydrazine induced colonic preneoplastic lesions in experimental rats. **Biomedicine et Pharmacotherapy**, v. 94, p. 577–588, 2017.

SIHVONEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. **Trends in Food Science and Technology**, v. 10, n. 6–7, p. 217–222, 1999.

SILVA, A. C. DA; JORGE, N. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. **Food Research International**, v. 66, p. 493–500, 2014.

SILVA, D. C. M. N.; BRESCIANI, L. F. V.; DALAGNOL, R. L.; et al. Supercritical fluid extraction of carqueja (Baccharis trimera) oil : Process parameters and composition profiles. **Food and Bioproducts Processing**, v. 7, n. July 2008, p. 317–326, 2009.

SILVA, L. M. R. DA; FIGUEIREDO, E. A. T. DE; RICARDO, N. M. P. S.; et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 143, p. 398–404, 2014.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENT??S, R. M. Analysis

of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, n. 1974, p. 152–178, 1998.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic and acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SON, Y.; CHOI, E.; KIM, G.; PARK, T.; SHIM, S. Bioefficacy of Graviola leaf extracts in scavenging free radicals and upregulating antioxidant genes. **Food and Function**, , n. 1, 2015. Royal Society of Chemistry.

SOONG, Y. Y.; BARLOW, P. J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. **Food Chemistry**, v. 88, n. 3, p. 411–417, 2004.

STIEVEN, A. C.; MOREIRA, J. J. S.; SILVA, C. F. Óleos essenciais de uvaia (Eugenia pyriformis Cambess): Avaliação das atividades microbiana e antioxidante. **Ecletica Quimica**, v. 34, n. 3, p. 7–13, 2009.

SUCUPIRA, N. R.; SILVA, A. B. DA; PEREIRA, G.; COSTA, J. N. DA. Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos. **UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 14, n. 4, p. 263–269, 2014.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **AIChE Journal**, v. 35, n. 6, p. 1029–1031, 1989.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 583–590, 2009.

VICENTE, G.; MARTÍN, D.; GARCÍA-RISCO, M. R.; FORNARI, T.; REGLERO, G. Supercritical carbon dioxide extraction of antioxidants from rosemary (Rosmarinus officinalis) leaves for use in edible vegetable oils. **Journal of oleo science**, v. 61, n. 12, p. 689–97, 2012.

VIJAYAMEENA, C.; SUBHASHINI, G.; LOGANAYAGI, M.; RAMESH, B. Phytochemical screening and assessment of antibacterial activity for the bioactive compounds in Annona muricata. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2013.

WIJNGAARD, H.; HOSSAIN, M. B.; RAI, D. K.; BRUNTON, N. Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 505–513, 2012.

XI, J.; YAN, L.; HE, L. Pressure-dependent kinetic modeling of solid – liquid extraction of the major green tea constituents. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 133, p. 155–159, 2014.

YI, C.; SHI, J.; KRAMER, J.; et al. Fatty acid composition and phenolic antioxidants of winemaking pomace powder. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 570–576, 2009.

ZHAO, L.; YAGIZ, Y.; CHANGMOU, X.; FANG, X.; MARSHALL, M. Identification and characterization of vitamin E isomers , phenolic compounds , fatty acid composition , and antioxidant activity in seed oils from different muscadine grape cultivars. **Journal of Food Biochemistry**, , n. December 2016, p. 1–9, 2017.

ZUKNIK, M. H.; NIK NORULAINI, N. A.; WAN NURSYAZREEN DALILA, W. S.; ALI, N. R.; OMAR, A. K. M. Solubility of virgin coconut oil in supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Engineering**, v. 168, p. 240–244, 2016.