



EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES

**OBTENÇÃO DE ÓLEOS DE SEMENTES DE
FRUTOS DO CERRADO UTILIZANDO
DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO**

LAVRAS - MG

2016

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES

**OBTENÇÃO DE ÓLEOS DE SEMENTES DE FRUTOS DO CERRADO
UTILIZANDO DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

Profa. Dra. Fabiana Queiroz
Orientadora

**LAVRAS - MG
2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Menezes, Evandro Galvão Tavares.

Obtenção de óleos de sementes de frutos do cerrado utilizando
diferentes processos de extração / Evandro Galvão Tavares Menezes.

– Lavras : UFLA, 2016.

316 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientadora: Fabiana Queiroz.

Bibliografia.

1. Etanol. 2. Marolo. 3. Graviola. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES

**OBTENÇÃO DE ÓLEOS DE SEMENTES DE FRUTOS DO CERRADO
UTILIZANDO DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 23 de março de 2016.

Prof. Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves	UFLA
Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes	UFLA
Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues	USP
Prof. Dr. Roney Alves da Rocha	UFLA

Profa. Dra. Fabiana Queiroz
Orientadora

LAVRAS - MG

2016

A Deus, por ter sido meu alicerce, permitindo, por pequenos passos, que eu alcançasse todos os meus objetivos.

Aos meus pais, por sempre estarem ao meu lado.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar força para vencer todos os desafios e por colocar pessoas tão especiais em minha vida.

À minha mãe, Helena, por ser minha inspiração, por me mostrar o caminho certo a seguir e pelo amor incondicional aos seus filhos.

Ao meu melhor amigo e pai, Hugo, por ter a certeza de que sempre poderei contar com alguém.

À Aline, minha irmã, por ser minha amiga em todos os momentos.

Ao Vô Babão, por ter me mostrado a alegria de viver e pelo carinho.

À Lillian Gambi, pelo companheirismo, carinho, amizade, viagens e por todos os momentos que ainda viveremos juntos.

À Universidade Federal de Lavras, que me proporcionou a oportunidade de fazer o Doutorado no Departamento de Ciências de Alimentos.

À Universidade Federal de Viçosa, pela licença parcial concedida durante o período do meu Doutorado.

À Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa e apoio financeiro ao projeto.

Aos professores do Departamento de Ciência de Alimentos da UFLA que colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores do curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFV/CRP por terem me recebido tão bem.

À minha orientadora, professora Fabiana Queiroz, por toda paciência e orientação e por me mostrar o exemplo de profissional a ser seguido.

Ao professor Cleiton Antônio Nunes, pelas discussões e preciosa ajuda durante o desenvolvimento do Doutorado.

Ao professor José Guilherme Lembi Ferreira Alves, por todos os ensinamentos e por ter se tornado um grande amigo.

Aos Professores Roney Alves da Rocha e Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, por terem disponibilizado seu tempo para participarem da defesa da tese.

À Tina e Helô, pelas conversas, análises, cafés e, principalmente, pela amizade durante todos esses anos.

À Creuza, por ter sido uma verdadeira mãe, por ter-me mostrado que, mesmo nos piores momentos, nada como um bom caso e uma boa risada.

Ao Departamento de Química, pelas análises realizadas.

Aos companheiros de laboratório, Ana, Bruna e André, por terem me ajudado tanto.

Ao meu grande amigo Lucas, por ter me ajudado nas análises e pela amizade verdadeira.

À Isabela e ao Ariel, por estarem sempre presentes nos momentos bons e ruins da minha vida.

Ao casal, Diego e Regiane, pela paciência, amizade, conselhos, ajudas e partidinhas de futebol.

À família Nascimento Gambi, por ter me recebido tão bem.

Aos amigos, Allan, Isadora, Davi, Camila, Thiago, Vagner, Miguel e aos demais amigos de Rio Paranaíba, por tornar o dia a dia mais prazeroso.

Aos amigos Marcel, Deyckson, Joyce, Marali, Eric e aos demais amigos da UFLA, por tudo de bom que vivemos nestes anos de convivência.

Aos amigos Talles, Eric, Júlio, Rilson, Felipe, Carol e demais amigos de Nepomuceno, que tanto torceram por mim.

RESUMO GERAL

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade da extração de óleo e compostos bioativos presentes nas sementes de marolo e graviola. A primeira parte do trabalho foi a caracterização das sementes, cujos resultados mostraram que elas apresentam elevado conteúdo de óleos e compostos fenólicos. As sementes, após serem caracterizadas, foram submetidas a processos de extração, utilizando solventes puros (etanol, hexano, isopropanol e acetona), em três diferentes temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C) e três diferentes relações sólido-líquido (1:5, 1:7,5 e 1:10). Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que o solvente hexano apresentou maiores rendimentos de extração de sólidos solúveis e menores rendimentos de extração de fenólicos totais. A terceira parte do estudo abordou a otimização dos processos de extração das sementes utilizando etanol como solvente. Para este fim, foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando os efeitos das concentrações de cossolventes (hexano e isopropanol) e temperatura nas variáveis respostas. O resultado mostrou que a adição de hexano e o aumento da temperatura aumentaram o rendimento de extração de sólidos solúveis. No entanto a adição do hexano diminuiu as extrações de compostos fenólicos. A quarta parte do estudo apresentou os cálculos dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos processos de extração das sementes, utilizando solventes puros, obtendo resultados coerentes ao equilíbrio sólido-líquido. Também foi mostrado que o processo de lavagem controla os processos de extração de sólidos solúveis para as duas sementes. A análise termodinâmica dos dados mostrou que as ΔH foram positivas, as ΔS foram positivas e ΔG foram negativas, indicando que os processos são endotérmicos e espontâneos. Por último, foram realizados processos de extração, utilizando aparelho Soxhlet, assistido por ultrassom e extração aquosa enzimática. Ao utilizar solvente hexano, os rendimentos de extração obtidos foram semelhantes e a extração enzimática apresentou baixo rendimento. Por meio dos resultados obtidos, pode-se demonstrar que as sementes de marolo e graviola podem ser utilizadas para as extrações de óleos, destinados às indústrias alimentícias e/ou farmacêuticas.

Palavras-chave: Sólidos solúveis. Compostos fenólicos. Solventes alternativos. DCCR. Cinética. Termodinâmica.

