



**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS
MISSÕES URI ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE EXTRATOS
OBTIDOS DE MATRIZES VEGETAIS UTILIZANDO *n*-BUTANO
PRESSURIZADO COMO SOLVENTE**

ZULEICA NOVELLO

Tese de Doutorado submetido ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI - Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim.

Orientadores:

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

**ERECHIM, RS - BRASIL
MAIO DE 2015**

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE EXTRATOS OBTIDOS DE MATRIZES VEGETAIS UTILIZANDO *n*-BUTANO PRESSURIZADO COMO SOLVENTE

ZULEICA NOVELLO

Tese de Doutorado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Di Luccio
(Orientador)

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
(Orientador)

Prof. Dr. Marcus Vínicius Tres
(Orientador)

Prof. Dr. Marcio Antonio Mazutti
(UFSM)

Prof. Dr. Jacir Dal Magro
(UNOCHAPECÓ)

Prof. Dr. Daniel Jacintho Emmerich
(URI Erechim)

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
(URI Erechim)

Erechim, Maio de 2015.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA TESE DE DOUTORADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Dedico...

*Aos meus pais, Dirceu e
Reni,
cujos valores ensinados e proteção dedicada
contribuíram na construção de meu caráter e personalidade!*

*Aos meus grandes amores Rodrigo, Maria Eduarda e Helena
por todo amor, compreensão e confiança,
pelo apoio incondicional.
Pelo novo valor que me deram à vida!*

*A ciência humana de maneira
nenhuma nega a existência de Deus.
Quando considero quantas e quão
maravilhosas coisas o homem
compreende, pesquisa e consegue
realizar, então reconheço claramente
que o espírito humano é obra de
Deus, e a mais notável."*

Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua presença constante na realização deste sonho, pela oportunidade, benção e pela minha existência.

Agradeço a meu irmão, minha cunhada e minhas lindas afilhadas pelo apoio, incentivo, pela amizade e compreensão.

Agradeço a toda a minha família dos mais próximos aos mais distantes de localização todos moram no meu coração.

Aos meus orientadores Marco Di Luccio, José Vladimir de Oliveira e Marcus Vinicius Tres, agradeço os ensinamentos, o empenho, as valiosas ajuda e sugestões dadas durante a realização deste trabalho e também agradeço pelo carinho, atenção e pela confiança.

Aos bolsistas de iniciação científica Vinícius e Marshall Paliga, pelo esforço dispensado e pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento.

Amiga Simone pela amizade, pela ajuda, pelos bons momentos de descontração, pelo carinho e incentivo.

A todos os amigos que foram surgindo no Laboratório de Termodinâmica e Bio processos pela amizade, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração que passamos juntos.

A Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ, pela ajuda e pela estrutura do laboratório tanto física como profissional disponibilizada para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, especialmente à Andréia, secretária do programa, que sempre me ajudou quando precisei.

A URI – Campus de Erechim pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

A todos que de uma forma ou de outra, contribuíram e incentivaram para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada!

RESUMO

A presente tese tem como proposta a obtenção de extrato de matrizes vegetais como a aveia (*Avena sativa* L.), a andiroba (*Carapa guianensis*) e a lichia (*Litchi chinensis* Sonn.) através da extração utilizando n-butano pressurizado como solvente, visando a caracterização química das matrizes vegetais. Serão avaliadas as condições de trabalho através do planejamento fatorial 2², para as matrizes vegetais como aveia e andiroba as condições testadas foram a temperatura (25, 35 e 45°C) e a pressão (7,10 e 13bar) e para a matriz vegetal da lichia as condições avaliadas como a temperatura (50, 60 e 70°C) e a pressão (50, 75, e 100bar). A partir destas condições testadas obteve-se resultados como rendimento de extração de 3,53% de óleo de aveia na condição testada (35°C e 10bar) por um período de 120 minutos de extração, para óleo de andiroba obteve um rendimento de 18% na menor condição testada (25°C e 7bar) por um período de 45 minutos de extração, e para os resultados de extração do óleo de lichia obteve um rendimento de 0,35% na condição testada (60°C e 75bar), por um período de 90 minutos. Para os resultados da composição química do extrato de aveia foi obtido o teor de ácidos graxos, com 74% de ácido oleico e 20% de ácido palmítico, para o andiroba foi obtido teores de ácidos graxos, com 95% de teor de ácido palmítico e 93% de ácido oleico, e para a lichia foi obtido o teor de ácidos graxos, com 93% de ácido palmítico e 91% de ácido oleico. Os resultados de compostos fenólicos da aveia foram possíveis obter valores que ficaram entre 46,9 a 53,7(mg EAG/100g), para a andiroba foi possível obter conteúdo, onde os valores ficaram entre 11,15 a 35,67 (mg EAG/100g), e para os testes de compostos fenólicos da lichia foi possível obter valores que ficaram entre 93,32 a 126,4 (mg EAG/100g). Em relação ao resultado obtido para a atividade antioxidante do extrato da aveia foi observado um percentual de inibição do radical DPPH para as concentrações testadas de 10 a 320 (µg/100mg) onde os valores ficaram entre 6,34% a 20,92%, para atividade antioxidante para o extrato de andiroba foi observado um percentual de inibição do radical DPPH e os maiores valores encontrados foram 22,17% e 17,44%, e para a atividade antioxidante do extrato da lichia foi observado um percentual de inibição do radical DPPH para as concentrações testadas de 10 a 320 (µg/100mg) onde os valores ficaram entre 3,15% a 78,36%. O método testado demonstrou que é possível obter resultados satisfatórios de extração como rendimento, superando técnicas convencionais de extração de óleo, reduzindo assim gastos energéticos com aquecimento e aumento de pressão.

Palavras-Chave: Extração de óleo, Matrizes vegetais, Aveia, Andiroba, Lichia, n-Butano.

ABSTRACT

This thesis has the purpose of obtaining matrices of plant extract as oats (*Avena sativa* L.), andiroba (*Carapa guianensis*) and the lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) By extraction using n-butane as solvent, pressurized, aiming chemical characterization of plant matrices. Working conditions will be evaluated by 2² factorial design, to plant matrices as oats and andiroba conditions tested were the temperature (25, 35 and 45°C) and pressure (7, 10 and 13bar) and the vegetable array of lychee conditions such as temperature evaluated (50, 60 and 70°C) and pressure (50, 75 and 100bar). From these conditions tested gave results as an extraction yield of 3.53% of oat oil in the tested conditions (35°C and 10bar) for a period of 120 minutes of extraction, for andiroba oil obtained a 18% yield in lower condition tested (25°C and 7bar) for a period of 45 minutes extraction, and the lychee oil extraction results obtained in a yield of 0.35% at tested condition (60°C and 75bar), for a period of 90 minutes. For the results of the chemical composition of the oat extract obtained was the content of fatty acids, 74% oleic acid and 20% palmitic acid, andiroba is obtained for fatty acid content, 95% palmitic acid content and 93% oleic acid, and the lychee was obtained fatty acid content, 93% palmitic acid and 91% oleic acid. The results of phenolic compounds oat were possible to obtain values which were between 46,9 to 53,7 (mg GAE/100g) to andiroba is possible to obtain content, where the values were between 11,15 to 35,67 (mg GAE/100g), and the testing of the phenolic compounds lychee was possible to obtain values which were between 93,32 to 126,4 (mg GAE/100g). Regarding the result obtained for the antioxidant activity of oat extract there was a percentage of inhibition of DPPH radical for the concentrations tested 10-320 (µg/100mg) where the values were between 6,34% to 20,92%, for antioxidant activity to extract andiroba there was a percentage of inhibition of DPPH radical and the highest values found were 22,17% and 17,44%, and the antioxidant activity of lychee extract was observed a radical inhibition percentage DPPH for the tested concentrations 10-320 (µg/100mg) where the values were between 3,15% to 78,36%. The method tested demonstrated that it is possible to obtain satisfactory results extraction as income, surpassing conventional techniques of oil extraction, thus reducing energy costs with heating and pressure increase.

Key-words: Oil extraction, vegetable matrices, Oats, Andiroba, Lychee, n-butane.

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVO GERAL.....	4
1.1.1	Objetivos Específicos	4
2.0	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	AVEIA.....	5
2.2	ANDIROBA	11
2.3	LICHIA.....	14
2.4	EXTRAÇÃO DE MATRIZES VEGETAIS POR DIFERENTES MÉTODOS ..	19
3.0	MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1	Especificação dos materiais.....	23
3.2	Descrição do aparato experimental.....	23
3.2.1	Métodos	27
3.3	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	28
3.4	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS.....	28
3.4.1	Princípio do método	29
3.4.2	Reagentes.....	29
3.4.3	Curva de calibração	29
3.4.4	Preparo das amostras (Extratos)	29
3.5	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MONITORAMENTO DO RADICAL DPPH.....	30
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	EXTRATO DE AVEIA.....	31
4.1.1	Rendimento da Extração.....	31
4.1.2	Composição Química do Extrato de Aveia	34
4.1.3	Determinação de Compostos fenólicos totais do extrato de aveia	35
4.1.4	Determinação da Atividade Antioxidante do extrato de Aveia.....	37
4.2	EXTRATO DE ANDIROBA	39
4.2.1	Rendimento da Extração.....	39
4.2.2	Composição Química do Extrato de Andiroba.....	42
4.2.3	Determinação de Compostos Fenólicos Totais	43

4.2.4 Determinação da Atividade Antioxidante do extrato de Andiroba	45
4.3 EXTRATO DE LICHIA.....	46
4.3.1 Rendimento da Extração.....	46
4.3.2 Composição Química do Extrato de Lichia.....	49
4.3.3 Determinação de Compostos Fenólicos Totais	50
4.3.4 Determinação da Atividade Antioxidante do extrato Lichia	52
5 CONCLUSÃO.....	54
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
ANEXOS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos tocóis: (a) tocoferóis, (b) tocotrienóis.	9
Figura 2 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realizar os testes de extração.	24
Figura 3 - Vista geral da unidade de extração, sendo: (a) cilindro de n-butano, (b) banho termostático para resfriamento da bomba, (c) bomba seringa, (d) unidade extratora, (e) unidade de amostragem, (f) banho termostático para aquecimento da extratora.	25
Figura 4 - Vista geral do extrator, sendo: (a) unidade extratora pronta para teste e (b) unidade extratora desmontada.	25
Figura 5 - Vista geral do tubo coletor de amostra.	26
Figura 6 - Dados da cinética de extração da semente de aveia.	31
Figura 7 Diagrama de pareto para extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 120 min de extração.	33
Figura 8 - Atividade antioxidante pelo método DPPH em extrato de aveia obtido utilizando n-butano como solvente na condição experimental de 35°C e 10bar.	37
Figura 9 - Atividade antioxidante na concentração de 320 µg/mL pelo método DPPH da extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente para todas as condições de trabalho testadas.	38
Figura 10 - Diagrama de Pareto para extração do extrato de andiroba utilizando n-butano como solvente pressurizado em 45 min de extração.	40
Figura 11 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais do óleo de andiroba – (mg EAG/100g de amostra seca).	44
Figura 12 - Atividade antioxidante na concentração de 320µg/mL pelo método DPPH do extrato do óleo de andiroba.	45
Figura 13 Diagrama de Pareto para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.	47
Figura 14 Superfícies de resposta para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.	48
Figura 15 Curvas de contorno para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.	49

Figura 16 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais – (mg EAG/100g de amostra seca).....	51
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos grãos do óleo de aveia.	7
Tabela 2 - Composição química do fruto da lichia.....	16
Tabela 3 - Dados de estudos que investigaram métodos de extração de óleos de sementes que são propostas desse trabalho.....	21
Tabela 4 - Planejamento Fatorial 2 ² para as extrações de óleo de semente de aveia e andiroba.	26
Tabela 5 - Planejamento Fatorial 2 ² para as extrações de óleo de semente de Lichia...	26
Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental 2 ² para extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 120 min de extração.	32
Tabela 7 – Probabilidade de compostos identificados através do cromatograma de massas da amostra de óleo da aveia.	34
Tabela 8 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais do extrato de aveia utilizando n- butano como solvente.....	36
Tabela 9 - Matriz do planejamento experimental 2 ² da extração do extrato de andiroba utilizando n-butano como solvente, após 45 min de extração.....	40
Tabela 10 – Probabilidade de compostos identificados através do cromatograma de massas da amostra de óleo de andiroba.....	44
Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental 2 ² para extração de extrato de Lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado, após 90 minutos de extração.	46
Tabela 12 Análise de variância para avaliação da significância estatística para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.....	49
Tabela 13 - Teor dos componentes identificados através do cromatograma de massa da amostra de óleo de lichia.....	51
Tabela 14 - Porcentagens de atividade antioxidante do extrato de Lichia, frente ao radical DPPH.....	52

1.0 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que possui um dos maiores potenciais para produção de riquezas em matrizes vegetais provenientes de suas facilidades territoriais e climáticas existentes em seu território. O mercado de óleos essenciais, corantes, nutracêuticos, alimentos funcionais, fitoterápicos e outros produtos derivados de vegetais é crescente, e pesquisas mostram frequentemente o grande número de aplicações possíveis de substâncias produzidas pelo metabolismo de plantas nativas. Diante do exposto, a busca por tecnologias que permitam a obtenção destes produtos torna-se de grande importância para o País (MARTINEZ, 2005; SILVA, 2011).

Diante deste contexto, este estudo se encaixa em aprofundar a pesquisa em processos de extração de extratos obtidos através de matrizes vegetais que são adaptáveis em todo o território brasileiro, bem como as três matrizes estudadas nesta pesquisa como a aveia, andiroba e a lichia, e também por outras plantas já estudadas pelo grupo do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI – Campus Erechim.

A valorização econômica de alguns tipos de óleos vegetais extraídos de sementes passa pelo melhoramento tecnológico de uma cadeia produtiva que envolve: o cultivo, a extração dos óleos e a caracterização de suas propriedades que favoreçam aos interesses das indústrias que trabalham com estes tipos de produtos (CARVALHO, 2011).

Os óleos vegetais são uma importante fonte de energia, como são os ácidos graxos essenciais, as vitaminas e os antioxidantes. A obtenção dos óleos vegetais envolvem processos nos quais compreendem a etapa de extração e subsequentes etapas de purificação, ou refino, que podem apresentar impacto decisivo na qualidade (odor, sabor, cor), na funcionalidade (composição em ácidos graxos, vitaminas e antioxidantes) e no custo (rendimento, equipamentos e custo energético) do produto final (RODRIGUES, 2011).

A extração por solvente mostrou-se interessante em extrair extrato de suas matrizes. O sucesso do processamento com solvente está em sua capacidade de reduzir o resíduo de óleo presente em materiais oleaginosos a níveis bastante baixos (REZENDE, 1998).

Na etapa de extração de óleos de matrizes oleaginosas, o solvente mais empregado é um destilado do petróleo contendo uma mistura de isômeros de *n*-hexano conhecido industrialmente como hexana. Inúmeros tipos de solventes têm sido propostos para substituir o *n*-hexano na extração de óleos vegetais. De fato, existe hoje um considerável interesse na substituição deste solvente por outros solventes alternativos devido a uma crescente preocupação ambiental (RODRIGUES, 2011).

Com base em técnicas de extração tradicionais, existe um grande interesse na utilização de *n*-butano líquido ou solventes apolares altamente voláteis, como uma alternativa aos solventes convencionais para remoção de compostos orgânicos a partir de várias matrizes. Quando os gases, tais como propano e *n*-butano são liquefeitos, suas propriedades físico-químicas se tornam ideais e são considerados solventes não-tóxicos. Os gases liquefeitos têm sido aplicados para a remoção de poluentes como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e bifenilas policloradas de matrizes ambientais, incluindo solos, sedimentos e lamas (YANG et al., 2004).

A utilização de um fluido pressurizado para a obtenção de extratos é conhecida por ser um método rápido e eficiente para a extração de compostos não-polares a partir de fontes vegetais. Solventes supercríticos ou pressurizados são de particular interesse uma vez que as suas propriedades físico-químicas (densidade, difusividade, viscosidade, constante dielétrica) podem ser ajustadas por meio da alteração da pressão e da temperatura, o que permite o controle do poder de solvatação e da seletividade do solvente durante o processo de extração. As condições moderadas utilizadas para obter extratos naturais podem reduzir significativamente os problemas relacionados com a degradação térmica dos compostos. Além disso, facilita a recuperação do solvente devido à volatilidade do fluido e permite a obtenção de bons rendimentos de extratos limpos associados a um tempo de extração curto (MESOMO, 2013; MONTEIRO, 1999; TAVARES, 2007; CARVALHO, 2004).

Os gases como o *n*-butano podem ser usados como solventes alternativos. De fato, a extração com fluidos pressurizado pode ser atraente devido à possibilidade de operação em temperaturas amenas, a mudança na seletividade do processo, por ajuste da pressão, portanto, mudança de poder solvente e também fácil recuperação a partir da mistura com resíduos de solventes. Outra vantagem da operação a temperatura ambiente ou abaixo da temperatura ambiente, o que minimiza a degradação térmica de proteínas, antioxidantes e outros compostos (NOVELLO, 2011).

A principal vantagem em trocar o método de extração utilizado e a substituição do solvente, em relação aos métodos de extração convencionais é que o extrato solubilizado pode ser separado completamente do solvente por uma simples redução da pressão e/ou aumento de temperatura, produzindo um produto livre de solvente e ainda pode extrair ou fracionar materiais em condições brandas de temperatura e pressão. No caso de produtos naturais, nos quais a existência de compostos termolábeis influencia nas condições da extração, o emprego de temperaturas brandas favorece esta operação, que neste caso ocorrerá com maior rapidez e seletividade devido às propriedades de transporte favoráveis destes fluidos (GALVÃO, 2004).

A grande disponibilidade de matéria-prima para indústria de fabricação de óleos vegetais, e a biodiversidade de sementes oleaginosas faz com que a pesquisa nesta área torne-se atraente, especialmente no que se refere à otimização do processo, obtenção do produto com qualidade diferenciada e com altos valores agregados.

A busca por novos extratos de matrizes vegetais com propriedades químicas e biológicas que não ofereçam risco a população é crescente e vem sendo pesquisado, uma vez que até o momento o único estudo sobre a extração de extrato de matrizes vegetais utilizando como gases pressurizados o n-butano foi realizado pelo grupo do Laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI – Campus Erechim. Os trabalhos encontrados na literatura são focados apenas a extração óleos essenciais e ou matrizes vegetais com o uso de solventes como CO₂/n-propano em condições supercrítico e pressurizado, motivando e justificando a forma e a realização deste trabalho.

Com base nestas informações, o presente trabalho visa realizar a investigação de extração e caracterização química de extratos de matrizes vegetais utilizando n-butano pressurizado como solvente. Verificando as condições de extração como temperatura e pressão e também a caracterização como atividade antioxidante e compostos fenólicos dos extratos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo consiste na investigação do processo de extração e na caracterização química de extratos obtidos de matrizes vegetais utilizando como solvente n-butano pressurizado.