GENERAL ABSTRACT

This work was carried out to evaluate the viability of the extraction of oil and bioactive compounds in seed marolo and soursop. The first step was to characterize the seed, the results show that seeds have high oil and phenolic compounds concentrations. Seeds after having been characterized have been subjected to extraction processes using pure solvents (ethanol, hexane, isopropanol and acetone) at three different temperatures (35°C, 45°C and 55°C) and three different solid-liquid ratios (1: 5, 1: 7, 5 and 1:10), the results obtained at this stage showed that the hexane solvent showed higher yields of soluble solids extraction and lower yields of phenolic extractions. The third part of the study addressed the optimization of seed extraction processes using ethanol as solvent for this purpose was made a design central rotational compounds (CCRD) evaluating the effects of the independent variables concentrations of co-solvents (hexane and isopropanol) and temperature the response variables, the result showed that the addition of hexane and increasing temperature increased yield of soluble solids extractions, however the addition of hexane decreased phenolic extractions. The fourth part of the study had the calculation of kinetic and thermodynamic parameters of seed extraction processes using pure solvents: obtaining consistent results to the solid-liquid equilibrium was also shown that the washing process controls the solids extraction processes soluble paras the two seeds. Thermodynamic analysis of data show that the DH were positive, the ΔG Ds were positive and were negative indicating that the processes are endothermic and spontaneous. Finally extractions were performed processes using Soxhlet apparatus, assisted by ultrasound and aqueous enzymatic extraction, using solvent hexane the yields obtained extractions were similar enzymatic extraction had low extraction yield. Through the results obtained, it can be shown that the seeds of marolo and soursop can be used for the extraction of oils from that, adding value to an agro-industrial waste.

Keywords: Soluble solids. Phenolic compounds. Alternative solvents. CCRD. Kinetics. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - A) árvore de marolo B) Marolo C) Polpa D) Sementes.....	28
Figura 2 - Sementes de Marolo.....	30
Figura 3 - A e B) Árvore de graviola. C) Graviola. D) Polpa.....	32
Figura 4 - Sementes de graviola.....	33
Figura 5 - Estrutura dos triacilglicerídeos.....	36

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 2

Figura 1 - Porcentagem de transferência de fenólicos totais das sementes de marolo utilizando diferentes solventes	161
Figura 2 - Capacidades antioxidantes dos extratos obtidos das sementes de marolo utilizando diferentes solventes	167
Figura 3 - Rendimento de extração de ácidos graxos livres das sementes de marolo utilizando diferentes solventes	170
Figura 4 - Rendimento de extração de fenólicos totais das sementes de graviola utilizando diferentes solventes	172
Figura 5 - Capacidades antioxidantes dos extratos obtidos das sementes de graviola utilizando diferentes solventes	174
Figura 6 - Rendimento de extração de ácidos graxos livres das sementes de graviola utilizando diferentes solventes.....	175

ARTIGO 3

Figura 1 - Curvas de contorno para %Tss e índice de retenção das sementes de graviola.	219
Figura 2 - Curvas de contorno para %Tft das sementes de graviola.....	221

Figura 3 - Curvas de contorno para %Tss das sementes de marolo.....	231
Figura 4 - Curva de contorno para variáveis independentes porcentagem de isopropanol versus Temperatura, considerando a concentração de hexano no axial máximo (20 % de hexano).....	233
Figura 5 - Curvas de contorno para IR das sementes de marolo.....	234
Figura 6 - Curva de contorno para %Tagl das sementes de marolo, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).	235
Figura 7 - Curva de contorno para %Tft das sementes de marolo, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).	237
Figura 8 - Curva de contorno para Efg das sementes de graviola, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).	241

ARTIGO 4

Figura 1 - Efeito da relação sólido-solvente na extração de sólidos solúveis a 35 °C para sementes de graviola.....	265
Figura 2 - Efeito da relação sólido-solvente na extração de sólidos solúveis a 35 °C para sementes de marolo.....	267
Figura 3 - Efeito da temperatura na extração de sólidos solúveis com RS de 1:5 para sementes de graviola.....	269
Figura 4 - Efeito da temperatura na extração de sólidos solúveis com RS de 1:5 para sementes de marolo.	270

Figura 5 - Curvas das cinéticas de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo.....	273
Figura 6 - Curvas das cinéticas de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola	276

ARTIGO 5

Figura 1 - Extração de óleo das sementes de marolo por extrator Soxhlet.	303
Figura 2 - Extração de óleos das sementes de graviola por extrator Soxhlet....	304
Figura 3 – Extração de óleos das sementes de marolo assistida por ultrassom.	306
Figura 4 - Extração de óleos das sementes de graviola assistida por ultrassom.	307

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Óleo obtido das sementes de graviola.	34
---	----

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Tabela 1 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.	91
Tabela 2 - Pectina total, pectina solúvel, amido, açúcares redutores e não redutores presentes nas sementes secas de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.	97
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos presentes nas sementes de marolo e graviola	98
Tabela 4 - Compostos fenólicos totais, carotenoides e antocianinas e capacidade antioxidante das sementes de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.	101
Tabela 5 - Compostos fenólicos determinados por CLAE expressos em mg /100 g de sementes seca	106
Tabela 6 - Resultado da análise de minerais, resultados expressos em base seca.....	108
Tabela 7 - Atividade das enzimas peroxidases e polifenoloxidasas	109

ARTIGO 2

Tabela 1 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola.	137
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos presentes nos óleos das sementes de marolo e graviola	138

Tabela 3 - Rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo, resultados expressos em porcentagem*** 147	147
Tabela 4 - Rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola, resultados expressos em porcentagem*** ... 153	153
Tabela 5 - Índices de retenções (kg de solução aderida/kg de inerte) das extrações das sementes de marolo, resultados expressos em porcentagem 156	156
Tabela 6 - Índices de retenções (kg de solução aderida/kg de inerte) das extrações das sementes de graviola, resultados kg de solução aderida/kg de inerte*** 159	159

ARTIGO 3

Tabela 1 - Variáveis independentes do DCCR para cada semente..... 206	206
Tabela 2 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola. 207	207
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos presentes nos óleos das sementes de marolo e graviola 208	208
Tabela 4 - Variáveis respostas do DCCR para extração de compostos das sementes de graviola 209	209
Tabela 5 - Efeitos sobre as variáveis respostas das extrações das sementes de graviola 210	210
Tabela 6 - ANOVA para as variáveis respostas %Tss, IR e %Tft. 217	217
Tabela 7 - Delineamento Composto Central Rotacional da extração de compostos das sementes de marolo..... 223	223
Tabela 8 - Efeitos das variáveis respostas para extrações das sementes de marolo. 225	225
Tabela 9 - ANOVA para as variáveis respostas %Tss, IR e %Tft. 229	229
Tabela 10 - Variáveis respostas de eficiências de extrações de compostos das sementes de graviola e marolo 239	239

Tabela 11 - Efeitos das variáveis respostas de eficiências de extração das sementes de marolo e graviola	240
Tabela 12 - Curvas de contorno para eficiência das sementes de marolo.	242

ARTIGO 4

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos das extrações a partir das sementes de marolo.....	274
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a partir das extrações das sementes de graviola.....	277
Tabela 3 - Coeficientes de partição dos tratamentos envolvendo as sementes de graviola e marolo.	278
Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos das extrações de sólidos solúveis das sementes de graviola	282
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos das extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo.....	284

ARTIGO 5

Tabela 1 - Rendimentos de extrações utilizando shaker para sementes de marolo.....	308
Tabela 2 - Rendimentos de extrações utilizando shaker para sementes de graviola.....	309
Tabela 3 - Rendimento da Extração enzimática do óleo da semente de frutos do cerrado.....	310

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	21
1	INTRODUÇÃO	21
2	REFERENCIAL TEÓRICO	27
2.1	Marolo	27
2.2	Graviola	31
2.3	Óleos vegetais	34
2.4	Métodos empregados nas extrações de óleos vegetais	36
2.5	Extração por prensagem	37
2.6	Extração por solvente	39
2.7	Extração assistida por ultrassom	47
2.8	Extração aquosa	48
2.9	Extração aquosa enzimática	49
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
	REFERÊNCIAS	55
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	73
	ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DOS FRUTOS DE MAROLO (<i>ANNONA CRASSIFLORA</i> MART) E GRAVIOLA (<i>Annona muricata</i>)	73
1	INTRODUÇÃO	77
2	MATERIAL E MÉTODOS	81
2.1	Porcentagens de sementes presentes nos frutos	81
2.2	Métodos	81
2.2.1	Composição química	81
2.2.2	Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica das sementes	82
2.2.3	Minerais	83
2.2.4	Carotenoides	83
2.2.5	Acidez titulável das sementes	84
2.2.6	Extrato para determinação de fenólicos totais, antocianinas e capacidade antioxidante	84
2.2.7	Fenólicos totais	85
2.2.8	Atividade antioxidante total pelo método de DPPH	85
2.2.9	Antocianina monomérica	86
2.2.10	Amido	86
2.2.11	Açúcares redutores e totais	86
2.2.12	Pectina total e solúvel	87
2.2.13	Determinação da lignina, celulose e hemicelulose por Van Soest ..	87
2.2.14	Perfil de Fenólicos	87

2.2.15	Peroxidase e polifenoxidase.....	88
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
4	CONCLUSÃO.....	111
	REFERÊNCIAS.....	113
	ARTIGO 2 - EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DAS SEMENTES DE GRAVIOLA (<i>Annona muricata</i>) E MAROLO (<i>Annona crassiflora</i>, MART.) UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES.....	125
1	INTRODUÇÃO.....	129
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	135
2.1	Caracterização das sementes.....	135
2.2	Processo de extração sólido-líquido.....	138
2.3	Análises da fase extrato.....	141
2.4	Métodos analíticos.....	142
2.4.1	Determinação de fenólicos totais.....	142
2.4.2	Atividade antioxidante total pelo método de DPPH.....	142
2.4.3	Ácidos graxos livres.....	143
2.4.4	Antocianina monomérica.....	143
2.4.5	Carotenoides.....	144
2.5	Análise estatística.....	145
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	147
3.1	Extração de sólidos solúveis das sementes de marolo e graviola ...	147
3.2	Índices de retenções dos processos de extrações das sementes de graviola e marolo.....	155
3.3	Extração de compostos minoritários presentes nas sementes de marolo e graviola.....	161
4	CONCLUSÃO.....	177
	REFERÊNCIAS.....	179
	ARTIGO 3 - EXTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DAS SEMENTES DE MAROLO (<i>Annona crassiflora</i> MART) E GRAVIOLA (<i>Annona muricata</i>) UTILIZANDO ETANOL: EFEITO DO USO COSSOLVENTE E TEMPERATURA.....	191
1	INTRODUÇÃO.....	195
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	199
2.1	Caracterização das sementes.....	199
2.1.1	Análises físico-químicas das sementes.....	199
2.1.2	Obtenção do extrato, determinação de fenólicos totais e atividade antioxidante total pelo método de DPPH.....	200
2.1.3	Determinação de fenólicos totais.....	200
2.1.4	Atividade antioxidante total pelo método de DPPH.....	201
2.1.5	Ácidos graxos livres.....	201
2.2	Processos de extração dos sólidos solúveis das sementes.....	202

2.2.1	Delineamento composto central rotacional (DCCR).....	205
2.3	Análises da fase extrato	206
3	RESULTADOS	207
3.1	Caracterizações das sementes	207
3.2	Extrações de compostos das presentes nas sementes de graviola e marolo.....	208
4	CONCLUSÕES	243
	REFERÊNCIAS	245
	ARTIGO 4 - TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE GRAVIOLA (<i>Annona muricata</i>) E MAROLO (<i>Annona crassiflora</i>, MART.) UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES	251
1	INTRODUÇÃO	255
2	MATERIAL E MÉTODOS	259
2.1	Processo de extração	260
2.2	Modelo cinético.....	262
2.3	Parâmetros termodinâmicos	263
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	265
3.1	Efeito da relação sólido-solvente (RS).....	265
3.2	Efeito da temperatura na extração	268
3.3	Cinética de extração dos sólidos solúveis	271
3.4	Parâmetros termodinâmicos	277
4	CONCLUSÃO	285
	REFERÊNCIAS	287
	ARTIGO 5 - OBTENÇÃO DE ÓLEO DAS SEMENTES DE GRAVIOLA (<i>Annona muricata</i>) E MAROLO (<i>Annona crassiflora</i> MART.) UTILIZANDO DIFERENTES PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	291
1	INTRODUÇÃO	295
2	MATERIAL E MÉTODOS	299
2.1	Caracterização das sementes.....	299
2.2	Extração Ultrassom	300
2.3	Extração Soxhlet	300
2.4	Extração Shaker.....	300
2.5	Extração enzimática.....	301
2.6	Rendimento de extração	302
2.7	Análise estatística	302
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	303
3.1	Extração de óleos pelo Soxhlet.....	303
3.2	Extração de óleos utilizando Ultrassom	305
3.3	Extração Shaker.....	308
3.4	Extração enzimática.....	310

4	CONCLUSÃO.....	313
	REFERÊNCIAS.....	314

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma vasta biodiversidade de recursos naturais, quando comparada aos demais países do mundo, incluindo um grande número de espécies frutíferas e exóticas subexploradas, que são de interesse potencial na agroindústria e uma possível fonte de renda para a população local (ALMEIDA et al., 2011).

O sucesso da preservação dos recursos naturais brasileiros está relacionado com a utilização sustentável na geração de renda, promovendo o desenvolvimento econômico-social e evitando o êxodo da população local. Para atingir esta meta, faz-se necessário o desenvolvimento e a transferência de tecnologia adequada para desenvolver a agroindústria da região, com o menor impacto ambiental. Dentro deste contexto, atualmente, têm sido desenvolvidos diversos estudos para o desenvolvimento de novos produtos, utilizando frutos exóticos brasileiros, como geleias, polpas congeladas, barras alimentícias, sorvete, entre outros (DAMIANI et al., 2013; SANTOS; SILVA, 2012; SILVA et al., 2014; SOUZA et al., 2013).

Durante o processamento dos frutos, uma grande quantidade de resíduos é produzida, dentre eles, as sementes, as cascas e resíduos de polpas. As sementes apresentam características interessantes como, por exemplo, consideráveis concentrações de óleos e compostos bioativos (EGYDIO; SANTOS, 2011; LUZIA; JORGE, 2013; LUZIA; JORGE, 2014; MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013; PEREIRA et al., 2013; ROESLER et al., 2006; ROESLER et al., 2007a; ROESLER et al., 2007b; SANTANA et al., 2015) que podem ser utilizados para diversos fins alimentícios e farmacêuticos.