1.1.1 Objetivos Específicos

Diante do exposto no objetivo geral, podem-se delinear alguns objetivos específicos para a realização deste trabalho:

- Avaliar as condições de extração das sementes de aveia, andiroba e lichia, como os parâmetros de extração como temperatura e pressão de operação do extrato;
- Caracterizar quimicamente os extratos das matrizes vegetais através da Cromatografia Gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas;
- Determinar a atividade biológica dos extratos destas matrizes vegetais, como atividade antioxidante;

2.0 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica, sobre os aspectos botânicos e químicos das matrizes vegetais investigadas neste trabalho. As atividades antioxidantes e as propriedades funcionais sobre a aveia, a andiroba e a lichia e a aplicação de n-butano como solvente utilizado nas extrações também serão abordados.

2.1 AVEIA

Aveia é uma gramínea anual pertencente à família *Poaceae*, tribo *Aveneae* e gênero *Avena*. O gênero *Avena* compreende várias espécies silvestres, daninhas e cultivadas, distribuídas em seis continentes. A área de maior diversidade em espécie está situada entre 25 e 45° latitude norte, 90° latitude leste e 20° latitude oeste estendendo-se das Ilhas Canárias, Bacia do Mediterrâneo, Oriente Médio até o Himalaia. Centros pontuais de origem das várias espécies de *Avena* são desconhecidos, mas provavelmente estão localizados dentro dessa área retangular (GUTKOSKI E PEDÓ, 2000).

As principais espécies cultivadas no Brasil são a aveia branca (*Avena sativa* L.), a amarela (*Avena byzantina* C. Koch) e a preta (*Avena strigosa* Schreb). Formas silvestres, como a *Avena fatua* L., *Avena barbata* Pott ex-link e *Avena sterilis* L., também são encontradas (LUIZ, 1999). Dentre as várias culturas de inverno existentes, o cultivo da aveia branca (*Avena sativa* L.) vem se firmando como uma importante alternativa de exploração agrícola. A cultura da aveia desempenha um grande papel no sistema de produção da região Sul do Brasil, caracterizando-se como uma das alternativas para a utilização das pastagens no período de inverno, com o objetivo de produção de forragem, grãos ou simplesmente para cobertura morta em sistemas de plantio direto (LUIZ, 1999).

As cultivares de aveia branca e amarela servem para duplo propósito, pois além de produção de forragem, seus grãos podem ser utilizados na indústria alimentícia. A aveia preta apresenta alta produção de massa verde, é menos vulnerável a doenças e resiste melhor ao pisoteio, mas seus grãos não apresentam valor industrial. Por isso, é recomendada preferencialmente para pastagem, de forma isolada ou consorciada com outras forrageiras (LUIZ, 1999).

Em 1997 o FDA (*Food and Drug Administration*) autorizou a rotulagem de produtos à base de aveia com as seguintes informações: “Dietas ricas em aveia ou farelo de aveia e pobres em gordura saturada e colesterol podem reduzir o risco de doenças coronárias”. Isto foi baseado em múltiplos estudos clínicos sobre os efeitos da aveia no auxílio da prevenção de doenças do sistema digestivo, na redução do colesterol sérico e na consequente diminuição dos riscos de doenças coronárias. Além dos efeitos sobre o colesterol, o consumo de aveia pode diminuir a absorção de glicose (controle glicêmico), o que é benéfico para diabéticos e pode estimular funções imunológicas, tanto *in vitro* quanto *in vivo*. Tais fatores caracterizam a aveia e seus produtos como alimentos funcionais.

Liu et al., (2009) relataram que o consumo de aveia está associado com redução do risco de doença cardíaca coronariana. O consumo de aveia para melhorar a disfunção endotelial, o que é atribuído, principalmente, ao seu elevado teor de fibra.

Aveia é uma importante fonte de nutrientes, pois elas contêm proteínas, carboidratos de fácil digestão e frações de fibra alimentar necessárias para uma dieta humana equilibrada. Durante muito tempo a aveia foi utilizada principalmente como ração para os animais, mas novas descobertas têm apontado novas possibilidades para as propriedades de promoção da saúde de aveia e seus produtos (ARO et al., 2013).

Semelhante aos grãos de outros cereais, os grãos de aveia constituem-se das seguintes partes: embrião, endosperma (contém β -glucanas, amido, proteínas e lipídios que são hidrolisados durante a germinação para prover nutrientes ao embrião), farelo e casca (constituída de pálea e lema). Esta parte mais externa permanece aderida ao grão durante a trilha, o que torna a aveia um "grão vestido" (WEBSTER & WOOD, 2011).

Em comparação a outros cereais, o grão de aveia é caracterizado por uma maior quantidade de proteína total e gordura bruta e um menor teor de fibra bruta. A principal característica um elevado nível de gordura que é uma boa fonte de ácidos graxos essenciais insaturados (BIEL et al., 2009).

O grande interesse em aumentar o consumo humano de aveia tem sido estimulado devido ao elevado teor de fibra solúvel na dieta diária do consumidor. O uso mais comum para a aveia em humanos é no cereal matinal quente ou torrado devido ao seu alto conteúdo de β -glucana, conhecido pela sua capacidade de diminuir o colesterol total LDL e a manutenção dos níveis adequados do mesmo (SIBAKOV et al., 2011; MOHAMED et al., 2009). Para aumentar a aplicação da aveia como ingrediente alimentar, foi necessária modificações químicas para melhorar e aumentar sua solubilidade, em

emulsão e as propriedades de ligação. Estas são qualidades desejáveis ao explorar possíveis aplicações em diferentes produtos alimentícios de baixo teor de gordura. (MOHAMED et al., 2009).

A aveia apresenta maior porcentagem de lipídios que a maioria dos outros cereais. Seu óleo, em grande concentração e distribuído por todo o grão, destaca-se nutricionalmente por sua razão favorável entre ácidos graxos poli-insaturados e saturados, pelo seu alto conteúdo de ácidos oleico e linoleico, vitaminas e por suas propriedades antioxidantes (Tabela 1) (SÁ et al., 1998). A porcentagem de lipídios no grão de aveia varia entre 5,0% e 9,0%, sendo superior às porcentagens encontradas no trigo (2,1% a 3,8%), arroz (1,83% a 2,5%), milho (3,9% a 5,8%), cevada (3,3% a 4,6%) e o centeio (2,0% a 3,5%). A composição dos lipídios é favorável devido ao alto conteúdo de ácidos graxos insaturados. Os ácidos palmítico, oleico e linoleico são os mais encontrados, representando em torno de 95% do total (WEBER et al., 2002).

Tabela 1 - Composição em ácidos grãos do óleo de aveia.

Ácidos Graxos	(%)
Total Saturados	19,05
Mirístico C14:0	0,19
Palmítico C16:0	16,86
Esteárico C18:0	2,00
Total Insaturados	80,95
Oleico C18:1	38,21
Linoleico C18:2	40,99
Linolênico C18:3	1,75

Fonte: WEBER et al., (2002).

O conteúdo lipídico é alto nas células embrionárias, mas devido à sua baixa proporção na massa, o farelo e o endosperma contém a maioria dos lipídios da aveia. Em um processo de peneiramento, os lipídeos da aveia são distribuídos de modo a que cerca de 35% são recuperados na farinha e amido e 65% em farinha grossa e frações de farelo (SIBAKOV et al., 2011).

A aveia é conhecida por ser uma fonte de β -glucana e por conter quantidades elevadas de lipídeos. A concentração de β -glucana da aveia varia tipicamente entre 2% e 8,5% e de lipídeos totais entre 6% e 10% de todo o grão (SIBAKOV et al., 2011). Os

lipídeos da aveia são considerados nutricionalmente os mais importantes, porque eles são altamente insaturados e contêm vários ácidos graxos essenciais e mostram nível elevado de antioxidantes. A aveia é uma fonte importante de glicolípidios proporcionando uma grande proporção de digalactosil-diacilglicerol (DGDG). Tradicionalmente, os lipídeos da aveia são divididos em formas livres e ligados covalentemente, de acordo com as suas propriedades de solubilidade. Os lipídeos polares (PL, principalmente lipídeos covalentemente) incluem glicolípidios e fosfolípidios, que são tipicamente extraídos a partir de flocos de aveia com solventes orgânicos polares (ARO et al., 2007).

Segundo Peterson et al., (2002), a aveia (*Avena sativa L.*) é uma fonte de diversos compostos que exibem atividade antioxidante. A vitamina E, ácido fítico, compostos fenólicos e avenantramidas são os antioxidantes mais abundantes na aveia, e os flavonoides e os esteróis estão também presentes (Figura 1). Estes antioxidantes estão concentrados nas camadas exteriores do grão. Vários testes *in vitro* têm sido utilizados para avaliar a atividade antioxidante dos extratos de aveia. Alguns exemplos mostram que uma dieta contendo aveia, impulsionado a capacidade antioxidante do soro ou de carne em animais. As avenantramidas podem ser uma resposta de defesa da planta, uma vez que estes compostos são induzidos nas folhas de aveia por esporos de ferrugem ou indutores. Os antioxidantes, tem função de ajudar a manter a estabilidade dos produtos processados de aveia e podem estabilizar óleos e gorduras contra a oxidação.

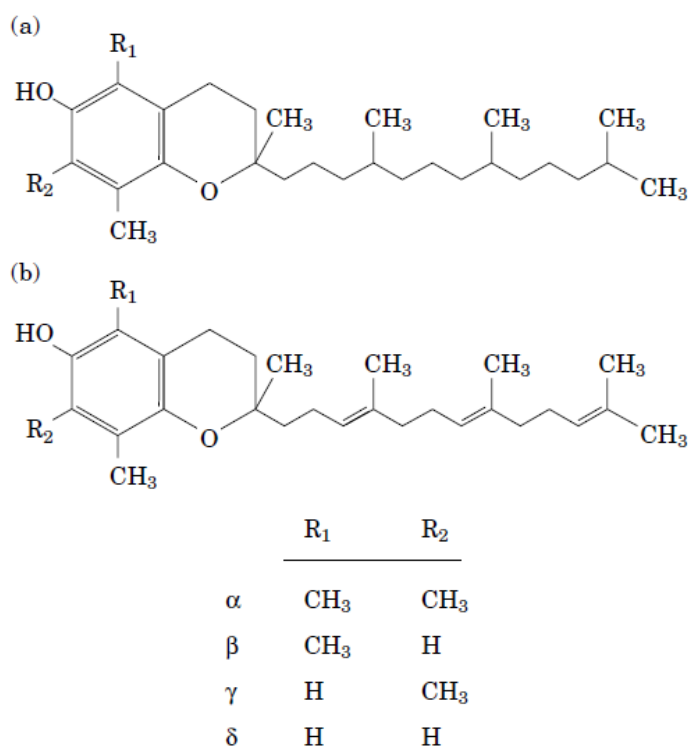


Figura 1 - Estrutura dos tocóis: (a) tocoferóis, (b) tocotrienóis.

Fonte: PETERSON, (2001).

Os antioxidantes endógenos têm um papel importante na manutenção e estabilidade de produtos alimentícios da aveia por prevenir ou retardar a oxidação de ácidos graxos livres. A aveia é instável após o processamento devido a sua elevada concentração de óleo e da presença de atividade enzimática da lipase. Esta atividade enzimática deve ser inativada ou a hidrólise de ácidos graxos livres a triacilglicerídeos irá ocorrer rapidamente. Normalmente, os grãos são tratados hidrotermicamente por vapor, antes da formação dos flocos, a fim de inativar a enzima (PETERSON, 2001; FAGERLUND et al., 2009).

Segundo Fagerlund et al., (2009) as avenantramidas enquadram-se em um grupo de amidas de ácido cinâmico e de ácidos antranílicos. Foram originalmente isoladas a partir de aveia e várias avenantramidas encontradas estão relacionadas com o gosto e sabor fresco de produtos de aveia, com a inibição da atividade da lipoxigenase, na atuação da sinergia com a vitamina C, com a redução da oxidação da LDL, e para impedir o estresse oxidativo. Além disso, também foram relatados que as avenantramidas possuem atividades fisiológicas em relação ao processo anti-inflamatório. A explicação para isto é que as avenantramidas protegem e funcionam como antioxidantes. A atividade

antioxidante foi verificada *in vitro*. Na aveia, as avenantramidas estão presentes em várias concentrações e podem, assim, exercer diferentes efeitos biológicos nos alimentos.

A aveia é rica em uma vasta variedade de compostos fenólicos com atividade antioxidante comprovada *in vitro* e *in vivo*, e, além disso, é normalmente consumida como grãos inteiros, conservando assim as camadas de farelo que é particularmente rica nestes compostos (KLAJN, 2011).

Os compostos fenólicos da aveia contêm uma mistura de derivados dos ácidos benzoico e cinâmico, quinonas, flavonas, flavonóis, flavononas, antocianinas e amino-fenólicos. Os principais ácidos livres são ácido caféico, ácido siríngico, ácido ferúlico e ácido sinápico. Pontes fenólicas ácidas devem estar ligadas a açúcares, polissacarídeos, ligninas, aminas, álcoois de cadeia longa, glicerol, bem como cadeias longas de ácidos graxos ômega-hidróxi (PETERSON, 2001).

A aveia (*Avena sativa* L.) contém um número de fitoquímicos que possuem fenólicos com capacidade de eliminação de radicais livres e assim, exibem propriedades antioxidantes *in vitro*. A partir da análise do ponto de vista estrutural e química, estes podem ser mais ou menos divididos em baixo peso molecular, facilmente solúvel "fenóis livre" (como os tocoferóis, tocotrienóis, flavonoides, hidroxicinâmicos), e "fenóis ligados", aqueles ligados covalentemente ao complexo de elevado peso molecular, componentes celulares insolúvel (como a lignina, polissacarídeos e proteína). Os "fenóis livres" representam fontes de antioxidantes absorvidos na dieta humana, enquanto insolúveis "fenóis ligados" apresentam diferentes desafios na tentativa de avaliar a sua eficácia, uma vez que requerem mais o metabolismo antes da absorção a partir do trato gastrointestinal. Ao contrário de outros cereais, no entanto, a aveia contém uma fonte única de compostos fenólicos solúveis de baixo peso molecular, que são as avenantramidas (LIU et al., 2009).

SIBAKOV et al., (2011) estudaram os efeitos de remoção de lipídios no fracionamento a seco de aveia, especialmente em produzir produtos com alta concentração β -glucano em escala laboratorial e também em escala industrial. Os métodos de extração utilizados foi com CO₂SC sem co-solvente e com 10% de etanol para escala laboratorial e para escala industrial somente CO₂SC. Remoção de lipídio por extração dos principais componentes de aveia e amido, proteínas, lipídios e da parede celular. Usando aveia desengordurados como matéria-prima, a maior concentração de β -glucano da parede celular, fração enriquecida foi de 33,9% em comparação com 17,1%, sem remoção de lipídios. A remoção de lipídios também permitiu a separação de um

concentrado de proteína de aveia com uma concentração de 73,0% e um rendimento de massa de 5,0%.

Aro et al., (2013) investigaram a extração do óleo de aveia usando de CO₂ supercrítico (SC) e utilizando amostras com e sem etanol como co-solvente para isolar as frações de lipídios polares a partir de flocos de aveia, com ou sem tratamentos térmicos. Os lipídios polares foram recolhidos como uma solução em etanol e precipitados utilizando CO₂ SC como um anti-solvente. Os precipitados de aveia, lipídios polares, foram testados como um agente protetor e encapsulados de probióticos em uma simulação do trato digestivo humano. Os efeitos protetores dos lipídios polares da aveia foram avaliados através da medição da produção de gás, da atividade microbiana, da produção de ácido acético e láctico e das mudanças de pH em diferentes meios de teste. Os resultados demonstram que os lipídios polares da aveia foram capazes de proteger a *Bifidobacterium breve* numa solução de tampão fosfato, proporcionando assim um método de estabilização útil para melhorar a vida de prateleira de produtos probióticos.

Verardo et al., (2011) avaliaram o método de extração com várias misturas de solventes (etanol/água, metanol/água e acetona/água), e comparação entre alcalina e hidrólise ácida para extrair compostos polares menores livres e ligadas em amostras de aveia. O rendimento de extração de cada método foi avaliada por meio da correlação vários índices espectrofotométricos (método FolineCiocalteu) e a antioxidante atividades dos extratos de aveia através do HPLC-MS (DPPH radical método). Os resultados mostraram que o metanol e a hidrólise alcalina relataram a maior recuperação de compostos polares, e índices espectrofotométricos sobrestimada o conteúdo destes compostos. Compostos antioxidantes de cinco amostras de aveia romenos, nomeado Comun, Jeremy, Mures, Lovrin 1, Lovrin 27-T foram determinados. Grandes diferenças intervarietais foram detectados compostos fenólicos e suas atividades antioxidantes entre variedades de aveia. Menor teor total de conteúdo polares estava na gama de 1179,47 e 1897,18 mg/kg de semente.

2.2 ANDIROBA

O termo andiroba provém da língua indígena (“landi”, óleo e “rob”, amargo) e denomina as árvores das espécies *Carapa guianensis* e *Carapa procera* que pertencem à

mesma família que o mogno (Meliaceae). A andiroba (*C. guianensis*) é uma árvore de grande porte, podendo alcançar até 55 metros de altura, mas geralmente atinge entre 25 e 35 metros; enquanto, a andirobinha (*C. procera*), possui menor porte, e pode atingir o máximo de 30 metros. Tanto a andiroba quanto a andirobinha possuem caule cilíndrico e reto de 20 a 30 metros (*C. guianensis*) e 15 metros (*C. procera*). Ambas as espécies são árvores que ocorrem preferencialmente em áreas úmidas da floresta de terra firme. A andiroba começa a frutificar 10 anos após o plantio, durante os meses de março a abril, com cada fruto contendo de 4 a 6 sementes. Uma árvore de andiroba é capaz de produzir de 180 a 200 kg/ano de sementes que contêm, aproximadamente, 60% de óleo em massa (SILVA, 2005; PINTO, 2007).

De acordo com Pinto (2007), o fruto de ambas as espécies de andiroba é uma cápsula globosa a subglobosa com 4 a 6 valvas, deiscente ou indeiscente que no impacto da queda ao solo liberam suas sementes, que assim como os frutos possuem coloração marrom, com suas laterais anguladas devido à compressão mútua. As sementes contêm aproximadamente 26% de casca e 74% de amêndoa. Tanto frutos quanto sementes de *C. guianensis* são, normalmente, maiores do que os de *C. procera* (FERRAZ et al., 2002).

O óleo extraído das sementes é utilizado como anti-inflamatório, cicatrizante, na fabricação de velas repelentes a mosquitos *Anopheles* (vetor da malária) e *Aedes aegypti* Linnaeus (vetor da dengue). Na indústria de cosméticos o óleo de andiroba apresenta semelhanças físico-químicas com os óleos aditivos de lubrificantes e de óleo de corte de metais, podendo substituir óleos minerais, vegetais ou gorduras animais (PINTO, 2007).

O óleo que é extraído das sementes possui cor amarelo-claro transparente, solidifica em temperaturas inferiores a 25°C com consistência parecida com a vaselina, tem sabor amargo e rancifica rapidamente após a extração das sementes pelo processo artesanal, sendo considerado impróprio para a alimentação. (SILVA, 2005).

O extrato da andiroba é extraído a partir da planta *C. guaianensis*, uma grande árvore presente em toda a América do Sul, oeste da Índia e do Sul África. No Brasil, ela pode ser encontrada em áreas da floresta amazônica, e o óleo é extraído a partir das suas sementes. Tem utilização popular na América Sul como analgésico, anti-inflamatório, antibacteriano, antiparasitário, contra o câncer e alergias (BALDISSERA et al., 2013; SENHORINI et al., 2012).