Uma família bastante encontrada no Brasil é a das *Annonaceas*, apresentando uma grande variedade de frutos exóticos como a fruta do conde

(*Annona squamosa*), atemoia (*Annona cherimola* Mill), pinha (*Annona squamosa*), graviola (*Annona muricata*) e araticum ou marolo (*Annona crassiflora* Mart.). As plantas pertencentes a essa família são importantes fontes de frutos comestíveis e materiais de perfumaria e têm sido usados, historicamente, na medicina tradicional por povos indígenas devido as suas capacidades antitumorais, antiparasitárias e antidiarreicas (PIMENTA et al., 2003). De acordo com pesquisas recentes, a semente de marolo contém 28,84% de lipídeos e as sementes de graviola apresentam 24,95% de lipídeos, ambas possuindo compostos bioativos em sua constituição (LUZIA; JORGE, 2013; SILVA; JORGE, 2014). Entretanto, elas devem ser mais estudadas quanto à viabilidade de extrações de óleos e outros compostos.

Óleos vegetais são, geralmente, obtidos pelo processo de prensagem e/ou extração por solventes. A escolha do método de extração de óleo a partir da matriz oleaginosa quer por extração mecânica ou por diferentes tipos de solventes, são decisivos para qualidade destes e também na quantidade de compostos minoritários presentes nos mesmos (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

A extração por prensagem é uma técnica que proporciona a obtenção de óleos de melhores qualidades e mais simples que as extrações por solventes, mas tem como inconveniente proporcionar um baixo rendimento, isto é, uma alta porcentagem residual de óleo na torta (OFORI-BOATENG; TEONG; JITKANG, 2012).

As extrações de óleos presentes nas sementes por solventes são mais comumente realizadas utilizando hexano. O hexano possui cadeia alifática apolar, apresentando várias vantagens como: baixo calor latente de vaporização, altamente solubilizante de óleos vegetais e baixa corrosividade. Contudo, também, há desvantagens associadas, principalmente, em relação a questões ambientais, de segurança operacional e de saúde (DAGOSTIN; CARPINE;

CARAZZA, 2015; TIR; DUTTA; AHMED, 2012). Como exemplo de solventes alternativos, tem-se a acetona (AQUINO et al., 2011; JAVED et al., 2015; MANI; JAYA; VADIVAMBAL, 2007; OLIVEIRA; BARRO; GIMENES, 2013), etanol (AQUINO et al., 2011; FRANCO et al., 2007; GANDHI et al., 2003; OLIVEIRA; BARRO; GIMENES, 2013; OLIVEIRA et al., 2012; RODRIGUES; ARACAVAL; ABREU, 2010; TIR; DUTTA; AHMED, 2012), isopropanol (GANDHI et al., 2003; SETH et al., 2007; TIR; DUTTA; AHMED, 2012), metanol (TIR; DUTTA; AHMED, 2012), alfafineno, paracimeno e limoneno (LI et al., 2014) entre outros. Verifica-se, nos últimos anos, uma preocupação em substituir o uso do hexano por outros solventes mais seguros do ponto de segurança alimentar (sem resíduos tóxicos) e que causem menos danos ao meio ambiente, como, por exemplo, o etanol, isopropanol e acetona.

O emprego do etanol tem como vantagem ser derivado de uma fonte renovável, sendo largamente produzido no Brasil, no entanto, a extração utilizando etanol como solvente apresenta rendimento de extração inferior ao hexano (OLIVEIRA et al., 2012). O emprego de misturas de solventes pode alterar a solubilidade e seletividade dos componentes do óleo. Assim, é interessante o estudo da extração, não só com o solvente puro, mas com misturas buscando condições que favoreçam uma maior solubilidade ou seletividade de um determinado composto, conforme o emprego do óleo (DAGOSTIN; CARPINE; CARAZZA, 2015).

Outro solvente que tem sido bastante utilizado nos processos de extração é o isopropanol. Segundo Tir, Dutta e Ahmed (2012), pesquisas sugerem que o isopropanol é um melhor solvente que o etanol, proporcionando maiores rendimentos de extrações de óleos. O óleo obtido por isopropanol é considerado mais estável que o óleo obtido com hexano por apresentarem compostos que inibem ou retardam a oxidação lipídica, como a vitamina E. O isopropanol (665,6 kJ/kg) e o etanol (837,2 kJ/kg) apresentam calor latente de vaporização

superior ao hexano (334,8 kJ/kg), requerendo mais energia para separar o óleo do solvente (TIR; DUTTA; AHMED, 2012).

Para a busca de um solvente alternativo ao hexano, é necessário o estudo cinético e termodinâmico do processo de extração, buscando alcançar condições que melhoram os desempenhos de extrações de óleos pelos solventes.

Outras formas de extrações têm sido estudadas como alternativas para substituição do hexano, tais como: extração assistida por ultrassom (KHOEI; CHEKIN, 2016; LEE; FU; CHONG, 2015; LI et al., 2015), extração utilizando fluido supercrítico (PRADO et al., 2012; SHAO et al., 2015; SOARES et al., 2016), pré-tratamento, utilizando microondas (KHA et al., 2015; REN et al., 2015), uso de água quente (RIBEIRO et al., 2012), água adicionada de enzimas (LATIF et al., 2011), fluido subcrítico (BARRALES; REZENDE; MARTINEZ, 2015), entre outros. Todos estes estudos visam encontrar formas alternativas ao processo convencional de extração de óleos vegetais utilizando solvente hexano.

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a viabilidade da substituição do solvente hexano por solventes alternativos, etanol, isopropanol e acetona. Para isto, foram estudados os efeitos da temperatura e relação semente-solvente nas variáveis respostas porcentagem de transferência de sólidos solúveis, índice de retenção, atividade antioxidante, porcentagem de transferência de fenólicos totais e porcentagem de transferência de ácidos graxos livres. Para atingir esse objetivo, foram redigidos 6 capítulos, sendo eles:

Capítulo 1: Revisão de literatura.

Capítulo 2: Neste capítulo, as sementes foram caracterizadas quanto à composição e à presença de compostos bioativos.

Capítulo 3: Objetivou-se estudar as extrações das sementes, utilizando diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona), em três relações sólido-líquido (1:5, 1:7,5 e 1:10) e três temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C).

Capítulo 4: Um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi executado para otimizar as extrações de sólidos solúveis e compostos fenólicos presentes nas sementes de marolo e graviola utilizando etanol como solvente principal.

Capítulo 5: Foi realizado um estudo cinético e termodinâmico das extrações utilizando solventes puros (etanol, hexano, isopropanol e acetona).

Capítulo 6: Foram estudadas as extrações por Soxhlet, assistida por ultrassom e extração enzimática dos sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola e marolo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Marolo

Nativo do Cerrado brasileiro, o araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. - Annonaceae), conhecido popularmente como marolo (FIGURA 1), araticum ou pinha-do-cerrado, é uma planta com potencial para utilização em sistemas tradicionais de produção agrícola, estando entre as 25 espécies mais comuns do Cerrado. Seus frutos são muito apreciados, nas regiões de ocorrência, por apresentarem aroma e sabor exóticos, digestibilidade e alto valor nutritivo, com elevados teores de açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, podendo ser consumidos *in natura* ou na forma de sucos, licores, sorvetes e geleias (SOARES et al., 2009; TELLES et al., 2003). Este fruto encontra-se, amplamente distribuído no Cerrado, abrangendo, também, os estados da Bahia, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Piauí, São Paulo e Tocantins, além do Distrito Federal (COTA et al., 2011; SILVA; GOMES; MARTINS, 2009).

O Araticum desempenha um importante papel social uma vez que é utilizado como um complemento alimentar e contribui para a geração de renda, especialmente, para as famílias socialmente vulneráveis. O consumo do fruto tem sido popularmente relacionado a inúmeros benefícios à saúde, tais como menor incidência de câncer, doenças cardiovascular e cerebrovascular. Esses benefícios estão associados, principalmente, à presença de compostos bioativos com propriedades antioxidantes (SOUZA et al., 2012).

A árvore é hermafrodita de até 8 metros, sendo uma planta alógama, com flores, folhas e ramos jovens apresentando densa pilosidade marrom-avermelhada e órgãos reprodutivos glabrescentes com a idade. O fruto é sincárpico, em condições naturais, a frutificação ocorre entre os meses de fevereiro e março. Os frutos maduros apresentam cheiro característico, massa

aproximada de 1,0 kg, grande número de sementes, 104 em média, com densidade $1,09 \text{ g.cm}^{-3}$, além de serem desuniformes com grandes variações de massa, forma e volume (ALMEIDA, 1998; NAVES et al., 1995; RIBEIRO, 2000; SILVA et al., 1997).

Figura 1 - A) árvore de marolo B) Marolo C) Polpa D) Sementes.



Fonte: Caliandra do cerrado (2009)

O fruto de marolo é do tipo baga, oval arredondado, revestido por uma casca áspera com aspectos de escamas, coloração verde, quando maduro possui cor marrom. Já a coloração da polpa varia do branco ao amarelo e é levemente adocicado com grande número de sementes (MELO, 2006; SILVA et al., 1997; SOARES et al., 2009). As sementes dos frutos são relativamente grandes: cerca de 100 sementes pesam em média entre 150 e 200 g (LORENZI, 1998).

O fruto sincárpico apresenta rendimentos médios de 40 g de casca /100 g fruto, 51 g de polpa/100 g de fruto e 9 g de sementes/100 g de fruto, sendo um fruto de alto valor nutricional, uma vez que sua polpa é rica em carotenoides,

compostos fenólicos, tocoferóis, flavonoides, lipídeos, fibras e algumas vitaminas e minerais (Dragano et al., 2010; Damiani et al., 2011; Almeida et al., 1998).

A polpa de araticum apresenta, em média, 80,16% de umidade, 0,92% de proteína, 1,84% de lipídeos, 16,31% de carboidratos, 0,64% de cinzas e 0,13% de fibras. Com relação aos minerais a polpa, possui em média 15,97 mg/100 g de polpa de fósforo, 391,48 mg/100 g de polpa de potássio, 2,8 mg/100g de cálcio e 26,68 mg/100 g de polpa de magnésio e 0,59 mg/100g de ferro. A polpa, também, apresenta 739,37 mg de EAG/100 g de polpa para fenólicos totais, 59,05 mg/100g de polpa para ácido ascórbico e 0,57 mg/100 g de betacaroteno (SOUZA et al., 2012).

Estudos demonstram que a utilização de polpa de araticum, na formulação de produtos, incluindo iogurte, sorvete, geleias e farinha é uma opção interessante para o setor, uma vez que estes produtos têm uma boa aceitação e intenção de compra por parte do consumidor. Os frutos do araticum são consumidos *in natura* ou como suco, gelo, creme ou geleia (DAMIANI et al., 2012; ROCHA et al., 2008; SOUZA et al., 2013; VILELA; BATISTA; DESSIMONI-PINTO, 2013). O óleo de semente é usado contra infecções da pele e, em medicina popular, as folhas e sementes são usadas contra a diarreia e como agentes antitumorais (ROESLER et al., 2007a)

As sementes de marolo (FIGURA 2) contêm 28,84% de lipídeos, o alto teor da fração lipídica, nestas sementes, aliado aos elevados teores de compostos biotivos (LUZIA; JORGE, 2013), mostram que elas podem ser utilizadas para obtenção de óleos destinados às indústrias farmacêuticas e alimentícias. Comparando os valores obtidos para as sementes de marolo e graviola com a soja, que é o líder mundial na obtenção de óleos vegetais e apresenta teor de óleo no grão em torno de 20% (SETH et al., 2007), podemos notar a possibilidade do aproveitamento destas sementes como fonte de obtenção de óleos.

Figura 2 - Sementes de Marolo.



Fonte: ibflorestas.org.br

As sementes de marolo apresentam em média 30,97% de umidade, 9,61% de proteína, 15,91% de lipídeos, 1,14% de cinzas e 20,14% de açúcares. O óleo obtido por extração utilizando etanol apresenta concentração de fenólicos total igual a 164,16 g de EAG/kg de óleo e elevada atividade antioxidante (ROESLER et al., 2007a).

O óleo obtido das sementes de marolo apresenta elevada atividade antioxidante (87,80%, realizado por DPPH), as quantidades de tocoferóis e fitoesteróis, encontradas na fração lipídica das sementes de marolo, foram de 683,59 e 138,90 mg/kg, respectivamente. O óleo de marolo apresentou 9,62 mg/kg de carotenoides. O perfil de ácidos graxos, detectado na fração lipídica extraída das sementes, foi de 23,32% de ácidos graxos saturados e 67,76% dos ácidos graxos insaturados, apresentando maiores concentrações de ácido oleico (49,75%), ácido palmítico (18,07%) e linoleico (16,29%) (LUZIA; JORGE, 2013).

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) revelou a presença de componentes bioativos importantes, amplamente reconhecidos como antioxidantes, incluindo ácido málico, ácido ascórbico, ácido cafeico, ácido quínico, ácido ferúlico, xantoxilina, rutina, ácido cafeoil-tartárico e glicosídeo-cafeoil (ROESLER et al., 2007b).

2.2 Graviola

A graviola (*Annona muricata* L.) é fruto da gravioleira, uma planta dicotiledônea da Família *Anonaceae*, originária de regiões tropicais da América do Sul e Central, sendo bastante cultivada no Brasil, Venezuela, México, Colômbia, Havaí e em algumas regiões da África e Ásia (DONADIO; NACHTIGAL; SACRAMENTO, 1998). No Brasil, a espécie é amplamente cultivada nas regiões Norte, Nordeste, Centro-Oeste e Sudeste (JUNQUEIRA et al., 1996; LIMA et al., 2006). Os Estados de Alagoas, Bahia, Ceará, Pernambuco, Paraíba, Pará e Minas Gerais são citados como os principais produtores (LIMA, 2004).