Segundo Pinto (2007), o óleo de andiroba é composto de oleína e palmitina e menores proporções de glicerina. As sementes contêm lipídios, fibras, minerais e ácidos graxos do óleo. A semente de andiroba apresenta em sua composição: umidade 40,2%,

proteína 6,2%, gordura 33,9%, fibra bruta 12,0%, cinzas 1,8% e carboidratos 6,1%. De acordo com Silva (2005), o óleo de andiroba tenderia a ser mais resistente à oxidação por possuir um índice de iodo menor que os óleos de soja e milho.

A análise química do óleo, da casca e das folhas da andiroba apresenta a presença de outro grupo de compostos químicos chamados limonoides. A propriedade de repelente de insetos e anti-inflamatória do óleo de andiroba são atribuídas à presença destes limonoides, que foi nomeado de andirobin. Outro limonoide chamado de epoxyzadiradione é encontrada no óleo da andiroba e tem sido documentada com efeitos antitumorais *in vitro*. Principais produtos químicos encontrados na andiroba incluem a andirobina, ácido araquidônico, acetoxi-gedunins, epoxiazadiradionas, deacetoxigeduninas, ácido hexadecenoico, hidroxigeduninas, geduninas, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido palmitoleico e ácido esteárico (MIRANDA et al., 2012).

O óleo da andiroba é uma fonte rica de ácidos graxos essenciais inclusive oleico, palmítico, mirístico e linoleico além de conter componentes não graxos como triterpenos, taninos e alcaloides isolados, como a andirobina e carapina. A amargura do óleo de andiroba é atribuída a um grupo de terpenos chamados de meliacinas. Recentemente, uma destas meliacinas, chamada gedunina, foi documentada com propriedades antiparasíticas e antimalariais com efeito semelhante a quinina. Análises químicas do óleo de andiroba identificaram que as propriedades anti-inflamatórias, cicatrizantes e insetífugas são atribuídas à presença de limonoides, nomeado de andirobina (AMAZON OIL INDUSTRY, 2013; MORAIS et al., 2009).

A parte insaponificável do óleo, está entre 2% e 5% e consiste basicamente da fração contendo limonoides (MIRANDA et al., 2012). Ele gera até 65% de ácidos graxos insaturados e podem conter até 9% de ácido linoleico. Ácido linoleico tem demonstrado em vários estudos ao longo dos anos são capazes de reduzir níveis de colesterol, reduzir a pressão sanguínea e proporcionar benefícios anticancerígenos (TROPICAL PLANT DATABASE, 2013).

Silva, (2005) estudou a transesterificação do óleo de andiroba com etanol na presença do hidróxido de potássio (KOH), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e da guanidina livre (Gn). Os resultados com o óleo de andiroba foram comparados com os resultados obtidos das transesterificações dos óleos de soja e de milho, sob as mesmas condições reacionais. Para cada óleo foi determinada a composição química, o grau de insaturação, de matéria saponificável, e o teor de acidez e de umidade. Os resultados das

conversões dos óleos vegetais mostraram que o catalisador inorgânico teve uma melhor performance que as bases orgânicas, sendo a ordem de eficiência dada por: KOH (90%), Gn (75%) e TMG (15%). A relação óleo de andiroba neutralizado/etanol com o catalisador na concentração de 3,0% mol, sendo que os rendimentos em ésteres etílicos obtidos das reações com as relações molares óleo/etanol de 1:9 e 1:6 não mostraram diferenças significativas: KOH (85% e 80%) e Gn (47% e 41%), indicando que a utilização da razão molar óleo /etanol 1:6 nas transesterificações foi viável.

Ferreira et al., (2005) realizaram o estudo físico-químico e a determinação do rendimento do óleo extraído da semente de andirora (*Carapa guianensis* Aubl.). Onde se realizou a extração, por prensagem a frio, utilizando uma prensa hidráulica de bancada MARCONI modelo MA 098. O rendimento médio de óleo fixo obtido por prensagem a frio foi de 30,2%.

Mendonça e Ferraz (2007) avaliaram o processo de extração tradicional utilizada na Amazônia para o óleo da semente de andiroba. O processo tradicional é complexo, demora cerca de dois meses e pode ser dividido em três etapas: 1ª a coleta, seleção das sementes e um primeiro armazenamento (3 a 15 dias); 2ª o preparo da massa pelo cozimento das sementes em água (1 a 3 horas), um segundo período de armazenamento (até 20 dias) e finalizada pela retirada da casca e o amassamento das amêndoas; 3ª a extração do óleo (até 30 dias), pelo gotejamento colocando a massa sobre uma superfície inclinada. Óleo extraído na sombra foi considerado de melhor qualidade do que no sol, porém o processo é mais demorado. Uma segunda extração com a prensa (“tipiti”), usada na fabricação de farinha, foi raramente empregada. Verificaram-se pequenas variações entre os procedimentos das extratoras, aparentemente com consequências na rentabilidade e na qualidade do óleo.

2.3 LICHIA

A lichia (*Litchi chinensis* Sonn.) é nativa da região entre o sul da China e o norte do Vietnã, onde é cultivada há mais de 3000 anos. Mais recentemente está sendo cultivada em alguns países de climas subtropicais. No Brasil, a lichia foi introduzida no final do século XIX, no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, onde se adaptou perfeitamente. Somente na última década do século XX, este fruto começou a ser cultivado, já com fins

comerciais, e não como simples curiosidade nos quintais das casas, principalmente em São Paulo e Minas Gerais e no norte do Paraná (CAVALLARI, 2009).

A lichieira é uma frutífera adaptada às regiões tropicais e subtropicais e que, além dela, tem outros representantes. Existem três subespécies de lichia, classificadas taxonomicamente de acordo com a espessura dos galhos, arranjo das flores, números de estames e características das frutas: *L. chinensis* ssp. *chinensis*, *L. chinensis* ssp. *philippinensis* e *L. chinensis* ssp. *javensis*, porém só a primeira é produzida comercialmente (PIRES, 2012).

Os frutos da lichieira apresentam características peculiares, tanto pelo aspecto externo da casca (pericarpo), coloração avermelhada, que é um atributo de qualidade mais atrativo para o consumidor, como também pelo seu excelente sabor e aroma. Essas qualidades permitiram o aumento do seu consumo, bem como a expansão do seu cultivo em diversas regiões do Brasil. No entanto, torna-se necessário o conhecimento e domínio da cultura, pois muitos fatores impedem a expansão da produção de lichia no país (PIRES, 2012). Não existem estatísticas quanto à área cultivada e a produção desta cultura, mas estima-se a existência de 2.000 a 4.000 hectares instalados, sendo que o Estado de São Paulo responde por 60% a 70% desta área (SANTOS, 2009).

No Brasil, as plantações de lichia estão localizadas, em sua maioria, em regiões com clima tropical ou subtropical. Sendo a lichieira uma planta de clima subtropical, que se adapta melhor em regiões onde o clima é frio e seco antes do florescimento, e no resto do ano, quente e úmido, podemos observar que a faixa de temperatura ideal, para essa cultura, situa-se entre 18°C e 35°C. Embora a safra da lichia varie um pouco de ano para ano, o florescimento geralmente ocorre entre julho e setembro, e a colheita entre dezembro e janeiro (PIRES, 2012). A lichia inicia a produção comercial a partir do 5º ano após o plantio das mudas. Algumas plantas chegam a produzir de 150 kg a 200 kg, sendo considerada uma produção aceitável a média anual de 40 kg a 50 kg por planta (TONINI e KAMINSKI, 2009).

A lichieira é uma árvore rústica e longeva – árvores de mais de 1200 anos ainda florescem e dão frutos – com um belo porte, folhas verdes escuro permanentes, atinge 10 a 12 m de altura, ou até 20 m nas espécies mais antigas (MOTTA, 2009), que tem tendência a desenvolver ramos direcionados para o solo e praticamente dispensam tratamento fitossanitário. Geralmente, apresentam a copa arredondada, densa, compacta e simétrica, troncos curtos, grossos e retos e raízes castanho-escuras acinzentadas. Os

galhos comumente apresentam formato em V, o que os torna facilmente quebráveis pela ação dos ventos.

O fruto maduro da lichieira tem forma arredonda a oval, apresentando um fino, duro e indeiscente pericarpo de coloração vermelha luminosa, que guarda um branco, suculento e comestível arilo. O arilo contém uma semente marrom escura e relativamente grande. O fruto é não climatério, apresentando pequenas mudanças de sólidos solúveis totais ou acidez titulável após a colheita (PIRES, 2012).

Liu et al., (2009) afirmaram em seu trabalho que a lichia (*Litchi chinensis* Sonn.) quando os frutos estão maduros podem ser consumidos diretamente e também podem ser utilizados para suco, fabricação de vinagre, geleia e vinho, ou usado em sorvetes e gelados de frutas. Além disso, a lichia também tem sido empregada na medicina tradicional chinesa para promover os direitos humanos e a saúde por um longo período.

Segundo a EMBRAPA (2009), o fruto da lichia é rico em minerais e vitaminas, contendo por 100g de polpa (Tabela 2):

Tabela 2 - Composição química do fruto da lichia.

Composto	Quantidades
Água	82,1 g
Calorias	65 kcal
Proteína	0,8 g
Gordura	0,4 g
Carboidratos	16,3 g
Fibras	0,2 g
Cálcio	10 mg
Fósforo	29 mg
Ferro	0,3 mg
Sódio	3 mg
Potássio	170 mg
Tiamina	0,50 mg
Riboflavina	0,60 mg
Niacina	0,6 mg
Vitamina C	50 mg

Fonte: EMBRAPA (2009).

Segundo Motta (2009), a lichia é quimicamente caracterizada pela presença de substâncias fenólicas como as antocianinas (cianidina-3-rutinosídeo, cianidina-3-glicosídeo, quercetina-3-rutinosídeo e quercetina-3-glicosídeo), os flavonoides (procianidina B4, procianidina B2 e epicatequina) e taninos condensados (proantocianidinas poliméricas). Os taninos condensados foram os compostos mais abundantes encontrados no pericarpo fresco (4 mg/g) enquanto que o conteúdo de antocianinas (aproximadamente 0,4 mg/g) foi comparável ao dos flavonoides.

Phunchaisri e Apichartsrangkoon (2005) investigaram a utilização do tratamento com alta pressão como uma alternativa para a indústria de conservas com o intuito de preservar a lichia por sua disponibilidade ser limitada. Foram analisadas amostras de lichias frescas e amostras de lichia em calda, onde foram submetidas a tratamento com diferentes pressões (200, 400 e 600 MPa), temperaturas (20, 40 e 60°C) e tempos de (10 ou 20 min) e subsequentemente analisados os atributos como peroxidase (POD), polifenoxidase (PPO) e atividades polifenóis. A combinação dos tratamentos de alta pressão e temperatura causou menores perdas de qualidade visual tanto para a lichia fresca ou para lichia processada com xarope. O uso de uma pressão de 600 MPa, e a temperatura de 60°C por 20 min causou grandes inativações da POD e PPO em lichias frescas, mais de 50% e 90%, respectivamente, mas para aquelas processadas em calda, os efeitos foram menos acentuados, provavelmente devido à barreira fornecida pela calda. No geral a POD da lichia foi mais resistente à pressão que o PPO.

Motta (2009) afirma que as antocianinas presentes em altas concentrações no pericarpo tornam as lichias potentes antioxidantes e são responsáveis pela coloração avermelhada – que as tornam escuras após a colheita, reduzindo seu valor comercial. A estrutura orto-difenólica dos polifenóis da lichia, as torna altamente oxidáveis, acelerando o processo de escurecimento, que pode ocorrer através da degradação não-enzimática das antocianinas, por desidratação, pelo ataque por patógenos ou pragas e, principalmente, por processo enzimático.

Salomão et al., (2012) investigaram o rápido escurecimento do pericarpo de lichias logo após a colheita, perdendo a sua atrativa coloração vermelha. Este escurecimento é causado tanto pela perda de água quanto pela atividade de enzimas oxidativas, assim como pela degradação da antocianina. A oxidação do ácido ascórbico também aumenta a degradação da antocianina. Os mecanismos desta reação não estão bem esclarecidos, mas alguns pesquisadores sugerem que o peróxido de hidrogênio produzido pela degradação do ácido ascórbico participa da oxidação da antocianina. Duas

estratégias principais têm sido empregadas para reduzir o escurecimento do pericarpo: a redução da perda de umidade e a supressão do escurecimento por tratamentos físicos e químicos (ZHAO et al., 2006).

Em estudos sobre as sementes de lichia afirmam encontrar os compostos como pro-antocianidinas, flavonoides, esteroides, e sesquiterpenos. Além disso, as sementes de lichia podem conter cerca de 8% de óleo, que são compostos principalmente por ácido dihidrostercúlico, ácido oleico, linoleico, ácido palmítico e ácido esteárico. Os conteúdos de ácidos graxos insaturados são mais de 40%, indicando o seu potencial como um óleo comestível (XU et al., 2011).

Muitos estudos têm demonstrado que existem compostos fenólicos na polpa e no pericarpo da fruta da lichia. Estes compostos podem eliminar os radicais livres e atuam como agentes antioxidantes ou de outros mecanismos, que contribuem para a sua atividade anticancerígena, anti-inflamatórios e efeitos cardioprotetores e prevenção de doenças degenerativas (LIU et al., 2009).

Na lichia se destaca as frações casca e semente, ricas em compostos fenólicos, incluindo ácido gálico, flavonoides (procianidina B4, procianidina B2 e epicatequina), antocianinas (cianidina-3-rutinosídeo, cianidina-3-glicosídeo, quercetina-3-rutinosídeo e quercetina-3- glicosídeo) e em ácido ascórbico. Estudos farmacológicos apontam que os subprodutos da lichia possuem efeito anti-inflamatório, anti-hiperlipidêmico, anti-hiperglicêmico, hepato e cardioprotetores, além de elevada atividade antioxidante (QUEIROZ, 2012).

Xu et al., (2011) investigaram frações solúveis das sementes de lichia em éter de petróleo e de acetato de etila e obtiveram um novo composto o ciclopropil - contendo ácido graxos glicosídeo, litchiosídio C (1), juntamente com três galactosilacilgliceróis previamente descaracterizados, (2S)-1-O-(9Z,12Z-octadecadienoil)-3-O-β-D-galactopiranosil glicerol (2), (2S)-1-O-hexadecanoil-3-O-[α-Dgalactopiranosil (1→6)-β-D-galactopiranosil] glicerol (3), gíngerglicolípídeo e C (4). Tais autores relataram que o isolamento e elucidação da estrutura do novo composto e de sua atividade antioxidante em ferro reduz o poder antioxidante nos ensaios.

Zhao et al., (2006) extraíram e purificaram os principais flavonóides do pericarpo da fruta de lichia, utilizando 85% etanol: HCl a 15%, hexano, acetato de etila e butanol e HPLC de fase inversa, e determinar o peso molecular e estrutura química por MS e análises RMN. A atividade antioxidante dos principais flavonóides também foram

avaliados. Foram identificados três componentes como proantocianidinas B4, proantocianidinas B2 e epicatequina.

Jiang et al., (2013) isolaram e identificaram compostos bioativos do pericarpo da lichia e avaliaram suas propriedades e atividade antioxidantes. Obtiveram o extrato através da extração com metanol a temperatura ambiente por quatro dias. Conseguiram isolar substância fenólicas como o 2- (2-hidroxi-5- (metoxicarbonil) fenoxi) ácido benzóico, campferol, isolariciresinol, estigmasterol, hidroxitolueno butilado, 3,4-dihidroxi benzoato, chiquimato de metilo e acetato chiquimato. Atividades antioxidantes dos oito compostos foram determinados através do radical DPPH. Uma descoberta interessante foi que hidroxitolueno butilado (BHT) foi detectada como um antioxidante natural neste trabalho.

Liu et al., (2009) avaliaram a capacidade antioxidantes dos extratos acetona, metanol e água de extrato de flores de lichia secas em ar quente seca foram estimados com Trolox capacidade antioxidante equivalente (TEAC), a redução da potência do radical DPPH. Os resultados mostraram que a maior e os menores teores desses componentes, incluindo fenóis, flavonóides e taninos condensados foram encontrada em extratos de acetona e água, respectivamente. As atividades antioxidantes dos extratos de flores lichia para todos os ensaios foram na ordem: extrato de acetona > extrato de metanol > extrato de água. O conteúdo de antioxidante componentes nestes extratos foram correlacionados com atividade antioxidante.

2.4 EXTRAÇÃO DE MATRIZES VEGETAIS POR DIFERENTES MÉTODOS

Os métodos de extração de matrizes vegetais variam de acordo com a parte da planta em que ele se encontra, bem como com a proposta de utilização do mesmo. Os métodos mais comuns são: arraste por vapor d'água, prensagem, extração com solventes orgânicos e extração por fluido pressurizado (MESOMO, 2013, MONTEIRO, 2008).

A extração por arraste de vapor d'água é um dos métodos mais simples e mais utilizados. Na indústria de óleos essenciais existem três tipos de extrações, distinguidas pela forma como se estabelece o contato entre a amostra e a água, na fase líquida ou de vapor; a primeira é chamada de hidrodestilação, onde a amostra fica imersa na água contida em um recipiente; a segunda pela ação do vapor da água colocada em ebulição e

separada da amostra por uma tela; e a terceira por injeção direta de vapor no material acondicionado em cesto metálico (MESOMO, 2013).

O método de extração por prensagem é empregado para a extração dos óleos essenciais de frutos cítricos. São equipamentos constituídos por um pistão, acionado hidráulicamente, que comprime o material contido em um cesto provido de um orifício de saída para o líquido prensado, em ciclos de tempo e pressões definidas. Variam quanto à operação (manual ou motorizada); quanto ao movimento dos pistões (ascendente ou descendente); quanto ao diâmetro e comprimento dos cestos; quanto à proporção entre diâmetro do cesto e curso do pistão; quanto à automatização de ciclos de operação. A prensagem hidráulica é um método que, por não utilizar solvente ou algum tipo de gás, obtém-se um produto com suas propriedades naturais preservadas. No entanto, normalmente é realizada em combinação com a extração por solvente, pela sua menor eficiência na retirada de óleo, a menos que seja aplicada alta pressão, o que reduziria o conteúdo de óleo residual na torta a até 5%, dispensando o subsequente uso do solvente (CARVALHO, 2011).

Na operação de prensagem hidráulica, mesmo que realizada em dois estágios, a torta apresenta ainda cerca de 5% e 6% de óleo residual. Pela extração de óleo desta torta por solvente consegue-se reduzir esta quantidade para menos de 1%. Na extração por solvente com pré-prensagem hidráulica, portanto, a prensa é operada para gerar uma torta com 15% a 18 % de óleo, e o restante, extraído por solvente. As partículas têm seu tamanho novamente reduzido antes de serem levadas ao extrator por solvente. O resíduo é moído e comercializado para alimentação animal (CARVALHO, 2011).

O método de extração com solventes orgânicos foi desenvolvido para permitir maior extração a menores temperaturas. Neste tipo de extração, o solvente passa através de um leito espesso de partículas preparadas de modo que o solvente possa escoar facilmente. A separação dos compostos é obtida pela transferência destes de uma fase para outra (sólido-líquido, líquido-líquido) (CARVALHO, 2011). A extração por solvente utiliza as diferenças em interações intermoleculares na fase líquida. O processo constitui-se em duas etapas: a primeira, rápida e fácil, de dissolução, e a segunda mais demorada, de difusão, e por isso, considerada a etapa limitante. Como resultado, tem-se uma extração com velocidade elevada no início e em seguida, decrescente, não se atingindo uma remoção completa, na prática (MESOMO, 2013). Os óleos essenciais são extraídos, preferencialmente, com solventes (éter de petróleo ou diclorometano) que, entretanto, extraem outros compostos lipofílicos, além do óleo essencial (MONTEIRO, 2008).