A árvore de graviola (FIGURA 3) apresenta pequeno porte variando entre 3,5 a 8 metros de altura. O fruto é uma baga composta, frutos múltiplos ou sincarpo, ovoide ou cordado-oblongo com casca verde escura (fruto em desenvolvimento) e verde clara (fruto maduro), possuindo cerca de 10-30 cm de comprimento e podem pesar até 10 kg. Geralmente os frutos contêm mais de cem sementes de 1-2 cm de comprimento de colorações marrons ou negras. A polpa é formada por gomos de coloração branca, aromática, succulenta e levemente ácida. A crescente demanda para o fruto tem sido atribuída às suas características sensoriais. Eles podem ser consumidos *in natura* ou utilizados para preparar sucos, sorvetes, doces, licores, geleias, iogurtes entre outros (COSTA; FREITAS; COSTA, 2014; DIAS et al., 2015; JIMÉNEZ et al., 2014; KELMER; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2015; NWOKOCHA; WILLIAN, 2009; OLIVEIRA et al., 2015; SACRAMENTO et al., 2003; SOUZA et al., 2013). O fruto é nutritivo e, atualmente, tem despertado grande interesse da comunidade científica devido às suas possíveis propriedades medicinais (KELMER; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2015; MATA et al., 2005).

Frutos como a graviola (*Annona muricata*) têm demonstrado uma elevada atividade antioxidante em razão do elevado conteúdo de fenóis. Doenças

crônicas degenerativas, como câncer, diabetes, obesidade, doença arterial coronária, representam uma das maiores causas de morte de pessoas no mundo. Alguns estudos relatam que diversas partes da graviola como as folhas, polpa, sementes e pericarpo podem ser utilizadas como alternativas na prevenção e combate a doenças (ADEFEGHA; OYELEYE; OBOH, 2015; CUEVAS et al., 2014; GEORGE et al., 2015).

Figura 3 - A e B) Árvore de graviola. C) Graviola. D) Polpa.



Foto: Viveiro ipê (2014 – 2014)

A polpa de graviola apresenta, em média, 88,31% de umidade, 0,57% de proteína, 0,3% de lipídeos, 9,84% de carboidratos, 0,19% de cinzas e 0,79% de fibras. A polpa de graviola possui 11,79 mg/100g de polpa de fósforo, 163,14 mg/100 de polpa de potássio, 2,22 mg/100g de cálcio, 10,61 mg/100 de polpa de magnésio e 0,42 mg/100g de ferro. A polpa, também, apresenta 281 mg de EAG/100 g de polpa para fenólicos totais, 21,83 mg/100g de polpa para ácido ascórbico e 1,21 mg/100g de betacaroteno (SOUZA et al., 2012).

Durante o processamento do fruto de graviola, são gerados resíduos, como por exemplo, as sementes (FIGURA 4). Fasakin et al. (2008), em seus estudos, revelaram que a semente de graviola é rica em óleos, proteínas e apresenta baixos conteúdos de compostos tóxicos (taninos, fitato e cianeto) podendo ser utilizada para a alimentação animal e humana.

Figura 4 - Sementes de graviola



(Fonte: ibflorestas.org.br)

As sementes de graviola apresentam, em média, 5,8% de umidade, 23,5% de lipídios, 11,5% de proteínas, 1,5% de cinzas e 57,5% de carboidratos. Ao realizar extração utilizando etanol como solvente, foi obtida uma fração lipídica de atividade antioxidante igual a 76,2% de extinção de radicais livres pelo método do DPPH (LUZIA; JORGE, 2013).

De acordo com Silva e Jorge (2014), a fração lipídica das sementes de graviola possui 75% de seus ácidos graxos insaturados e 25% de ácidos graxos saturados, desses, os presentes em maiores quantidades são 43,3% de ácido oleico, 29,7% de ácido linoleico e 19,4% de ácido palmítico.

O óleo extraído das sementes de graviola apresentaram compostos bioativos em quantidades iguais a 29,2 mg/kg de óleo para tocoferóis, 151,5 mg/100g de óleo para fitoesteróis, 139,8 mg de EAG/kg de óleo para fenólicos totais e 4,4 µg de beta-carotenoides/g de óleo para carotenoides e, dentre os

fenólicos encontrados, estão a epicatequina e ácido p-cumárico (SILVA; JORGE, 2014).

Em outro estudo, Vit, Santiago e Perez (2014) mostraram que as sementes de graviola apresentam 13,74% de umidade e 25,75% de extrato etéreo. Com relação aos fenólicos, foram encontrados concentrações iguais a 451,4 mg de EAG/100g de semente e 280,8 mg de EAG/100 de semente para as extrações realizadas utilizando solvente etanol e água, respectivamente.

O óleo obtido das sementes de graviola por extração em Soxhlet, utilizando o solvente hexano e, posteriormente, purificação (éter de petróleo, KOH e etanol) apresenta as propriedades físico-químicas conforme Tabela 1 (SOLIS-FUENTES et al., 2010), possuindo menor acidez que o exigido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária -ANVISA (BRASIL, 2005) para óleo de soja refinado.

Tabela 1 - Óleo obtido das sementes de graviola.

	Graviola	Soja refinado*
Índice de refração a 40°C	1,468	1,466 - 1,470
Índice de saponificação (mg de KOH/g de amostra)	168,28	189 - 195
Ácidos graxos livres (%)	0,233	0,3
Índice de iodo (g de I/ 100g de amostra)	87,09	120 - 143

*Valores determinados pela ANVISA (BRASIL, 2005).

2.3 Óleos vegetais

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define óleos e gorduras vegetais como: “produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura” (BRASIL, 2005).

A produção mundial de óleos vegetais tem crescido, ao longo dos anos, passando de 23,58 milhões de toneladas, na safra 1972/1973, para 175,65

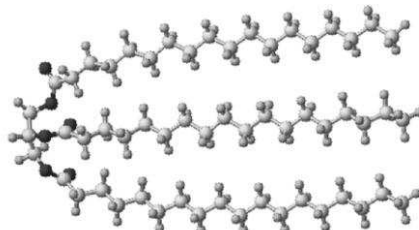
milhões de toneladas, na safra 2014/2015, acréscimo superior a 700,0%. O óleo mais produzido mundialmente é o óleo de palma (62,44 milhões de toneladas), seguido do óleo de soja (47,37 milhões de toneladas), canola (24,48 milhões de toneladas) e girassol (15,16 milhões de toneladas) (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2016). De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (2016), o Brasil, em 2015, possuía a capacidade instalada de 180,384 toneladas/dia de processamento de óleos vegetais e, das 99 empresas em operação, no país, apenas 4 utilizam prensa para extração.

O óleo vegetal é um produto valioso e pode ser extraído de uma série de frutos, nozes e sementes e tem muitos usos em alimentos, produtos farmacêuticos e setores de cosméticos e, mais recentemente, na produção de biodiesel (TERIGAR et al., 2011). Nas indústrias de alimentos, os óleos podem ser ingeridos crus ou cozidos, sendo fonte de calorias, vitaminas lipossolúveis e outros compostos, além de servir como meio de transferência de calor em frituras (O'BRIEN, 2004).