A Tabela 3 apresenta vários métodos de obtenção de extratos de vegetais utilizando vários solventes, empregando ou não altas pressões e temperaturas ou até mesmo associando métodos no intuito de obter um ou mais extratos com o perfil químico desejável, com alto rendimento e que não possua características indesejáveis.

Tabela 3 - Dados de estudos que investigaram métodos de extração de óleos de sementes que são propostas desse trabalho.

Autor/Ano	Semente	Método	Solvente	Resultados
BRUM et al., (2009)	Aveia	Soxhlet , Folch, Bligh e Dyer.	n-hexano, clorofórmio e metanol, clorofórmio, metanol e água	O método Soxhlet e maior rendimento que os outros métodos.
AHMAD et al., (2010)	Aveia	Enzimática	Etanol	β -D-glucana boa estabilidade de espuma, grande potencial industrial.
FRANKLIN et al., (2009)	Andiroba	Método Tradicional e Prensa Mecânica	Sem solvente	Comparação de 12 espécies de andiroba em relação a dos dois método em relação ao rendimento.
FERREIRA et al., (2005)	Andiroba	Extração por prensa hidráulica a frio	Sem solvente	Rendimento em média de 30% de óleo.

Diante destas pesquisas, o uso de um método de extração com fluido pressurizado, que utilizam pressões e temperaturas inferiores à crítica, fazem com que o solvente possa apresentar características de um líquido ou de um gás. A utilização destes fluidos nestas condições em processos extrativos permite uma melhora da solubilidade dos compostos a serem extraídos, bem como uma aceleração da cinética de dessorção destes compostos

da matriz vegetal. O método de extração com líquidos pressurizados emprega menor volume de solvente que as extrações convencionais (Soxhlet, etc.) e é mais rápido (tempo de extração varia entre 10 e 50 minutos) (SANTOS, 2011).

Carvalho et al., (2011) investigaram três métodos de extração: extração artesanal, prensagem hidráulica e por solvente, utilizando-se para o preparo da polpa de buriti diferentes temperaturas de armazenamento de 2°C a 8°C e -20°C e secagem a 40°C. Dos três métodos de extração, o por solvente foi o que apresentou maior rendimento (23,55%), seguido pela extração por prensagem hidráulica (21,50%) e método artesanal (4,01%). Todos os métodos mantiveram as propriedades do óleo dentro dos padrões exigidos pela legislação. A prensagem hidráulica provou ser uma excelente alternativa para extração do óleo por ser um procedimento que não utiliza energia elétrica, água e solventes, tornando-se desta forma, o melhor processo a ser implementado em comunidades ribeirinhas, gerando renda e desenvolvimento local.

Diante de todas as pesquisas demonstradas no decorrer deste documento, o presente trabalho demonstra ter um grande potencial na extração de matrizes vegetais oleaginosas utilizando o fluido pressurizado n-butano como solvente. O uso de gases pressurizados para a extração de extratos vegetais apresenta-se como uma alternativa interessante para a obtenção de um óleo com maior teor nutricional. O método utilizado para a realização deste trabalho, no qual a extração com n-butano como solvente é inovadora, pois até o momento não foi apresentada na literatura especializada pesquisas referentes a este conteúdo.

3.0 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as especificações dos materiais, a descrição do equipamento e o método empregado para obtenção dos dados experimentais dos ensaios de extração das matrizes vegetais oleaginosas. Após a descrição dos materiais utilizados e do aparato experimental, é apresentado o procedimento adotado para obtenção dos dados experimentais referentes a extração do óleo de aveia, andiroba e lichia, utilizando como solvente o n-butano pressurizado e o planejamento experimental adotado neste trabalho.

3.1 Especificação dos materiais

Os ensaios de extração foram realizados no Laboratório de Processos de Separação e Mistura/Termodinâmica na URI, Erechim. As matérias primas utilizadas para os ensaios de extração foram: as sementes de aveia, variedade branca, foram cedidas por um produtor rural da localidade de Rincão da Esperança na cidade de Mato Castelhano – RS; a semente de lichia foi adquirida na empresa Lichias.com Alimentos Ltda, variedade Bengal, na cidade de Taubaté – São Paulo. A semente de andiroba (*Carapa guianensis*, Meliáceae) foi adquirida na empresa Amazon oil Industry na cidade de Ananindeua – Pará.

O solvente empregado neste trabalho como componente da extração foi o solvente n-butano de procedência da White Martins Gases Industriais Ltda., pureza mínima de 99,5% na fase líquida, em botijões de 5 kg.

3.2 Descrição do aparato experimental

Os ensaios experimentais de extração das matrizes vegetais foram conduzidas de acordo com as Figuras 2, 3 e 4 (a e b), que apresentam, respectivamente, o diagrama esquemático do aparato experimental construído, as fotos da unidade de extração, a célula de extratora e o banho termostático para resfriamento da bomba. A seguir são listados os itens e respectivas funções.

Cilindro de n-butano (Marca White Martins Gases Industriais Ltda.). Armazena o n-butano empregado nos ensaios, capacidade 5 kg;

Bomba de Seringa (Marca Isco, Modelo 500D). Operada nas pressões indicadas no planejamento de experimentos, foi utilizada para suprir a vazão de n-butano necessária para as extrações;

Banho termostático de resfriamento (Marca Nova Ética, modelo 521/3D). Têm por finalidade manter a temperatura constante de 5°C na bomba de seringa, evitando mudanças de densidade do n-butano.

Banho termostático de Aquecimento (Marca Nova Ética, modelo 521/3D). Têm por finalidade manter a temperatura de aquecimento do extrator durante teste, conforme planejamento experimental (Tabelas 4 e 5).

Unidade extratora (Empresa MIP – Tecnologia em usinagem), construída para fins de estudo de extração para a universidade.

Unidade de amostragem (Balão de Erlenmeyer – Marca uniglass). Têm por finalidade manter o tubo de ensaio conectado a unidade extratora durante os testes.

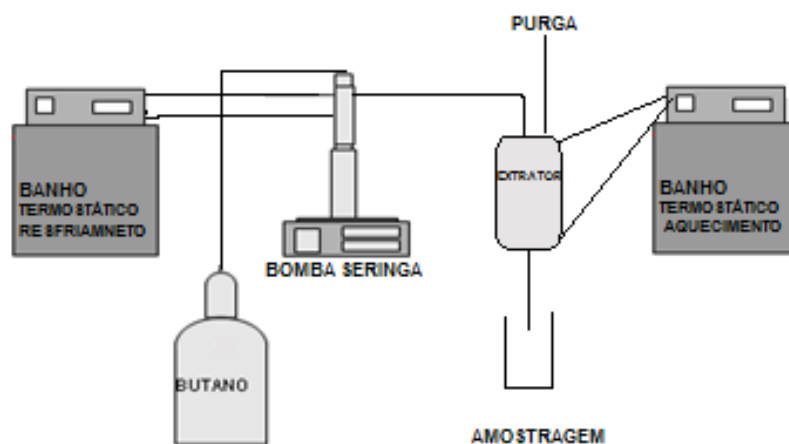


Figura 2 - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para realizar os testes de extração.

Fonte: Autor, 2015.



Figura 3 - Vista geral da unidade de extração, sendo: (a) cilindro de n-butano, (b) banho termostático para resfriamento da bomba, (c) bomba seringa, (d) unidade extratora, (e) unidade de amostragem, (f) banho termostático para aquecimento da extratora.

Fonte: Autor, 2015.



(a)



(b)

Figura 4 - Vista geral do extrator, sendo: (a) unidade extratora pronta para teste e (b) unidade extratora desmontada.

Fonte: Autor, 2015.

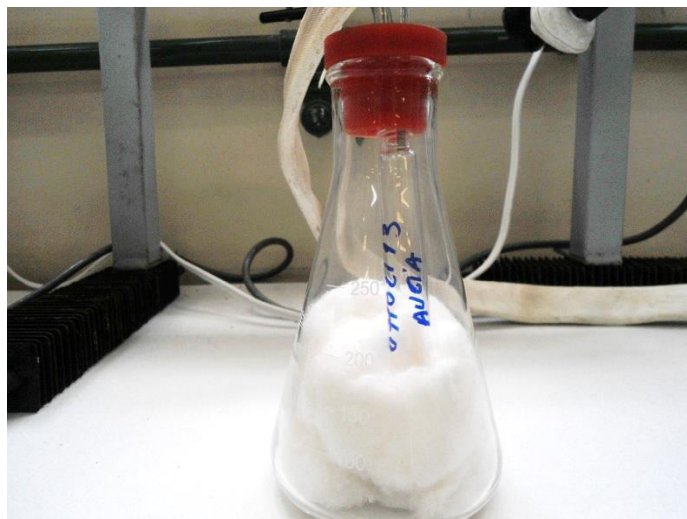


Figura 5 - Vista geral do tubo coletor de amostra.

Fonte: Autor, 2015.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados para ensaios de extração das matrizes vegetais. Como não foi possível realizar a extração do óleo de lichia nas mesmas condições de extração da aveia e andiroba (Tabela 4), houve a necessidade de modificar o planejamento, portanto foram realizados testes até se chegar ao planejamento conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 4 - Planejamento Fatorial 2^2 para as extrações de óleo de semente de aveia e andiroba.

Variáveis	+1	0	-1
Pressão (Bar)	13	10	7
Temperatura (°C)	45	35	25

A Tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados para ensaios de extração das matrizes vegetais de lichia.

Tabela 5 - Planejamento Fatorial 2^2 para as extrações de óleo de semente de Lichia.

Variáveis	+1	0	-1
Pressão (Bar)	100	75	50
Temperatura (°C)	70	60	50

3.2.1 Métodos

O procedimento inicial para a realização dos ensaios, inicia-se com a secagem das sementes em estufa a 40°C até obter-se massa constante. Após a secagem as sementes eram moídas em liquidificador doméstico. Após a moagem estas foram classificadas em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos 9 a 42 mesh. As partículas trituradas foram todas acondicionadas em recipiente de vidro com revestimento externo de alumínio para manter as propriedades químicas das sementes.

O procedimento de extração utiliza o aparato experimental descrito no item 3.2 iniciava-se com a estabilização da temperatura do banho termostático, seguido do carregamento do cilindro da bomba de seringa com n-butano proveniente do cilindro de estocagem. A temperatura de 5°C foi a escolhida para o n-butano devido ao conhecimento de sua densidade nesta temperatura e nas pressões de operação utilizadas neste trabalho.

A montagem da unidade extratora iniciava-se com a pesagem das amostras de acordo com a capacidade armazenadora do extrator, fixando-se a massa de 40g de amostra para aveia e 30g amostra para andiroba e lichia. A diferença de massa contida dentro do extrator se deve à densidade de empacotamento destas. A amostra era colocada na unidade extratora juntamente com algodão nas duas extremidades da unidade para evitar que partículas finas entupissem a válvula de extração. No primeiro ensaio para cada semente foi realizada uma cinética, com o intuito de estimar um tempo de extração para cada amostra.

Com a unidade extratora complementemente montada, a bomba seringa era iniciada operando em modo vazão constante, a pressão do ensaio ajustada de acordo com as Tabelas 4 e 5 já citadas, e as válvulas fechadas, iniciava-se o carregamento do extrator com n-butano abrindo-se a válvula lentamente para que a vazão de solvente não ultrapassasse 5 mL/min.

Quando a vazão de n-butano na bomba de seringa se aproximava de zero e os indicadores analógicos estivessem na pressão de cada ensaio (igual à pressão da bomba de seringa) o extrator estava completamente cheio e abria-se completamente a válvula para não haver nenhuma restrição à passagem do n-butano. Após finalizado este procedimento, a unidade extratora era conectada a um tubo de ensaio para fazer a coleta do extrato, iniciando-se o processo de extração. Após preestabelecido o tempo de extração, fechava-se a válvula para que não houvesse mais a passagem de solvente pelo

extrator e iniciava-se a despressurização do sistema. O frasco contendo a amostra era deixado em uma capela para a liberação completa de n-butano solubilizado no extrato.

Nos frascos contendo as amostras de óleo, era feita a pesagem dos tubos de ensaio vazios e com óleo para se obter o rendimento de cada extração. Após a pesagem, os frascos contendo as amostras foram armazenados a $8 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A análise química de separação e identificação dos constituintes dos óleos foi realizada por cromatografia gasosa, acoplada a espectrometria de massas e com uso de bibliotecas contendo informações existentes na literatura de um grande número de substâncias já conhecidas. A determinação da composição química dos extratos obtidos foi realizada no Laboratório de Processos de Separação e Mistura/Termodinâmica na URI Erechim.

A composição química dos extratos de aveia e andiroba obtidos utilizando n-butano pressurizado, foi determinada utilizando um GC-MS (Cromatógrafo Gasoso Shimadzu QP5050A) equipado com uma coluna capilar (30 m x 0.25 mm – filme 0.25 μm). O gás de arraste utilizado foi o hélio (White Martins Gases Industriais, 99,9 % de pureza) com fluxo constante de 1,1 mL/min. A coluna foi aquecida a 40°C por 3 minutos, aquecida até 200 °C a 4 °C/minuto, programada a 5 °C/min até 220 °C, e mantida a 220°C por 5 minutos. O extrato foi diluído em n-hexano e injetado a 250°C. A identificação das substâncias majoritárias foi baseada em (i) comparação do espectro de massa da substância com banco de dados do sistema GC-MS (Standard Reference Data Series do National Institute of Standard and Technology - NIST 98 MS Library), e (ii) índice de retenção (GENENA, 2005).

3.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

As análises para determinação dos compostos fenólicos totais dos extratos obtidos foram realizadas nos Laboratórios da Universidade Comunitária da Região de Chapecó – UNOCHAPECÓ.

3.4.1 Princípio do método

A reação com o reagente de Folin-Ciocalteu, baseia-se no princípio que em meio alcalino os compostos fenólicos presentes na amostra, reduzem a mistura dos ácidos fosfotúngsticos e fosfomolibdicos, do reagente de Folin, em óxidos de tungstênio e molibdênio de cor azul, tornando passível realizar leituras de absorbância na região do visível do espectro em 765 nm. Para a realização das análises foram seguidos os métodos de Singleton et al., (1999) e Swain e Hills (1959).

3.4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados para estas análises foram uma solução aquosa de ácido gálico a 0,25 g/L, uma solução saturada de carbonato de Sódio (Na_2CO_3) a 20% m/v e o reagente de Folin-Ciocalteu, que foi adquirido comercialmente.

3.4.3 Curva de calibração

Partindo da solução padrão de ácido gálico, foram pipetados alíquotas de 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1 mL em balão volumétrico de 25 mL, aferindo com água destilada. Após isso calculou-se a concentração de cada solução padrão em mg/L. O branco foi realizado apenas uma vez, entretanto as amostras foram feitas sempre em triplicatas, ou seja, para cada branco sempre tinha 3 amostras. Para determinação da curva padrão plotou-se um gráfico de concentração (ácido gálico x absorbância) e determinou-se a equação da reta.

3.4.4 Preparo das amostras (Extratos)

Para cada extrato, foram formuladas soluções com concentração de 0,5 mg/mL. De cada solução de extrato retirou-se 0,5 mL que foram transferidos para tubos de ensaio protegidos da luz com papel alumínio, em seguida, adicionou-se 3,5 mL de água destilada e 0,25 mL do reagente Folin Ciocalteu. A solução foi homogeneizada e, após 3 minutos, acrescentou-se 0,75 mL de solução saturada de Na_2CO_3 . Decorrida 1 hora de repouso ao

abrigo da luz, realizaram-se as leituras em triplicata das absorbâncias em espectrofotômetro UV-visível (765 nm), marca PerkinElmer (Lambda Z 150). Para o branco adicionou-se todos os reagentes menos a amostra.

Através da equação da curva de calibração e com os valores das absorbâncias das amostras, realizou-se o cálculo do teor de fenólicos totais, expresso em mg de ácido gálico/100 g de amostra seca.

3.5 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELO MONITORAMENTO DO RADICAL DPPH

Este método tem por base a redução do radical DPPH que, ao fixar um hidrogênio (removido do antioxidante em estudo), leva a uma diminuição da absorbância. Para a análise das amostras, adicionou-se a 1,5 mL da solução metanólica de DPPH (0,06 mM) uma alíquota de 0,5 mL das amostras contendo diferentes concentrações de cada extrato (BRAND-WILLIAMS et al., 1995). Esse procedimento foi realizado em tubos de ensaio recobertos com papel alumínio ao abrigo da luz. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-visível a 517 nm, após 24 horas. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e acompanhadas de um controle (solução de DPPH). A queda na leitura da densidade ótica das amostras foi comparada com o controle, estabelecendo-se a porcentagem de descoloração do radical DPPH, conforme a Equação 1.

$$\text{Ativ. Antiox. (\%)} = (\text{Abs controle} - \text{Abs amostra}) \times 100 / \text{Abs controle} \quad (1)$$

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de extração dos extratos de aveia, andiroba e lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado. No total foram realizados 21 extrações, divididas em três planejamentos experimentais.

4.1 EXTRATO DE AVEIA

4.1.1 Rendimento da Extração

Inicialmente foi investigado o comportamento da extração da aveia com o solvente n-butano com o tempo na unidade extratora, para se obter a curva cinética de extração. Foi realizada uma cinética de extração e o tempo de 120 minutos de extração, foi o suficiente para que a curva se aproximasse da etapa de taxa nula de extração, conforme observado na Figura 6. Outro parâmetro fixado foi a vazão do solvente (n-butano) para os ensaios em 3 mL/min.

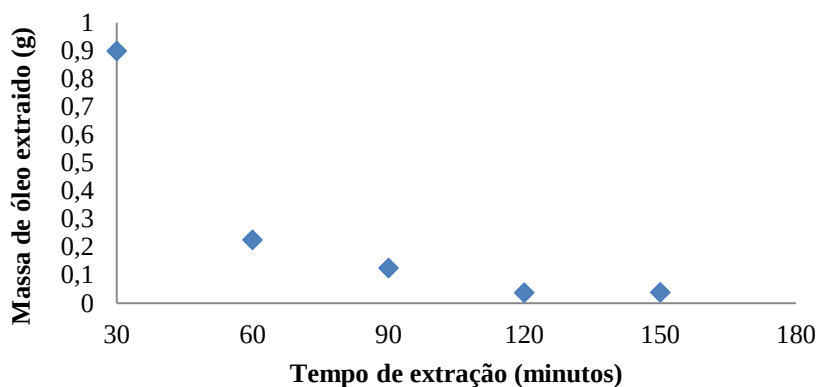


Figura 6 - Dados da cinética de extração da semente de aveia.

A Tabela 6 apresenta os dados para a realização do planejamento experimental 2² para extração da semente de aveia. Após a obtenção destes dados iniciou-se os ensaios seguindo o planejamento experimental, podendo-se observar que mesmo ocorrendo variações entre a temperatura e a pressão, não houve grande variação nos valores referentes à massa do extrato obtido e ao rendimento. A massa do extrato obtido e o

rendimento variaram entre 1,16 g e 1,41 g que corresponde a 2,90 % e 3,53 % de rendimento, respectivamente. O tempo de extração obtido foi 4 vezes inferior ao obtido pelos métodos utilizados por Brum et al., (2009), que compararam quatro métodos diferentes de extração de lipídios de aveia em flocos. Pelo método de Soxhlet usando n-hexano como solvente os autores obtiveram 7,7 g/100 g de lipídios totais, em 8 horas de extração a uma temperatura na faixa de 68°C a 70°C.

Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental 2² para extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 120 min de extração.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa de Óleo (g/40g amostra)	Rendimento (%)
25 (-1)	7 (-1)	1,33	3,32
45 (+1)	7 (-1)	1,16	2,90
25 (-1)	13 (+1)	1,22	3,05
45 (+1)	13 (+1)	1,21	3,03
35 (0)	10 (0)	1,27	3,17
35 (0)	10 (0)	1,41	3,53
35 (0)	10 (0)	1,21	3,02

A análise estatística dos dados experimentais permitiu a validação do modelo empírico para a extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente. A Figura 7 apresenta o Diagrama de Pareto com os efeitos estimados das variáveis independentes avaliadas que demonstra que foi possível obter efeito positivo para a relação temperatura e pressão. O melhor rendimento obtido foi para as condições testada com a menor temperatura e pressão no ponto central.

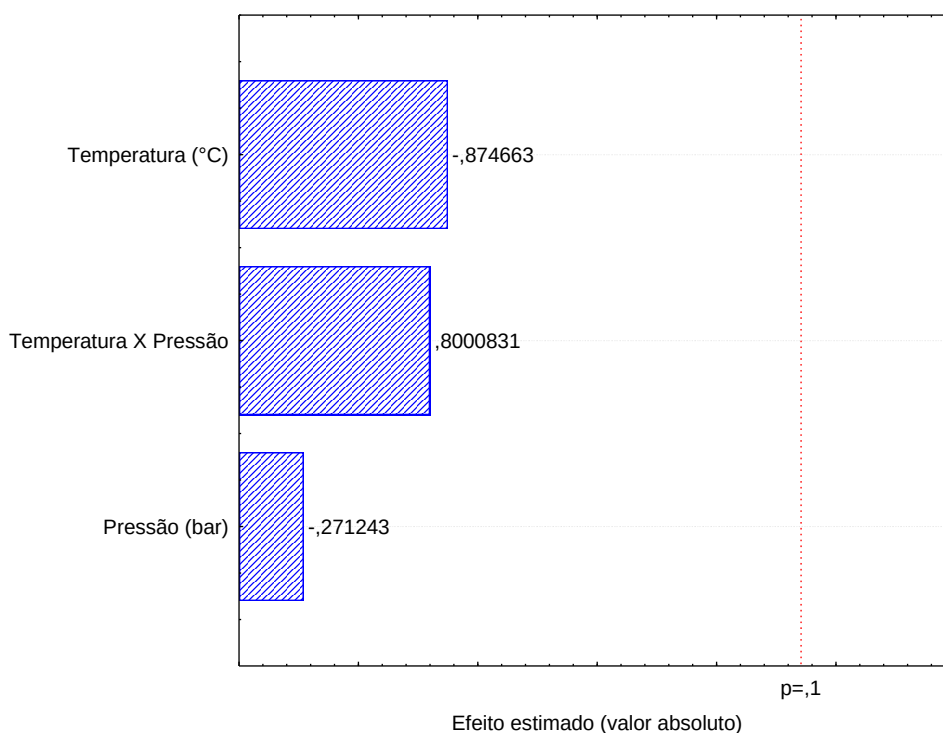


Figura 7 Diagrama de pareto para extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 120 min de extração.

Brum et al., (2009) compararam quatro métodos de extração de lipídios em um produto de origem animal (peito de frango) e outro de origem vegetal (aveia em flocos), onde o método de Bligh e Dyer (1959) e Soxhlet obtiveram um rendimento de 7,7 (g/100g) e já para o método de Folch et al., (1957), o rendimento foi de 6,9 (g/100g), e para o método de Hara e Radin (1978) foi de 6,6 (g/100g) para as amostras de aveia em flocos. Apesar do método de Bligh e Dyer ter apresentado o melhor rendimento dentre os métodos analisados, o método de Soxhlet rendeu resultados que não ficaram aquém dos encontrados na literatura.

No entanto, uma das vantagens deste método utilizado por Brum et al., (2009) em relação ao método utilizado nesta pesquisa é e que a amostra permanece boa parte do tempo imersa no solvente, ocorrendo sifonagens intermitentes que renovam o líquido constantemente, mantendo cada vez maior o gradiente de concentração de óleo entre o solvente e a amostra que possibilita a solubilização do óleo. A vantagem da imersão é a de que o uso do n-butano como solvente tem sua eficácia aumentada, pois este solvente apolar não tem capacidade de extrair todos os lipídios mais polares, quando o processo é aplicado em um curto período de tempo.

Aro et al., (2007) investigaram a extração utilizando CO₂ SC com e sem etanol como co-solvente para isolar frações de lipídeos polares de aveia em flocos. Utilizou-se o rendimento (em gramas) em função do tempo de extração como uma medida da eficiência de extração. O tempo de extração do óleo de aveia sem tratamento com etanol foi estimado em 5 horas, e para a extração com tratamento com etanol foi de 6 horas. Para os testes com flocos de aveia a eficiência da extração foi de 1,7 vezes mais eficaz do que com farinha de aveia. O rendimento do extrato a partir de flocos de aveia foi de 53g/100g. Após armazenamento a 4°C, a fase oleosa ficou uma mistura amarelada pálida de lipídeos, contendo 62% de lipídeos, 32% de água e 6% de carboidratos.

4.1.2 Composição Química do Extrato de Aveia

A Tabela 7 apresenta os compostos identificados no cromatograma de massas o qual apresenta os dados como tempo de retenção e a probabilidade de composto. Nos dois picos foram identificados os compostos de ácido palmítico e ácido oleico com tempo de retenção de 35 e 39 minutos, respectivamente. Dos ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) foi encontrado a menor probabilidade (20%) em um menor tempo de retenção (35 minutos), do que o ácido graxo insaturado ácido oleico (C18:1) com uma probabilidade de 74% e um tempo de retenção de 40 minutos.

Tabela 7 – Probabilidade de compostos identificados através do cromatograma de massas da amostra de óleo da aveia.

Pico	Tempo de Retenção (minutos)	Probabilidade de composto (%)	Composto
3	35	20	ácido palmítico
4	40	74	ácido oleico

Do ponto de vista nutricional os ácidos graxos insaturados como o ácido oleico oferecem grande benefício a saúde e também ao desenvolvimento de novos produtos à base de óleo de aveia. O ácido oleico é um ácido graxo essencial, ômega 9, o qual participa do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios (PETERSON, 2001).

Kaimainen et al., (2012) investigaram as classes de lipídios mais polares do extrato de aveia, a composição de ácidos graxos do extrato e examinaram as propriedades emulsionantes do extrato usando luteína contendo óleo, a fim de produzir emulsões de cor amarela. Os três ácidos graxos mais comuns e suas proporções na amostra foram ácido linoleico (43,2%), ácido palmítico (26,1%) e ácido oleico (23,9%). Juntos estes três ácidos graxos responsáveis por mais de 93% dos ácidos graxos totais, sendo o restante em quantidades mínimas (menos do que 2,5% por composto) de outros ácidos graxos, tais como alfa linolênico, ácido esteárico, ácido vacênico e ácido mirístico.

Weber et al., (2002) caracterizaram quimicamente uma nova cultivar de aveia UPF-18. Os resultados obtidos foram o total de ácidos graxos insaturados (80,95%), sendo atribuídos 38,21% ao oleico, 40,99% ao linoleico e 1,75% ao linolênico. Os ácidos graxos saturados representam os 19,05% restantes, sendo o ácido palmítico o maior representante, com 16,86% do total, seguido do ácido esteárico com 2,0% e do ácido mirístico com 0,19%. Os ácidos palmítico, oleico e linoleico representam 96,06% do total de ácidos graxos.

Aro et al., (2007) utilizaram CO₂-SC com e sem etanol como co-solvente para isolar lipídios polares de frações de flocos de aveia. Os óleos obtidos foram analisados para ácidos graxos e para glicolipídios e fosfolipídios. Encontraram os teores de ácido palmítico de 17,4%, ácido oleico de 38,6% e ácido linoleico de 42,9%, sendo esse os principais componentes lipídicos em todas frações lipídicas.

4.1.3 Determinação de Compostos fenólicos totais do extrato de aveia

A Tabela 8 apresentam os resultados obtidos para o teor de compostos fenólicos totais (TPC) que foi expresso em miligramas de equivalentes de ácido gálico por 100 gramas de extrato seco (mg EAG/100 g extrato seco). Das cinco amostras do extrato de aveia investigadas todas apresentaram em sua composição a presença de compostos fenólicos, com valores entre 46,9 a 53,7 mg EAG/100g de extrato seco. Pode-se observar que o solvente utilizado foi capaz de extrair compostos fenólicos em maior ou menor proporção, e a maior proporção encontrada (53,7 mg EAG/100g de amostra seca) foi para a condição de extração com temperatura de 45°C e pressão de 13, ou seja na condição mais extrema.

Tabela 8 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais do extrato de aveia utilizando n- butano como solvente.

Amostra	Condições de Extração (Temperatura e Pressão)	Conteúdo de Compostos fenólicos (mg EAG/100g de extrato seco)
1	25°C, 7bar	50,5
2	45°C, 7bar	52,7
3	45°C, 13bar	53,7
4	35°C, 10bar	52,6
5	35°C, 10bar	46,9

Verardo et al., (2011) avaliaram a capacidade de extração de diversas misturas de solventes (etanol/água, metanol/água e acetona/água) e de comparação entre a hidrólise alcalina e ácido para extrair compostos polares menores de forma livre e ligada em amostras de aveia. Os resultados mostraram que o metanol a hidrólise alcalina registrou a maior recuperação de compostos polares. O rendimento mais elevado da extração para os compostos fenólicos totais foram entre 722,80 e 700,32 mg de ácido/kg e os valores de índice de hidroxicinâmico encontrado foram entre 321,10 e 294,39 mg de ácido/kg de semente para a aveia extraída com metanol. Estes valores foram significativamente diferentes com $p < 0,05$ em relação aos valores obtido por extração com acetona e etanol. Este método de extração permite a recuperação dos mesmos compostos extraídos por hidrólise ácida com a exceção dos ácidos protocatecoicos e feruloilquínicos. A hidrólise alcalina apresentou valores mais altos de extração de compostos fenólicos, determinados por HPLC. O total de compostos ligados (determinado por HPLC) foi superior (152% e 156%) em meio alcalino hidrolisado em relação ao extratos da hidrólise de ácido suave. As análises dos extratos alcalinos confirmou que o ácido ferúlico e seus derivados foram os primeiros compostos dos extratos seguido por ácido p-cumárico e cafeico.

De acordo com Peterson (2001), os compostos fenólicos na aveia estão associados principalmente ao pericarpo. Levando em consideração que as concentrações de compostos fenólicos totais encontrados, atingiram 717,50 mg EAG/100g de amostra seca na fração farelo do processamento convencional, pode-se afirmar que a fração do farelo, rica em fibras, representa uma fonte 80% superior de compostos fenólicos, quando comparada à fração da farinha, rica em amido, bem como que a intensidade do tratamento hidrotérmico industrial, necessário para a estabilização enzimática, pode reduzir

significativamente a concentração destes compostos em produtos comerciais de aveia, porém não indica necessariamente a redução de sua capacidade antioxidante *in vivo*, na mesma proporção.

Os compostos fenólicos e outros compostos polares menores já foram quantificados na aveia, no entanto os dados quantitativos são altamente variáveis e de difícil comparação, devido a diferenças em métodos de extração e análise empregadas.

4.1.4 Determinação da Atividade Antioxidante do extrato de Aveia

Na Figura 8 podem ser observados os resultados encontrados para atividade antioxidante do extrato de aveia extraído utilizando n-butano como solvente para a condição experimental de 35°C e 10bar nas concentrações analisadas de 10, 20, 40, 80, 160 e 320 µg/mL. Os valores ficaram entre 6,34% (inibição radical DPPH) para a concentração de 10 µg/mL a 20,92% (inibição radical DPPH) para a concentração de 320 µg/mL, ou seja, quanto maior o consumo de DPPH pela amostra, maior é sua atividade antioxidante.

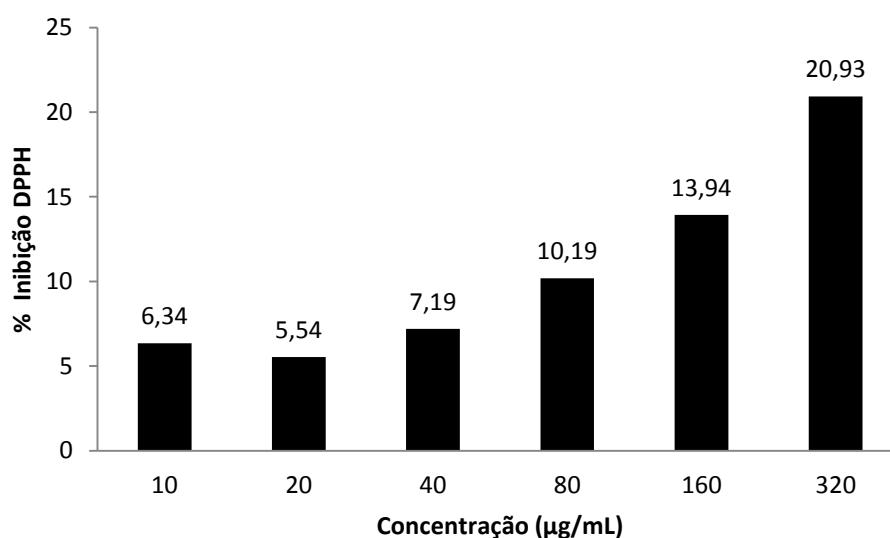


Figura 8 - Atividade antioxidante pelo método DPPH em extrato de aveia obtido utilizando n-butano como solvente na condição experimental de 35°C e 10bar.

Cai et al., (2011) avaliaram a atividade DPPH de diferentes frações do extrato de aveia com 80% de etanol aquoso. O extrato foi isolado por partição líquido-líquido para

se obter n-hexano, acetato de etilo, n-butanol e as camadas de água. O resultado obtido para a atividade antioxidante entre as quatro frações foram, para 2,5 mg/100g fração de acetato de etila que obteve o menor valor, seguido de 7,1 mg/100g para frações de n-butanol, 17,1 mg/100g para água, a 19,9 mg/100g fração de n-hexano, apresentou o maior valor. Em comparação com a fração de acetato de etila, o valor de EC_{50} (radical sequestrante de radicais livres) da fração de n-butanol foi 2,84 vezes superior. Quando a fração de água e a fração de n-hexano foram utilizadas os valores obtidos foram 7,91 vezes e 6,84 vezes superiores, respectivamente. Compostos antioxidantes foram principalmente solúveis em acetato de etila, portanto os compostos fenólicos são susceptíveis e contribuem de forma significativa para a atividade antioxidante nos extratos de aveia.

A Figura 9 apresenta os valores da atividade antioxidante (% de inibição do radical DPPH) na concentração de extrato 320 µg/mL, melhor atividade antioxidante encontrada entre as concentrações de extrato analisadas. O melhor resultado foi para a amostra 4 (45°C e 13bar) na qual se obteve 26,39% de inibição do radical DPPH, que está coerente com a quantidade de compostos fenólicos extraídos.

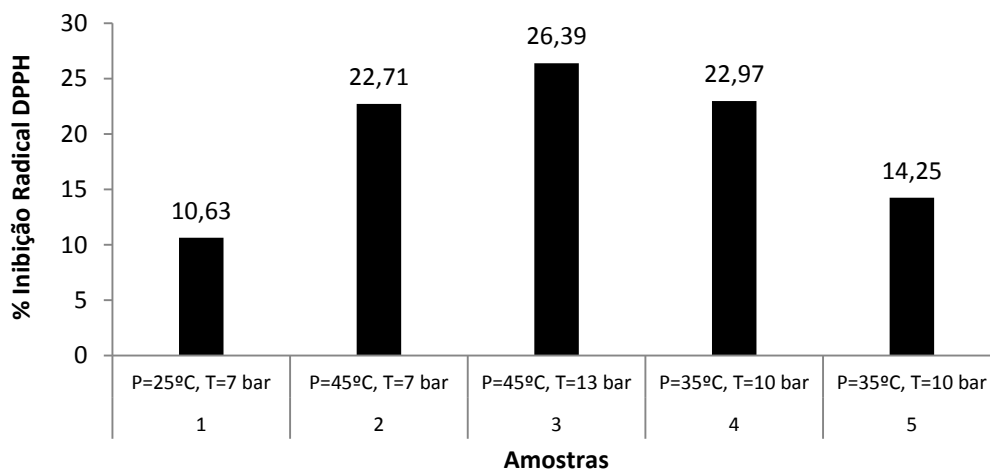


Figura 9 - Atividade antioxidante na concentração de 320 µg/mL pelo método DPPH da extração do extrato de aveia utilizando n-butano como solvente para todas as condições de trabalho testadas.

Verardo et al., (2011) avaliaram a capacidade de extração com diferentes solventes (etanol/água, metanol/água e acetona/água) e de comparação entre a hidrólise alcalina e ácida para extrair compostos polares menores de forma livre e ligada em cinco amostras de aveia diferentes. Foram encontradas diferenças significativas entre o extrato de acetona e o extrato de etanol. Para analisar a atividade antioxidante do extrato. Os

dados obtidos da amostra extraída com metanol apresentou os maiores valores TEAC (871,37 e 851,81 mmol equivalentes Trolox/100 g semente). Para investigar a influência de diferentes compostos polares encontrados nas amostras de aveia em relação a atividade antioxidante determinada pelo DPPH.

Akkol et al., (2011) investigaram a atividade da aveia *in vivo* na cura de machucados, juntamente com a sua atividade antioxidante “in vitro”. Utilizaram o n-hexano, o acetato de etila, o etanol e a água junto com o extrato da planta para avaliar a atividade antioxidante dos extratos de *Aveia sativa* L. Foram investigas em três diferentes ensaios “in vitro”, ou seja radicais DPPH, quelante de íon ferroso e o poder do férrico redutor (FRAP). Os extratos demonstraram uma baixa atividade contra o radical DPPH e diminuindo a capacidade quelante do íon férrico. Os resultados apresentaram que o extrato com acetato de etila foi o mais rico em compostos fenólicos totais ($75,79 \pm 4,02$ mg /g extrato) e flavonoides ($77,59 \pm 6,71$ mg / g extrato), em comparação com os outros. Foram encontrados vitamina E e o ácido fítico, que são os constituintes da avenantramidas mais abundantes que apresentam atividade antioxidante.