Óleos vegetais brutos são, predominantemente, constituídos de triacilgliceróis, juntamente com outros componentes menores tais como ácidos graxos livres (AGL), monoacilgliceróis e diacilgliceróis, fosfolipídios, fitosteróis livres e esterificados, polifenóis, tocoferóis, tocotrienóis, carotenoides, clorofilas, hidrocarbonetos, traços de metais (por exemplo, ferro, cobre e enxofre), produtos da oxidação, gomas, ceras, resíduos de pesticidas e compostos aromáticos (PRZYBYLSKI et al., 2005).

Os triacilglicerídeos são ésteres formados a partir da reação do glicerol com três unidades de ácidos graxos formando compostos que apresentam baixa polaridade, como mostra o exemplo na Figura 5 (DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; ERHAN, 2005).

Figura 5 - Estrutura dos triacilglicerídeos.



Fonte: Erhan, 2005

A maioria dos triacilgliceróis possuem diferentes espécies de ácidos graxos na molécula e a combinação dos diferentes ácidos faz variar as propriedades físicas de moléculas lipídicas. Ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são formados por uma cadeia de carbonos alifáticos, e um grupo carboxila terminal são classificados, de acordo com seu comprimento de cadeia, existência de ligações duplas e presença de ramificações ou por outros grupos presentes (DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os óleos e gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes da planta, de modo especial nas sementes, onde se acumulam em maior quantidade. Os óleos presentes nos vegetais estão armazenados dentro de corpos lipídicos (esferossomos). Os métodos mais utilizados para a extração da fração lipídica presente nas sementes são prensagem e/ou extração por solvente.

2.4 Métodos empregados nas extrações de óleos vegetais

A extração de óleos vegetais pode ser por meio de diferentes processos de extração como: prensa hidráulica por batelada, prensa mecânica contínua (*expeller*) e extração por solvente, extração aquosa enzimática, utilização de fluidos supercríticos e outros. Antes da extração, é necessário o preparo da amostra, que inclui descascamento, limpeza, secagem, desintegração, floculação e condicionamento ou aquecimento.

2.5 Extração por prensagem

Segundo Terigar et al. (2011), de maneira geral, dois processos principais de extração de óleo de produtos vegetais são encontrados comercialmente, dependendo das características da oleaginosa: a extração por prensagem e a extração utilizando-se solventes. A extração por prensagem é mais vantajosa quando o teor de óleo presente na semente é maior que 25% em peso e a extração com solvente é recomendada para oleaginosas que apresentam percentuais inferiores de óleo em sua matriz.

A extração mecânica é a operação de separação de óleos presentes nas matrizes sólidas pela aplicação de forças de compressão e/ou cisalhamento (BRENNAN et al., 1990). Durante o processo de extração mecânica, as sementes oleaginosas devem ser pressionadas de forma eficiente, de modo que os óleos possam ser expelidos pelos orifícios existentes nas tortas (UQUICHE; JERÉS; ORTIZ, 2008).

O baixo custo, a facilidade de operação e elevada qualidade do óleo e da torta (sem resíduos de solventes), obtido pelo processo mecânico de extração, são algumas das razões pelas quais ele, ainda, continua sendo bastante utilizado. No entanto, estes processos são menos eficientes quando comparados às extrações utilizando solventes (EZEH; GORDON; NIRANJAN, 2016; OYINLOLA; OJO; ADEKOYA, 2004; SUBROTO et al., 2015a; SUBROTO et al., 2015b).

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de aumentar os rendimentos de extrações, modificando as variáveis operacionais como: remoção da casca, temperatura de extração, umidade das sementes, tamanho da partícula, pressão aplicada, tempo de aplicação da pressão, adição de enzima e extrusão, cozimento das sementes, pré-tratamento por microondas entre outros (ADEEKO; AJIBOLA, 1990; EMIR; AYDENIZ; YILMAZ, 2015; EZEH; GORDON;

NIRANJAN, 2016; RATZ-LYKO et al., 2014; SANTANA et al., 2015; WILLEMS; KUIPERS; HAAN, 2008).

Remover as cascas de algumas sementes destinadas às extrações de óleos é necessário em razão do aumento da dureza das sementes e ao fato de elas absorverem óleo durante a extração. No entanto, a presença de pequenas quantidades de cascas nas sementes ajuda a manter a porosidade aumentando os rendimentos de extrações (WILLEMS; KUIPERS; HAAN, 2008).

Os óleos presentes nas sementes estão presentes nas células normalmente na forma de emulsão, estabilizadas por proteínas e fosfolipídeos. O cozimento desnatura a proteína e diminui a viscosidade dos óleos, permitindo que o processo de extração seja realizado com maior facilidade (WIESENBERN et al., 2002).

Subroto et al. (2015a) mostraram que o aumento da pressão, nas extrações de óleos de sementes, apresentou efeitos positivos até uma certa pressão, acima desses valores ocorreram diminuições dos rendimentos de extrações. Esse fato ocorreu em decorrência da pressão excessiva diminuir a quantidade de espaços vazios da matriz oleaginosa por onde passaria o óleo. Os mesmos autores observaram que o aumento da temperatura de extração favorece o aumento do rendimento, pela diminuição da viscosidade de óleo e da dureza da semente. O aumento excessivo da temperatura reduz a qualidade do óleo produzido. Sementes com excessivos teores de umidade ou muito secas prejudicam o processo de extração, quanto menor a umidade maior a dureza, enquanto a maior quantidade de água restringe o movimento do óleo.

Velocidades de compressão muito elevadas podem causar a compactação da torta no início da operação, evitando que o óleo se movimente e seja expelido. Pressões crescentes podem ajudar a extrair os óleos (SUBROTO et al., 2015b). Ainda, a diminuição do tamanho da partícula aumenta a área superficial exposta à pressão aplicada. Apesar da grande área de superfície

formada pelo excesso de ruptura do material, a diminuição das partículas, também, diminuem os espaços vazios, limitando a saída do óleo durante a compressão (SUBROTO et al., 2015b).

As prensas hidráulicas são equipamentos constituídos por um pistão que comprime o material contido em um cesto contendo diversos orifícios de saída para o óleo, o pistão é acionado hidráulicamente podendo a operação ser manual ou motorizada (RITTNER, 1996).

As prensas hidráulicas constituem os equipamentos pioneiros nas extrações de óleos de sementes. Em razão de seus baixos rendimentos de extrações, as prensas hidráulicas têm sido substituídas por prensas mecânicas contínuas. Prensas do tipo *expeller*, geralmente, podem recuperar cerca de 75% a 95% do óleo presente nas sementes (MARTÍNEZ et al., 2013).

A prensa de parafusos, ou *expeller*, é uma prensa contínua. Nela, as sementes alimentam um cilindro de paredes espessas, contendo um parafuso rotativo polido de tamanho decrescente, esse tipo de prensa normalmente provoca o aquecimento das sementes (BRENNAN et al., 1990).