4.2 EXTRATO DE ANDIROBA

4.2.1 Rendimento da Extração

A Tabela 9 apresenta os resultados experimentais obtidos das extrações do extrato da andiroba utilizando n-butano como solvente, utilizando o mesmo planejamento utilizado para a extração do óleo de aveia. Para se obter o tempo de extração foi realizado uma cinética e o mesmo foi estimado em 45 minutos de extração. A menor quantidade de extrato extraído foi para as condições do ponto central, ou seja, temperatura de 35°C e pressão de 10bar, com uma massa de extrato de 3,93g e rendimento de 13,06%. O maior rendimento encontrado foi para a condição experimental menos drástica, temperatura de 25°C e pressão de 7bar obtendo-se 5,36g de óleo e rendimento de 17,81%.

Tabela 9 - Matriz do planejamento experimental 2² da extração do extrato de andiroba utilizando n-butano como solvente, após 45 min de extração.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa de Óleo (g/30g amostra)	Rendimento (%)
25 (-1)	7 (-1)	5,36	17,81
45 (+1)	7 (-1)	4,78	15,92
25 (-1)	13 (+1)	4,50	14,93
45 (+1)	13 (+1)	4,96	16,51
35 (0)	10 (0)	3,93	13,06
35 (0)	10 (0)	4,08	13,53
35 (0)	10 (0)	4,57	15,22

A análise estatística dos dados experimentais permitiu a validação do modelo empírico para a extração do extrato de andiroba utilizando n-butano como solvente. A Figura 10 apresenta o Diagrama de Pareto com os efeitos estimados das variáveis independentes avaliadas que demonstra que foi possível obter efeito positivo para a relação temperatura e pressão. O melhor rendimento obtido foi para as condições testada com a menor temperatura e pressão.

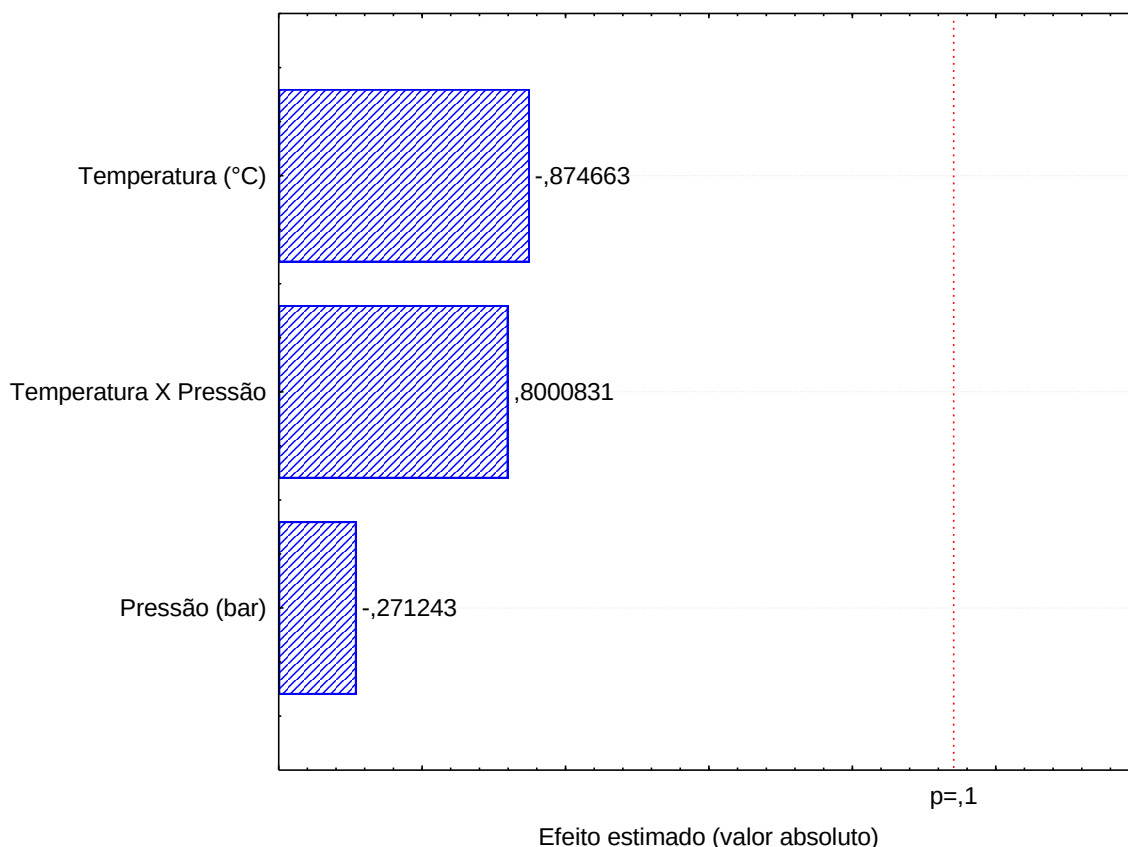


Figura 10 Diagrama de Pareto para extração do extrato de andiroba utilizando n-butano como solvente pressurizado em 45 min de extração.

Mendonça e Ferraz (2007) avaliaram o processo de extração tradicional utilizada na Amazônia para o óleo da semente de andiroba. O processo tradicional é complexo, demora cerca de dois meses e pode ser dividido em três etapas: 1ª a coleta, seleção das sementes e um primeiro armazenamento (3 a 15 dias); 2ª o preparo da massa pelo cozimento das sementes em água (1 a 3 horas), um segundo período de armazenamento (até 20 dias) e finalizada pela retirada da casca e o amassamento das amêndoas; 3ª a extração do óleo (até 30 dias), pelo gotejamento colocando a massa sobre uma superfície inclinada.

Ao comparar o método de extração utilizada por Mendonça e Ferraz (2007) com o método utilizado nesta pesquisa, onde utilizou-se n-butano pressurizado como solvente, pode-se afirmar que o uso de n-butano como solvente é mais viável em relação ao tempo de extração.

Costa-Silva et al., (2008) avaliaram a toxicidade do óleo da semente de andiroba (*Carapa guianensis*) em ratos Wistar. Para a obtenção do óleo foi adicionada 2kg de semente seca e triturada em solvente n-hexano, deixando-se em repouso durante

60 minutos e, em seguida, foi filtrado sob vácuo. O solvente foi reabastecido até que a amostra estivesse praticamente sem óleo e em seguida, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O rendimento do extrato foi de 34% (m/v). O óleo foi armazenado a -20°C até à sua utilização. Ao comparar este estudo com a pesquisa realizada, a diferença obtida por Costa-Silva et al., (2008), o solvente não pode ser o motivo pois o n-hexano é semelhante ao n-butano devido a sua apolaridade, e o rendimento obtido foi de 2 vezes superior ao encontrado neste trabalho (17,81%), isso se deve ao tempo e o número de extrações serem maiores.

Franklin et al., (2009) investigaram e compararam o método tradicional (igual ao método usado por Mendonça e Ferraz (2007), de extração do óleo de andiroba com o método por prensagem mecânica descontínua. As sementes foram prensadas e a média do rendimento em percentual do óleo obtido foi de 50,43%, em que a andirobeira AN 105 teve melhor rendimento (59,09%) e a AN 96 com o menor (33,53%), enquanto que, no processo de extração tradicional, além de ser demorado, a cada 1kg de semente extrai-se somente 10% óleo.

Ferreira et al., (2005) realizaram um estudo físico-químico e a determinação do rendimento do óleo extraído da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.). Foram realizadas a extração do óleo através de uma prensa hidráulica de bancada a frio e determinações físico-químicas como índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, índice de saponificação, índice de refração e densidade. O rendimento médio de óleo obtido por prensagem a frio foi de 30,2%.

4.2.2 Composição Química do Extrato de Andiroba

A Tabela 10 apresenta a probabilidade de composto obtido através do cromatograma (Anexo1) do extrato de óleo de andiroba. Podemos observar que foi detectado a presença de ácido palmítico e ácido oleico no óleo de andiroba. O óleo da andiroba é uma fonte rica de ácidos graxos essenciais, como o oleico, palmítico, mirístico e ácidos de linoleico, além de conter componentes não graxos como triterpenos, taninos e alcaloides (IHA et al., 2014). O pico 1 apresenta menor tempo de retenção e a maior probabilidade de composto de ácido graxo, onde foi obtido o composto de ácido palmítico (C16:0) com teor de 95% e um tempo de retenção de 39 minutos. No pico 2 apresenta o

ácido oleico (C18:1) com uma probabilidade de 93% e um tempo de retenção de 43 minutos.

Tabela 10 – Probabilidade de compostos identificados através do cromatograma de massas da amostra de óleo de andiroba.

Pico	Tempo de retenção (minutos)	Probabilidade de composto (%)	Composto
1	39	95	Ácido palmítico
2	43	94	Ácido oleico

Bataglion et al., (2014) realizaram uma caracterização de óleos da Amazônia através do GC-MS, LC-MS e EASI –MS. Os óleos foram extraídos das plantas como coco, andiroba e mamona. Na técnica de GC-MS os componentes que apresentaram maior abundância foram ácido palmítico e oleico, mas na andiroba os componentes em maior proporção foram ácido palmítico, o ácido oleico, o ácido linoleico e o óleo de andiroba provou ter uma ótima atividade antimicrobiana.

Silva (2005) pesquisou a transesterificação do óleo de andiroba com etanol via catálise básica, comparando-a com a transesterificação dos óleos de soja e de milho. Tal autor observou que o óleo de andiroba obteve 63% de ácido graxo insaturado, valor este inferior dos outros óleos analisados, onde foi encontrado 25,76% de ácido palmítico, 51,81%, de ácido oleico, 9,08% de ácido esteárico e 8,3% de ácido linoleico. A conclusão que este autor chegou é que a menor insaturação apresenta a vantagem de possuir uma maior estabilidade oxidativa, diminuindo a tendência para a formação de gomas que provocariam entupimentos em mangueiras, injetores, maquinarias e pequenas tubulações.

4.2.3 Determinação de Compostos Fenólicos Totais

A Figura 11 apresenta os dados do conteúdo dos compostos fenólicos do extrato de andiroba que foi expresso em miligramas de equivalentes de ácido gálico por 100 gramas de extrato seco (mg EAG/100g extrato seco). Das sete amostras de óleo de andiroba analisadas todas apresentaram compostos fenólicos, com valores entre 11,15 a

35,67 (mg EAG/100g de amostra seca). Pode-se observar que o solvente utilizado foi capaz de extrair compostos fenólicos em maior ou menor proporção, dependendo da condição operacional e a maior proporção encontrada (35,67 mg EAG/100g de amostra seca) foi obtida nas condições de extração de 25°C e 13bar.

A presença de compostos fenólicos no óleo de andiroba caracteriza um potencial antioxidante, pois estes compostos são incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, prevenindo a auto oxidação. O mecanismo de ação dos antioxidantes, presentes em extratos de plantas, possui um papel importante na redução da oxidação lipídica em tecidos (vegetal e animal), e quando incorporados na alimentação não conservam apenas a qualidade do alimento, mas também reduzem o risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer (DEL RÉ e JORGE, 2012).

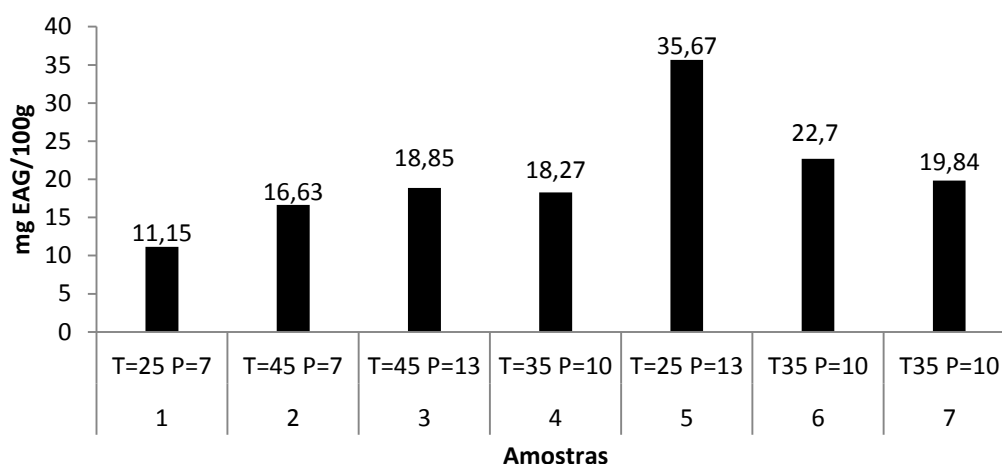


Figura 11- Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais do óleo de andiroba – (mg EAG/100g de amostra seca).

Até o momento não foram encontradas informações que possam ser referenciadas na literatura sobre o conteúdo fenólico da andiroba. Os únicos dados referentes ao extrato de andiroba é sobre o tratamento de várias doenças, como um repelente de insetos e também a determinação físico-química (BATAGLION et al., 2014; SILVA, 2005; IHA et al., 2014; PINTO, 2007).

4.2.4 Determinação da Atividade Antioxidante do extrato de Andiroba

A Figura 12 apresenta os dados da atividade antioxidante do extrato de andiroba na concentração de 320 µg/mL analisado pelo método de DPPH. As amostras 2 e 3 foram as que apresentaram melhor percentual de inibição, com o percentual de 22,17% e 17,44%, respectivamente.

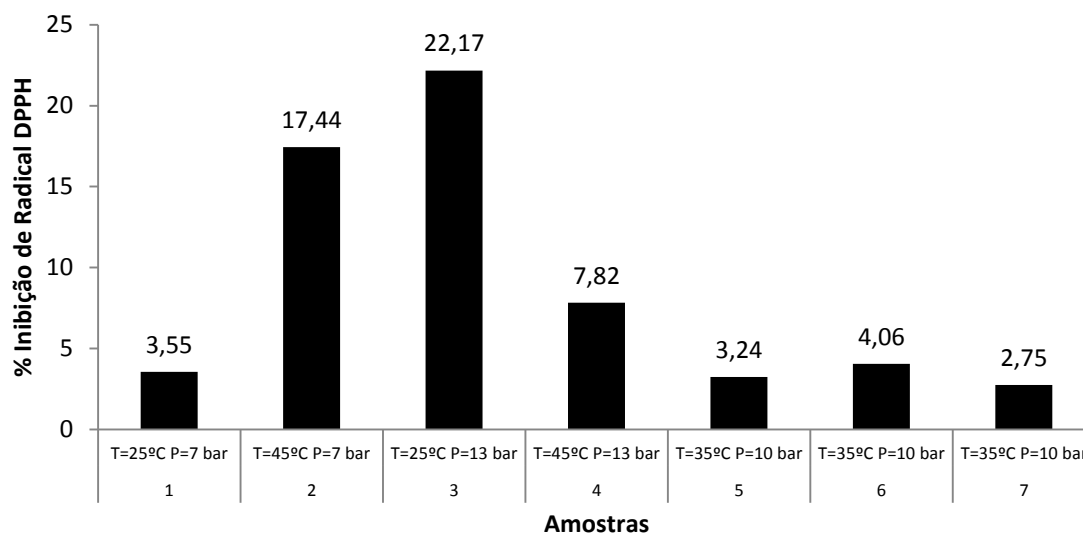


Figura 12 - Atividade antioxidante na concentração de 320µg/mL pelo método DPPH do extrato do óleo de andiroba.

A atividade antioxidante *in vitro* do óleo de andiroba não foi avaliada em estudos anteriores, nem a partir de outras técnicas de extração. A atividade antioxidante quando superior a 50% é considerada como valores expressivos, e apesar da baixa atividade antioxidante do óleo de andiroba, em comparação com o extrato de outras plantas da região Amazônica, pode-se verificar que esta é comparável, em relação à espécie *Piper* conhecida como pimenta longa, que apresentou entre 13% e 26% de potencial antioxidante (SILVA et al., 2014) e ao extrato etanólico de *S. striata* (amêndoa chicha) que apresentou 21% de atividade antioxidante (COSTA et al., 2010).

4.3 EXTRATO DE LICHIA

4.3.1 Rendimento da Extração

Em relação ao planejamento experimental houve a necessidade de fazer modificações em relação as condições como temperatura e pressão para a realização da extração desta semente, pois com as condições experimentais do planejamento usado para a extração da aveia e da andiroba não foi possível se fazer a extração do óleo da lichia. Na Tabela 11 apresenta os resultados das extrações das sementes de lichia utilizando n-butano como solvente. Foi necessário um aumento da temperatura em duas vezes e até oito vezes a pressão para conseguir se extrair o extrato, a quantidade de extrato extraída do óleo de lichia, foi de 0,10g de extrato o que corresponde a 0,35%. Em estudo realizado pela EMBRAPA (2009), que a cada 100g de polpa de fruta de lichia contem 0,8 g de óleo.

Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental 22 para extração de extrato de Lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado, após 90 minutos de extração.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa de Óleo (g/30g amostra)	Rendimento (%)
50 (-1)	50(-1)	0,08	0,27
50 (-1)	100 (+1)	0,07	0,24
70 (+1)	100 (+1)	0,09	0,29
60 (0)	75 (0)	0,10	0,35
60 (0)	75 (0)	0,09	0,29
60 (0)	75 (0)	0,10	0,34

A análise estatística dos dados experimentais permitiu a validação do modelo empírico para a extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente. A Figura 13 apresenta o digrama de Pareto com os efeitos estimados das variáveis independentes avaliadas que demonstra que foi possível obter efeito positivo sendo a condição testada a temperatura. Os melhores rendimentos obtidos foram para as condições no ponto central.

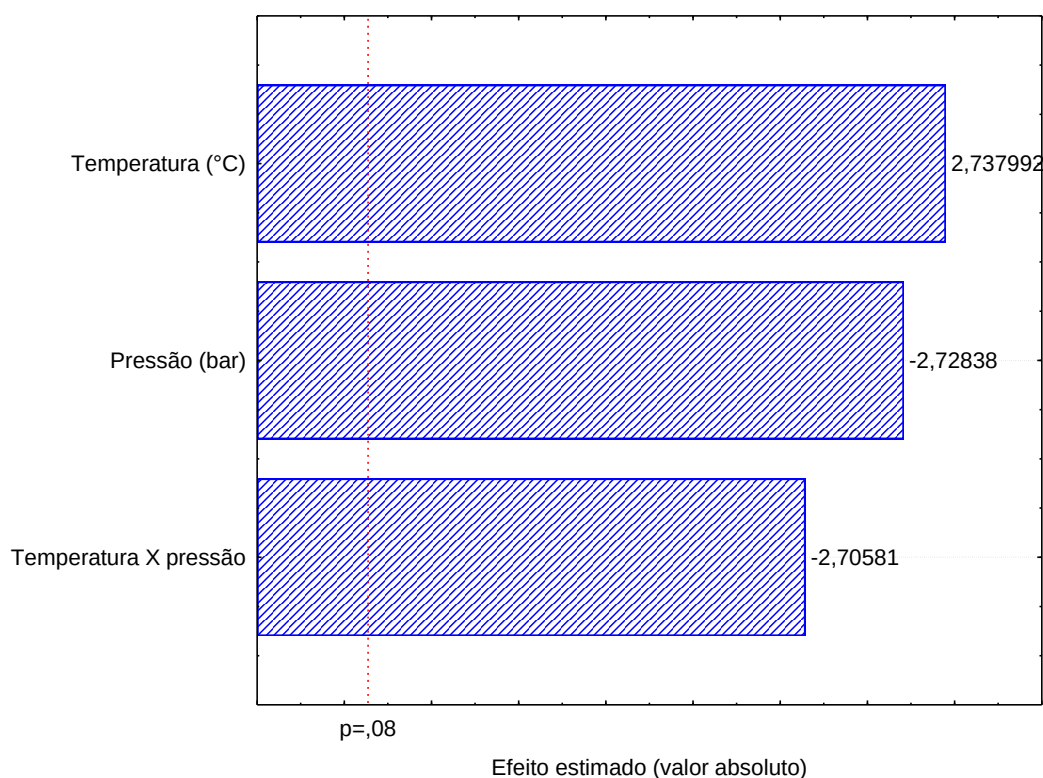


Figura 13 Diagrama de Pareto para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.

A interação entre as duas variáveis também apresentou um efeito negativo, o que aumenta a complexidade da análise de ambos os efeitos, ou seja, se uma variável tem seu nível diminuído, enquanto a outra é aumentada e o rendimento também podem diminuir.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 12 foi empregada para a validação dos modelos matemáticos codificados usados para extração do extrato de lichia. O valor de F indica a significância de cada fator do modelo. O modelo proposto foi validado por meio da análise de variância (ANOVA), apresentando coeficiente de correlação (R) superiores a 0,89 e valor de F calculado maior do que o F tabelado, com 92 % de confiança.

Tabela 12 Análise de variância para avaliação da significância estatística para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	52,47910	3	17,49303	7,420681
Resíduos	7,07201	3	2,357335	
Total	59,55110	6		

$F_{\text{tab}} 8,8,92\% = 6,45$

A Figura 14 e 15 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno geradas a partir do modelo validado para a extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração. O efeito de interação entre as duas variáveis independentes temperatura e pressão avaliadas foi significativo.

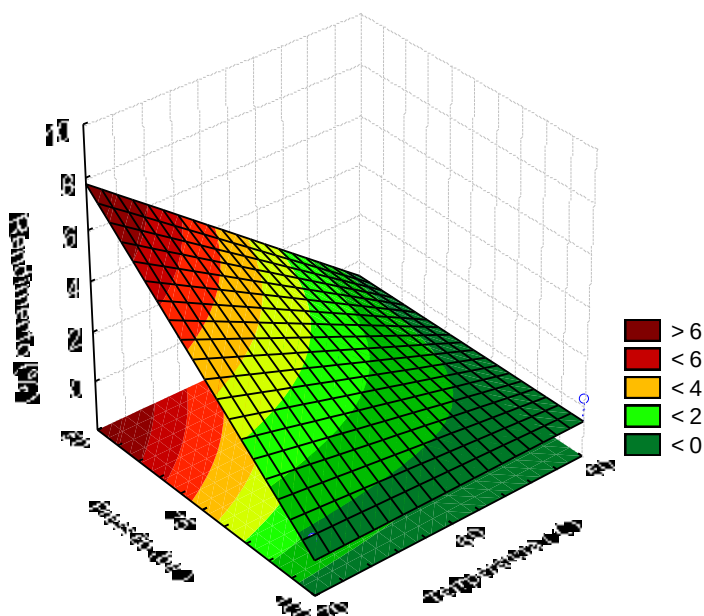


Figura 14 Superfícies de resposta para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.

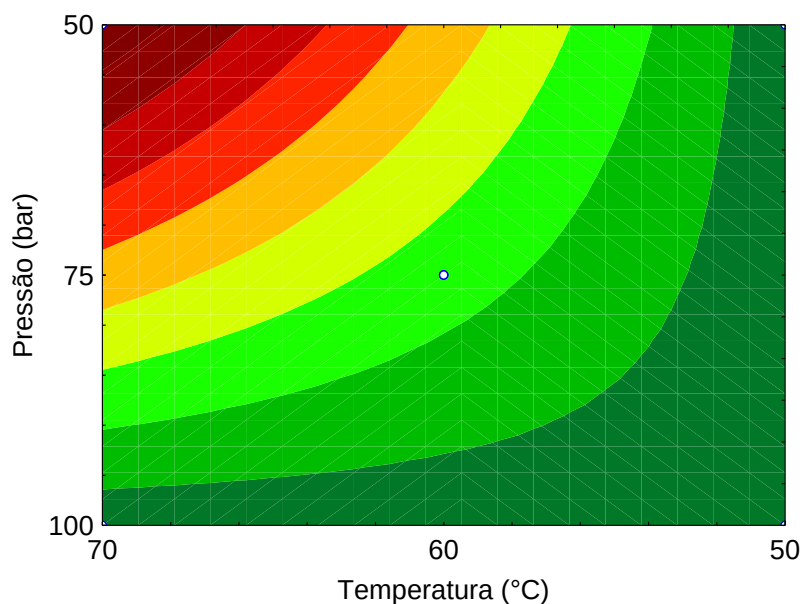


Figura 15 Curvas de contorno para extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente pressurizado em 90 min de extração.

Segundo Xu et al., (2011) as sementes de lichia podem conter cerca de 8% de óleo, o que é composto principalmente por ácido dihidrosterculico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico e ácido esteárico. Os conteúdos de ácidos graxos insaturados correspondente a mais de 40%, indicando o seu potencial como um óleo comestível.

Queiroz (2012) determinou a composição centesimal e alguns parâmetros químicos e físico-químicos das frações casca, polpa e semente “in natura” e da casca e da semente da lichia submetidas a secagem a 45°C. Como resultados obtiveram baixos teores de lipídio, cujo o percentual na polpa fresca é inferior a 1%, com 0,67 g/100g, já para a matéria seca apresentou teores mais elevados, principalmente na casca com 6,97 g/100g e na semente com 2,77 g/100g.

4.3.2 Composição Química do Extrato de Lichia

A Tabela 13 apresentam os dados obtidos através do cromatograma (Anexo 1) do extrato de lichia obtido por extração com n-butano, apresentando quatro picos. O pico 1 apresenta menor tempo de retenção e a maior porcentagem de probabilidade de ácido graxo, onde foi obtido o composto de α -ácido ftálico com a probabilidade de 83% e um

tempo de retenção de 35 minutos. O pico 2 apresenta o ácido palmítico com uma probabilidade de 93% e um tempo de retenção de 40 minutos, e no pico 3 apresenta ácido oleico com 91% e um tempo de retenção de 43 minutos.

Stuart e Buirt (2004) relataram a determinação de ácidos graxos ciclopropil, através da análise do extrato de lichia por GC-MS. Tais autores detectaram a presença de hidro metil stereulate (39%), ácido margárico (4%), palmitato de metilo (11%), estearato de metilo (4%), metil oleato (25%) e linoelato de metila (17%).

Tabela 13 - Teor dos componentes identificados através do cromatograma de massa da amostra de óleo de lichia.

Pico	Tempo de retenção (minutos)	Probabilidade de composto (%)	Composto
1	35	83	ácido beceno-1,2-dicarboxílico
2	40	93	ácido palmítico, ácido hexadecanoico
3	43	91	ácido oleico

4.3.3 Determinação de Compostos Fenólicos Totais

Na Figura 16 são apresentados dados do conteúdo de compostos fenólicos do extrato de lichia para quatro tratamentos diferentes. Das amostras analisadas pode-se observar que todas apresentam o teor de composto fenólico, com valores que ficaram entre 126,96 e 93,32 (mg EAG/100g). Os melhores resultados foram para o tratamento com a temperatura de 50°C e pressão de 100bar com 126,4 (mg EAG/100g).

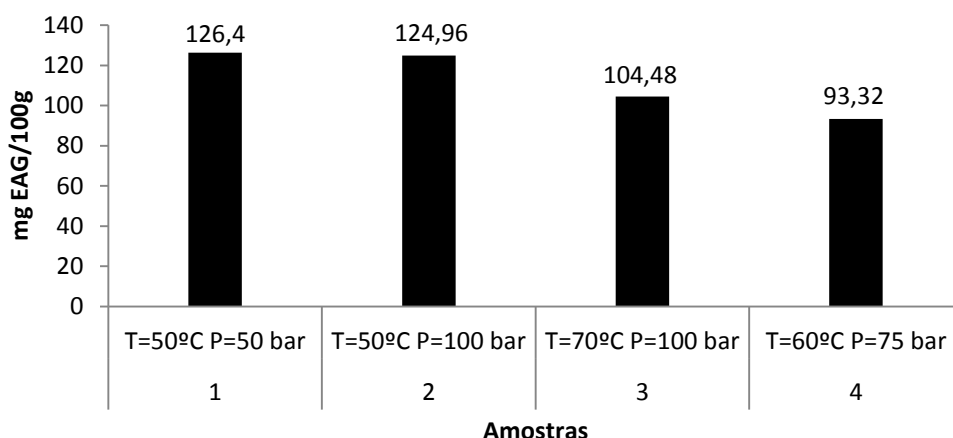


Figura 16 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais – (mg EAG/100g de amostra seca).

Dessa forma, o aumento no teor total de compostos fenólicos encontrado nas frações de lichia submetidas ao tratamento com o calor sugere que o aquecimento promove a liberação de água e consequentemente os compostos fenólicos ligados, possivelmente, os polissacarídeos da parede celular e que não foram extraídos, quantificados nas frações de lichia.

Queiroz (2012) avaliou as frações de casca, polpa e semente *in natura* e a casca e a semente submetidas à secagem a 45°C de lichia da variedade cv. Bengal que foram analisadas quanto à sua massa. Nas frações *in natura*, a semente apresentou o menor teor de compostos fenólicos (11,45 mg/100g de matéria seca), não sendo encontradas diferenças significativas entre o teor de compostos fenólicos da casca e da polpa *in natura* (22,04 e 21,20 mg/100g de matéria seca, respectivamente). As frações submetidas à secagem a 45°C apresentaram teores de fenólicos significativamente superiores em relação às frações *in natura*. O teor total de compostos fenólicos aumentou de 22,04 mg/100g na casca *in natura* para 71,71 mg/100g na casca seca e de 11,45 mg/100g na semente *in natura* para 34,72 mg/100g na semente seca a 45°C.

Motta (2009) avaliou frutos frescos, congelados e desidratados osmoticamente em função da composição centesimal, teores de minerais e vitamina C, conteúdo total de polifenóis (equivalentes de ácido gálico), atividade antioxidante (DPPH) e análise microscópica óptica. O conteúdo total de polifenóis (mg ácido gálico/g amostra $\pm$ DP) encontrado na fruta fresca ($2,76 \pm 0,38$) foi superior àqueles das amostras congeladas ($2,46 \pm 0,36$) e desidratadas ($2,09 \pm 0,37$). Os resultados apontam para uma maior

eficiência do método de congelamento quando comparado à desidratação, que possivelmente afeta a concentração total de polifenóis com a desestruturação celular após o processamento térmico.

4.3.4 Determinação da Atividade Antioxidante do extrato Lichia

A Tabela 14 apresenta as porcentagens de atividade antioxidante frente ao radical DPPH do extrato de lichia, nos diferentes tratamentos de extração analisados. Quando se aumenta a concentração de extrato, aumenta-se a atividade antioxidante, apresentando o maior valor de atividade de 78,36% para a concentração de 320 µg/mL, que apresentou 78,36% para a condição de 50°C e 100bar. Para a condição de 50°C e 50bar os valores obtidos da atividade antioxidante foi de 28,11% a 63,71% para as concentrações de 10 a 320 µg/mL, respectivamente, que quando comparado com as outras condições analisadas os melhores resultados obtidos foi para esta condição sendo a menos drástica. Para a segunda amostra com as condições de 60°C e 75bar os valores da atividade antioxidante variaram de 9,72 % a 65,28% para as concentrações de 10 a 320 µg/mL, respectivamente.

Tabela 14- Porcentagens de atividade antioxidante do extrato de Lichia, frente ao radical DPPH.

	50°C/100bar	70°C/100bar	60°C/75 bar	50°C/50 bar
Concentração (µg/mL)	Atividade Antioxidante (%)			
10	3,15	6,05	9,72	30,12
20	7,71	7,77	15,53	28,11
40	16,00	9,77	15,47	40,5
80	24,05	13,21	28,9	43,51
160	44,94	18,14	36,67	54,36
320	78,36	24,37	65,28	63,71

Zhao et al., (2006) extraíram e purificaram os principais flavonoides do pericarpo da fruta de lichia, utilizando-se de 85% etanol, 15% de HCl, n-hexano, acetato de etila e butanol em HPLC de fase reversa, sendo determinado o peso molecular e a estrutura química por meio de análises de MS e RMN. A atividade antioxidante dos principais

flavonoides também foram avaliados. Foram identificados três componentes como proantocianidinas B4, proantocianidinas B2 e epicatequina. A fração acetato de etila, proantocianidinas B4, proantocianidinas B2 e epicatequina demonstrou uma boa capacidade antioxidante. A proantocianidina B2 tem atividades mais elevadas para eliminar os radicais hidrogênio e ânions de superóxido do que a proantocianidina B4, enquanto epicatequina obteve maior atividade sequestradora de DPPH.

Jiang et al., (2013) isolaram e identificaram compostos bioativos do pericarpo da lichia e avaliaram as suas propriedades e atividades antioxidantes. As atividades antioxidantes dos oito compostos foram determinadas por um ensaio de eliminação de radicais DPPH e os resultados mostraram que o ácido 2 - (2-hidroxi-5-(metoxycarbonil) fenoxi) benzoico, kaempferol, isolariciresinol, hidroxitolueno-butilado e 3,4-di-hidroxi-benzoato de metila exibiram boas atividades antioxidantes. Uma descoberta importante foi que butil-hidroxitolueno foi detectado como um antioxidante natural, que era considerado como um antioxidante sintético. Além disso, o novo composto não exibiu efeitos inibitórios contra a atividade de tirosinase e a glicosidase.

Portanto, pode-se dizer que as amostras estudadas inibiram a atividade dos radicais DPPH de uma maneira dependente da dose, algumas com menor porcentagem e outras com maior porcentagem de inibição, corroborando com a teoria de que os compostos fenólicos contribuem diretamente para as atividades antioxidantes. Até o momento não foi encontrado na literatura dados que possam ser comparados com os dados de atividade antioxidantes e compostos fenólicos obtidos da extração do extrato de lichia utilizando n-butano como solvente.

5 CONCLUSÃO

Pelo método utilizado de extração dos extratos de aveia, andiroba e lichia utilizando n-butano pressurizado como solvente foi possível obter óleo, através do desenvolvimento de uma técnica alternativa para a obtenção de produtos com características específicas e de alta qualidade.

Nos testes de extração do extrato de aveia, andiroba e lichia utilizando n-butano pressurizado como solvente, o resultando do rendimento obtido para o extrato de aveia na ordem de 4%, para o extrato de andiroba foi obtido um rendimento na ordem de 18% de óleo e para o extrato de lichia um rendimento de 0,35%. Através desses dados observa-se que o processo tornasse vantajoso quando comparado com métodos mais tradicionais, como pode ser observado pelo rendimento obtido no extrato de andiroba, um rendimento superior em curto período de tempo, e isso ocorre devido a polaridade do solvente. Já quando comparado ao extrato de aveia o rendimento obtido foi inferior aos obtidos com outros métodos tradicionais isso se deve também ao uso do solvente, estudos demonstraram ser mais eficiente quando utilizam solventes polares.

Em relação as análise para a composição química (GC-MS) do extrato de aveia revelou ácido palmítico em média de 20% e ácido oleico em média 74% em sua composição, para o extrato de andiroba foram obtidas boas porcentagem de compostos graxos como ácido palmítico 95% e ácido oleico com 93%, para o extrato de lichia relevou ácido palmítico com 93%, ácido oleico com 91%.

Para o teste de compostos fenólicos foi possível obter teor do composto em todos os extratos, para o extrato de aveia a maior proporção deste teor foi de 53,7 (mgEAG/100g) na condição de 45° C e 13 bar, para o extrato de andiroba a proporção de teor foi de 35,67 (mg EAG/100g) na condição de 25° C e 13 bar, e para o extrato de lichia o teor foi de 126,4 (mg EAG/100g) na condição de 50° C e 50 bar.

Em termos de atividade antioxidante foi observado um percentual de inibição do radical DPPH para o extrato de aveia o percentual de inibição foi de 29%, para o extrato de andiroba foi de 22% e para o extrato de lichia o percentual foi de 78%.

A extração com n-butano demonstrou ser uma alternativa promissora aos métodos de extração convencionais, que compreende condições de operação suaves e, em certa medida, solvente ecológico deixando nenhum resíduo no produto final.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de extração utilizando outras matrizes oleaginosas nas condições experimentais investigadas e incluindo outras;
- Realizar ensaios de extração com vazões de n-butano de 1 e 2 mL/min, a fim de otimizar o método de extração utilizado;
- Realizar a modelagem termodinâmica dos resultados dos extratos obtidos;
- Aprofundar a caracterização físico-química/biológica dos extratos;
- Realizar os ensaios de extração das matrizes investigadas acoplado ao ultrassom para comparação e aprimoramento dos processos;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A; ANJUM, F. M.; ZAHOOR,T.; NAWAZ, H.; , AHMED, Z. **Extraction and characterization of β -D-glucan from oat for industrial utilization.** International Journal of Biological Macromolecules. V. 46, p. 304–309. 2010.

ALI, B.H.; BLUNDEN, G.; TANIRA, M.O.; NEMMAR, A. **Review Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): A review of recent research.** Food and Chemical Toxicology. v. 46, 409–420. 2008.

AMAZON IOL INDUSTRY.
<http://www.amazonoil.com.br/produtos/oleos/andiroba.htm>. Acessado em 09/07/2013.

ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. 2005.

AKKOL, E. K.; SÜNTAR, I.; ORHAN, I. E.; KELES, H.; KAN, A.; ÇOKSARI, G. Assessment of dermal wound healing and in vitro antioxidant properties of *Avena sativa* L. Journal of Cereal Science. v 53, p. 285-290. 2011.

ARO, H.; JÄRVENPÄÄ, E.; MÄKINEN, J.; LAURAEUS, M.; HUOPALAHTI, R.; HIETANIEMI, V. **The utilization of oat polar lipids produced by supercritical fluid Technologies in the encapsulation of probiotics.** Food Science and Technology . v.53, p. 540-546. 2013.

ARO, H.; JÄRVENPÄÄ, E.; KONKO, K.; HUOPALAHTI, R.; HIETANIEMI, V. **The characterisation of oat lipids produced by supercritical fluid Technologies.** Journal of Cereal Science. v. 45, p. 116–119. 2007.

BADALYAN, A. G.; WILKINSON, G. T.; CHUN, B.S. **Extraction of Australian ginger root with carbon dioxide and ethanol entrainer.** Journal of Supercritical Fluids v.13, p.319–324. 1998.

BALDISSERA, M. D.; SILVA, A. S.; OLIVEIRA, C. B.; ZIMMERMANN, C. E.P.; VAUCHER, R.A.; SANTOS,R.C.V.; RECH, V. C.; TONIN, A. A.; GIONGO, J. L.; MATTOS, C.B.; KOESTER, L.; Santurio, J. M.; Monteiro, S.G. **Trypanocidal activity of the essential oils in their conventional and nanoemulsion forms: In vitro tests.** Experimental Parasitology. 2013.

BATAGLION, G.; SILVA, F; SANTOS, J.; SANTOS, F.; BARCIA, M.; LOURENÇO, C.; SALVADOR, M.; GODOY, H.; EBERLIN, M.; KOOLEN, H. **Comprehensive characterization of lipids from Amazonian vegetable oils by mass spectrometry techniques.** Food Research International v. 64, p. 472–481. 2014.

- BLIGH, E.G.; Dyer, W.J.; CAN. J. Biochem. Physiol., v. 37, p. 911. 1959.
- BIEL, W.; BOBKO, K.; MACIOROWSKI, R. **Chemical composition and nutritive value of husked and naked oats grain**. Journal of Cereal Science.v. 49, p 413–418. 2009.
- BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER M. E, BERSET C. **Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity**. Lebensm-Wiss u-Technol v.28, p. 25-30. 1995.
- BRUM, A. A.S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D´ARCE, M. A. B. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal**. Química Nova, v. 32, No. 4, p. 849-854. 2009.
- CAI, S.; HUANG, C.; JI, B.; ZHOU, F.; WISE, M. L.; ZHANG, D.; YANG, P. **In vitro antioxidant activity and inhibitory effect, on oleic acid-induced hepatic steatosis, of fractions and subfractions from oat (*Avena sativa* L.) ethanol extract** Food Chemistry. v. 124, p. 900–905. 2011.
- CARVALHO, C. O.; SCUDELLER, V.V.; SARGENTINI, É. J.; FERNANDES, O. C. C.; BOLSON, M. A. **Características físicas, químicas e rendimento do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f. – Arecaceae)**. Capítulo 7 Diversidade Biológica.BioTupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central - Vol. 03. Manaus. 2011.
- CARVALHO, R. N. Jr. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). UNICAMP. Campinas – SP. 2004.
- CAVALLARI, L. L. **Florescimento e frutificação em lichieiras**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Jaboticabal - SP, 2009.
- COSTA-SILVA, J.H.; LIMA, C.R.; SILVA, E.J.R.; ARAÚJO, A.V.; FRAGA, M.C.C.A.; RIBEIRO E RIBEIRO A.; ARRUDA, A.C.; LAFAYETTE, S.S.L.; Wanderley, A.G. **Acute and subacute toxicity of the *Carapa guianensis* Aublet (*Meliaceae*) seed oil**. Journal of Ethnopharmacology. v. 116, p. 495–500. 2008.
- COSTA, D.A.; CHAVES, M.H.; SILCA, W.C.S.; COSTI, C.L.S. **Chemical constituents, total phenolics and antioxidant activity of *Sterculia striata* St. Hil. et Naudin**. Acta Amazonica, v. 40, p. 207-212, 2010.
- EMBRAPA. **Lichia**. Rede Regional da Agroecologia, Setembro, 2009.
- FAGERLUND, A.; SUNNERHEIM, K.; DIMBERG, L. H. **Radical-scavenging and antioxidant activity of avenanthramides**. Food Chemistry v.113, p. 550–556. 2009.
- FERRAZ, I. D. K.; CAMARGO, J.L.C.; SAMPAIO, P. T. B. **Sementes e plântulas de andiroba (*carapa guianensis* aubl. e *carapa procera* d. c.): aspectos botânicos, ecológicos e tecnológicos**. ACTA Amazônica. V. 32, p. 647 -661. 2002.

FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V. G.; SILVEIRA, C. S. **Estudo físico-químico do óleo fixo extraído da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.)**. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel Realização: Universidade Federal de Lavras e Prefeitura Municipal de Varginha. (2005) http://oleo.ufla.br/anais_02/index.html, Acessado em 01/08/2013.

FOLCH, J.; Lees, M.; Stanley, G. H. S.; *J. Biol. Chem.*, v. 226, p. 497. 1957.

FRANKLIN, K. D. M.; BEZERRA, R. M.; ALMEIDA, M. D. C. **Comparação dos métodos de extração tradicional e por prensagem mecânica do óleo de andiroba da APA do Igarapé da Fazendinha**. Estudante do Curso de Licenciatura em Química da Universidade do Estado do Amapá, 2009.

GALVÃO, E. L. **Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J.com CO₂ pressurizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2004.

GUTKOSKI, L.; PEDÓ, I. **Aveia – Composição química, valor nutricional e processamento**. Livraria Varela. São Paulo. 2000.

HARA, A.; RADIN, N. S.; *Anal. Biochem.*, v.90, p.420. 1978.

IHA, O.K., ALVES, F.C.S.C; SUAREZ, P.A.Z.; SILVA, C.R.P.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, M.R. **Potential application of *Terminalia catappa* L. and *Carapa guianensis* oils for biofuel production: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, their methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons)**. *Industrial Crops and Products*, v. 54, p. 95-98, 2014.

JIANG, G.; LIN, S.; WENB, L.; JIANG, Y.; ZHAO, M.; CHEN, F.; PRASAD, K. N.; DUAN, X.; YANG, B. **Identification of a novel phenolic compound in litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) pericarp and bioactivity evaluation**. *Food Chemistry*. v. 136, p. 563–568. 2013.

KAIMAINEN, M.; AHVENAINEN, S.; KAARISTE, M.; JARVENPAA, E.; KAASALAINEN, M.; SALOMAKI, M.; SALONEN, J.; HUOPALAHTI, R. **Polar lipid fraction from oat (*Avena sativa*): characterization and use as an o/w emulsifier**. *Eur Food Res Technol*. v. 235, p. 507–515. 2012.

KIRAN, E.; SARAFL, V. P. **Polymerization of S tyrene in Supercritical n-Butane**. *The Journal of Supercritical Fluids*. v.3, p. 198-204. 1990.

KLAJN, V. M. **Efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial sobre parâmetros de composição química, estabilidade conservativa e atividade antioxidante em aveia**. Tese (Doutor em Ciências). Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas. Pelotas. RS. 2011.

LIU, S.C.; Lin, J.T.; WANG, C.K.; CHEN, H.Y.; YANG, D.J. **Antioxidant properties of various solvent extracts from lychee (*Litchi chinensis* Sonn) flowers**. *Food Chemistry*, v. 114, p. 577–581. 2009.

LUIZ, V. **Estudo dos parâmetros ecofisiológicos para avaliação da qualidade de sementes de aveia branca (*Avena sativa* L.) produzidas na região sul do Brasil.** Dissertação (Mestrado em groecossistemas) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1999.

MARTÍNEZ, J. **Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos.** Tese (Doutorado em Engenheiro de Alimentos) UNICAMP. Campinas. SP. 2005.

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. **Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil.** ACTA - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. v. 37, p. 353 – 364. 2007.

MESOMO, M.C.; SCHEER, A. P.; PEREZ, E.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. **Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: Kinetics and antioxidant activity evaluation.** Journal of Supercritical Fluids. v. 71, p. 102– 109. 2012.

MIRANDA, R. N. C. J; DOLABELA, M. F.; SILVA, M. N.; PÓVOA, M. M.; MAIA, J. G. S. **Antiplasmodial activity of the andiroba (*Carapa guianensis* Aubl., Meliaceae) oil and its limonoid – rich fraction.** Journal of Ethnopharmacology. v. 142, p. 679–683. 2012.

MOHAMED, A.; BIRESAW, G.; XU, J.; HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; RAYAS-DUARTE, P. **Oats protein isolate: Thermal, rheological, surface and functional properties.** Food Research International. v. 42, p. 107–114. 2009.

MONTEIRO, F. **Diferentes proporções de fibra insolúvel e solúvel de grãos de aveia sobre a resposta biológica de ratos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria, RS. 2005.

MONTEIRO, O.S. **Caracterização do óleo essencial da Pimenta dioica Lindl e sua aplicação como atrativos de abelhas euglossina.** Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2008

MOTTA, E. L. **Avaliação da composição nutricional e atividade antioxidante de *Litchi chinensis* Sonn. (“Lichia”) cultivada no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

MORAIS, L. R. B.; GUTJAHR, E. **Química de oleaginosas.** Valorização da biodiversidade amazônica. Cartilha do óleo. 2009.

MOTTA, E. L. **Avaliação da composição nutricional e atividade antioxidante de *Litchi chinensis* Sonn. (“Lichia”) cultivada no Brasil.** Dissertação (Mestre em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

NOVELLO, Z.; **Separação de óleo de soja de n-butano e de gás liquefeito de petróleo (GLP) pressurizados utilizando processo de separação com membranas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim. 2011.

PAOLUCCI-JEANJEAN, D., RIOS, G.M., SARRADE S. Membrane Technologies and Supercritical Fluids: Recent Advances. in: PABBY, A. K.; RIZVI, S. S.H.; SASTRE, A. M.. **Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications.** CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.

PETERSON, D. M.; HAHN, M. J.; EMMONS, C.L. **Oat avenanthramides exhibit antioxidant activities in vitro.** Food Chemistry. v. 79, p. 473–478. 2002.

PETERSON, D. M. **Oat Antioxidants.** Journal of Cereal Science. v. 33, p. 115–129. 2001.

PHUNCHAISRI, C.; APICHARTSRANGKOON, A. **Effects of ultra-high pressure on biochemical and physical modification of lychee (*Litchi chinensis* Sonn.).** Food Chemistry.v. 93, p. 57–64. 2005.

PINTO, A. A. **Avaliação de danos causados por insetos em sementes de Andiroba [(*Carapa guianensis* Aubl.) e Andirobinha (*C. procera* DC.) (Meliaceae)] na Reserva Florestal Adolpho Ducke em Manaus.** Dissertação (Mestre em Ciências Biológicas - área de concentração em Entomologia). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas. 2007.

PIRES, M. C. **Efeito do anelamento e do paclobutrazol no florescimento e frutificação, sobrenxertia e análise sazonal de macro e micronutrientes em (*Litchi chinensis* Sonn).** Tese Doutorado - Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília 2012.

QUEIROZ, E. R. **Frações de lichia: caracterização química e avaliação de compostos bioativos.** Dissertação (obtenção do título de Mestre em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras. LAVRAS – MG. 2012.

REZENDE, D. F. **Estudo exploratório da aplicabilidade dos meios supercríticos para a extração e o processamento de óleos vegetais com ênfase em controle aplicado á unidade extratora.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP, Campinas, 1998.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais.** Tese (Doutorado Equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos II) Universidade de São Paulo. Pirassununga – SP. 2011.

SÁ, R. M.; FRANCISCO, A.; SOARES, F.C.T. **Composição química do cultivar de aveia (*avena sativa* L.) iac 7 e influência do processamento térmico sobre suas características.** Brazil Journal Food Technology. Campinas, v. 1, p. 53-58. 1998.

- SALOMÃO, L. C. C.; SILVA, D. F. P.; ROCHA, A.; ALVES, R. R.; MATIAS, R. G. **P. Redução do Escurecimento do Pericarpo de Lichia com Ácido Clorídrico** Revista Brasileira de Fruticultura, v. 34, p. 568-575. 2012.
- SANTOS, C. E. M. **A cultura da lichieira.** Revista Brasileira de Fruticultura. v. 31, p.297-635. 2009.
- SANTOS, D. T. **Extração, micronização e estabilização de pigmentos funcionais: construção de uma unidade multipropósito para desenvolvimento de processos com fluidos pressurizados.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, CAMPINAS-SP. 2011.
- SENHORINI, G. A.; ZAWADZKI, S. F.; FARAGO, P. V.; ZANIN, S. M.W.; MARQUES, F. A. **Microparticles of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) loaded with andiroba oil: Preparation and characterization.** Materials Science and Engineering. v. 32, p. 1121–1126. 2012.
- SIBAKOV, J.; MYLLYMÄKI, O.; HOLOPAINEN, U; KAUKOVIRTA-NORJA, A.; HIETANIEMI, V.; PIHLAVA, J.M.; POUTANEN, K.; LEHTINEN P. **Lipid removal enhances separation of oat grain cell wall material from starch and protein.** Journal of Cereal Science. v. 54,p. 104 -109. 2011.
- SILVA, C. A. S. **Determinação de dados de equilíbrio líquido– líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel.** Doutor (Engenharia de Alimentos) – UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2011.
- SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Dissertação (Mestre em Química, na área de Química Inorgânica) – UNICAMP, Campinas, São Paulo. 2005.
- SILVA, J.K.R., PINTO, L.C., BURBANO, R.M.R., MONTENEGRO, R.C., GUIMARÃES, E.F., ANDRADE, E.H.A., MAIA, J.G.S.,. **Essential oils of Amazon Piper species and their cytotoxic, antifungal, antioxidant and anti-cholinesterase activities.** Industrial Crops and Products p. 58- 55. 2014.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUERA-RAVENTOS, R. M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent.** Methods in Enzymology, v, 299, p. 152-178,1999.
- SOXHLET, F.; POLYTECHNISCHES J., v. 232, p. 461. 1879.
- STUART, L. J.; BUIST, P. H. **The absolute configuration of methyl dihydrosterculate: an unusual phytofatty acid isolated from the seed oil of Litchi chinensis.** Tetrahedron: Asymmetry v.15, p. 401–403. 2004.
- SWAIN, T.; HILLS, W. E. **The phenolic constituents of Punnusdomestica. Iquantitative analysis of phenolics constituents.** Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v. 19, n. 1, p. 63-68, 1959.

TAVARES, J.A. **Projeto, construção, testes e operação de um extartor de óleo vegetal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2007.

TIAN, B.; XIE, B.; SHI, J.; WUA, J.; CAI, Y.; XU, T.; XUE, S.; DENG, Q. **Physicochemical changes of oat seeds during germination**. Food Chemistry. v. 119, p. 1195–1200. 2010.

TROPICAL PLANT DATABASE. www.rain-tree.com/andiroba.htm, acessado em 07/05/2013.

TONINI, H.; KAMINSKI, P. E. **Processo Tradicional da Extração e Usos do Óleo da Andiroba em Roraima**. EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Boa Vista. 2009.

WEBER, F. H.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C. **Caracterização química de cariopses de aveia (*avena sativa* L) da cultivar UPF 18**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, v. 39-44, p. 22. 2002.

VASCONCELLOS, C.M.C. **Extração Supercrítica dos Óleos Voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): Determinação da Cinética de Extração e Estimativa de Custos de Manufatura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP. Campinas. SP. 2007.

VERARDO, V.; SEREA, C.; SEGAL, R.; CABONI, M. F. **Free and bound minor polar compounds in oats: Different extraction methods and analytical determinations**. Journal of Cereal Science. v. 54, p. 211-217. 2011.

XU, X.; XIE, H.; XU, L.; WEI, X. **A novel cyclopropyl-containing fatty acid glucoside from the seeds of *Litchi chinensis***. Fitoterapia, v. 82, p. 485–488. 2011.

YANG, C.; TEO, K. C.; XU, Y. R. **Butane extraction of model organic pollutants from water**. Journal of Hazardous Materials. V,108, p. 77–83. 2004.

ZHAO, M.; YANG, B.; WANG, J.; LI, B.; JIANG, Y. **Identification of the major flavonoids from pericarp tissues of lychee fruit in relation to their antioxidant activities**. Food Chemistry. v. 98, p. 539–544. 2006.

ANEXOS

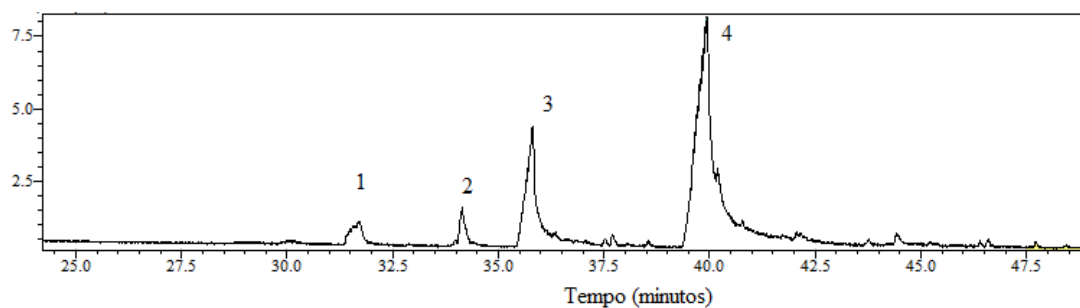


Figura 1 - Cromatograma da amostra do óleo de aveia extraído com n-butano, utilizando as condições do ensaio de 25 °C e 7 bar.

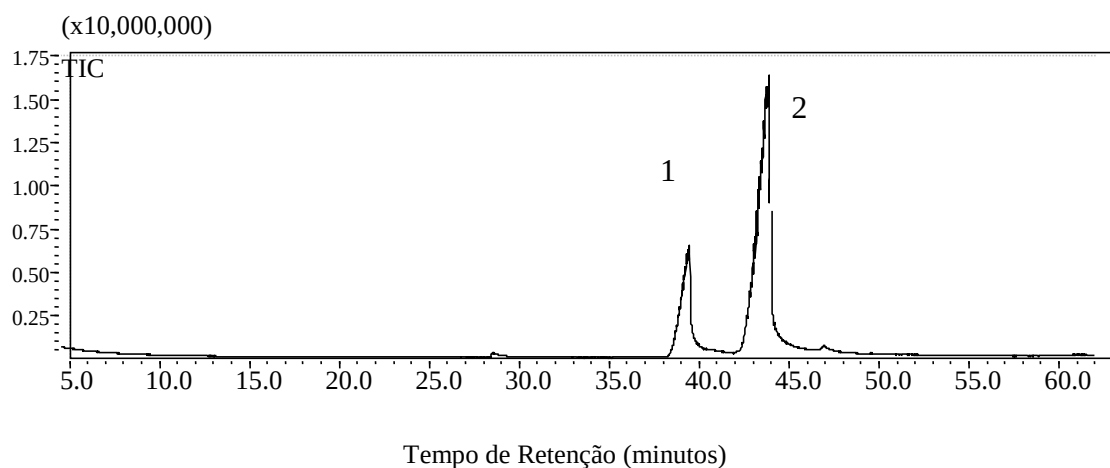


Figura 2 - Cromatograma da amostra de óleo de andiroba extraído com n-butano, utilizando as condições experimentais de 25°C e 7bar.

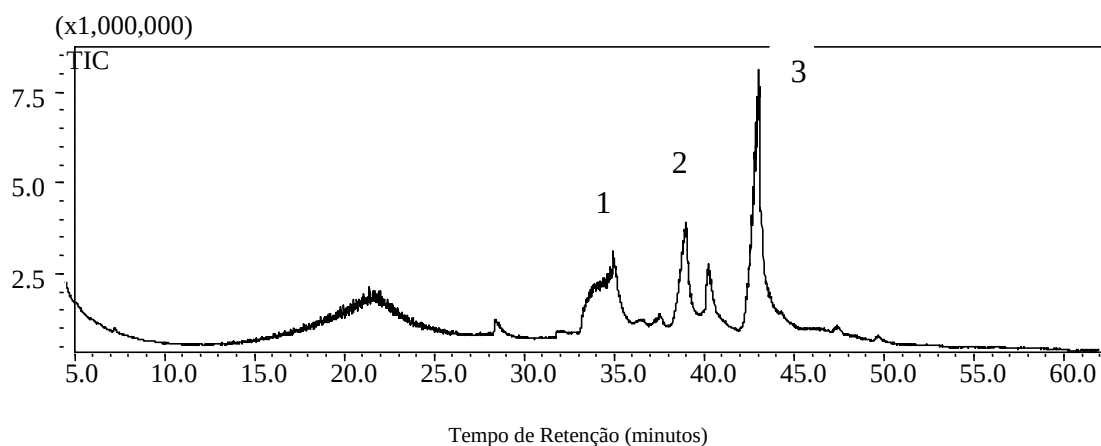


Figura 3 - Cromatograma da amostra de óleo de lichia extraído com n-butano utilizando as condições de ensaio de 50°C e 50 bar.