Uma forma de evitar o aquecimento da prensa *expeller* é utilizá-la a frio para as extrações de óleos vegetais. Em virtude do atrito, a prensagem é acompanhada pela liberação de calor. No entanto, as prensas modernas de parafuso são construídas de forma que reduzam o calor libertado por unidade de massa de matéria-prima processada, esse método aumenta a extração e preserva componentes bioativos, tais como vitaminas, provitaminas, fitosteróis, fosfolipídeos, entre outros (RABRENOVI et al., 2014; ROMBAUT et al., 2014).

2.6 Extração por solvente

A extração por solvente é a principal forma de obtenção de óleos vegetais por processos industriais. O primeiro local a utilizar a extração de óleos utilizando solvente foi, em 1855, na França; o solvente utilizado foi o dissulfeto

de carbono, com a finalidade de dissolver o azeite retido na torta de azeitona. No início dos anos 1920, na Alemanha, com a disponibilidade de solventes derivados de petróleo, foi criada a extração por imersão contínua em contra corrente e a extração por percolação em extrator contínuo de dois estágios, sendo as primeiras plantas de extração em escala contínua (JOHNSON; LUCAS, 1983; KEMPER, 2005). A extração com solvente normalmente apresenta maiores rendimentos de extrações e produz um óleo menos turvo que as extrações por prensagem (LIAUW et al., 2008; PRADHAN et al., 2010).

A extração com solvente é definida como operação de transferência de massa de uma matriz sólida para o solvente, envolvendo processos de lixiviação, lavagem, osmose, difusão e diálise. No caso das extrações de sementes oleoginosas, o óleo bruto é separado da torta por solvente, até que um estado de equilíbrio seja atingido (WILLIAMS, 2005). Existem três etapas principais neste processo de extração: (1) a penetração do solvente na célula, (2) formação de miscela intracelular, e (3) difusão do material extraído ao meio externo (JOHNSON; LUCAS, 1983; SCHNEIDER, 1980).

A escolha de um solvente adequado em combinação com o ajuste dos parâmetros operacionais influenciam os processos de transferência de massa (Li et al., 2014). Alguns fatores que influenciam o processo de extração por solvente têm sido estudados, ao longo dos anos, como, por exemplo, o tamanho de partícula, temperatura, pressão, agitação, umidade da semente, relação entre a quantidade de semente e solvente, aplicação de ultrassom, entre outros (FERNANDEZ et al., 2012; KMIECIAK et al., 1991; LEE; FU; CHONG, 2015; MEZIANE; KADI; LAMROUS, 2006; OLIVEIRA et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013).

A temperatura é um parâmetro importante nos processos de extrações. Em geral, o aumento da temperatura faz com que a solubilidade do óleo no solvente aumente e a viscosidade da solução diminua o que facilita a

transferência de massa do processo (AMARANTE et al., 2014). Além disso, o aumento da temperatura pode aumentar a energia cinética das moléculas de solvente, o que proporciona uma maior extração (JAVED et al., 2015). No entanto, o aumento excessivo da temperatura provoca a perda de qualidade do óleo extraído.

A razão mássica solvente-sólido é um dos parâmetros importantes na extração, em que uma diluição mais elevada (maior proporção de solvente em relação à semente) proporciona aumento no coeficiente de transferência de massa, produzindo maior extração de óleos (SETH et al., 2007). A agitação favorece o movimento convectivo no solvente, assim, compensando a gradual diminuição do gradiente causada pelo aumento da concentração do soluto (KRISHNAN et al., 2013).

O teor de água presente nas sementes destinadas à extração é outro fator que influencia no rendimento final. A presença de água nas partículas afeta, negativamente, a cinética e o rendimento de extração de óleo extraído durante o processo de lavagem e de difusão, isto porque a água altera a polaridade do solvente (SANTOS et al., 2015).

O efeito do tamanho da partícula no rendimento de extrações está associado ao aumento dos danos celulares e área superficial com a diminuição do tamanho das partículas. Isto favorece a extração do óleo presente na semente, no entanto, partículas excessivamente pequenas podem causar problemas operacionais como difícil separação das partículas que, muitas vezes, permanecem em suspensão (PATRICELLI et al., 1979).

A escolha do solvente é um fator crucial no rendimento de extração de óleo. De acordo com Johnson e Lucas (1983), em geral, é possível enumerar algumas propriedades desejáveis em solventes para extração:

- a) Alta solubilidade à elevada temperatura e baixa solubilidade à temperatura ambiente, característica que facilita a separação após a extração do solvente do óleo;
- b) Seletividade elevada à triacilgliceróis, não extraindo outros compostos como ceras, fosfolipídios entre outros;
- c) Baixa inflamabilidade;
- d) Boa estabilidade;
- e) Não reagir com equipamentos;
- f) Alta pureza;
- g) Ser facilmente removido do farelo;
- h) Preço baixo e sempre disponível no mercado.

A solubilidade dos lipídeos em solventes é um critério importante para a extração, dependendo fortemente dos tipos de lipídeos presentes e a proporção de lipídeos polares e não polares na amostra. A constante dielétrica pode ser utilizada como uma medida da polaridade do solvente, sendo um parâmetro chave nas determinações das interações entre soluto e solvente. Os solventes utilizados no presente trabalho apresentam constantes dielétricas iguais a 1,89 para hexano, 18,6 para isopropanol, 21,5 para acetona e 25,7 para etanol (TIR; DUTTA; AHMED, 2012). O hexano apresenta baixa constante dielétrica sendo utilizado para a extração de lipídeos apolares e muito pouco para lipídeos polares (BHATNAGAR; KRISHNA, 2013). No estudo de Johnson e Lusas (1983), os autores mencionaram que solventes polares podem, também, dissolver triglicérides.

O hexano é o solvente amplamente utilizado para a extração de óleos de sementes; comercialmente, o solvente é formado por uma mistura de 65% de n-hexano e 35% de ciclopentano e isômeros do hexano, apresentando ponto de ebulição entre 65-69°C (KEMPER, 2005). O solvente apresenta algumas

características favoráveis como: sua fácil recuperação (baixa temperatura de vaporização e menor calor latente de vaporização), elevada estabilidade, baixa corrosão, baixo resíduo de óleo na torta e produção de tortas inodoras (BECKER, 1978; JOHNSON; LUSAS, 1983; SETH et al., 2010). As elevadas porcentagens de extrações de óleos obtidas utilizando hexano estão relacionadas à sua capacidade de extrair compostos apolares, em razão de sua baixa polaridade (FILLY et al., 2014).

O solvente hexano apresenta inúmeras desvantagens, entre elas sua origem fóssil não renovável, inflamabilidade além de ser considerado uma neurotoxina (DAGOSTIN; CARPINE; CORAZZA, 2015; SAWADA et al., 2014; TABTABAEI; DIOSADY, 2013; TIR; DUTTA; AHMED, 2012;). Seu vazamento, durante o processo de extração e recuperação, foi identificado como um poluente do ar, uma vez que pode reagir com outros poluentes para produzir ozônio e oxidantes fotoquímicos (WAN et al., 1995; HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000).

Ao longo dos anos, tem - se estudado a substituição do hexano por outros solventes devido a preocupações relacionadas ao meio ambiente e à saúde pública (LI et al., 2014; OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013; TIR; DUTTA; AHMED, 2012). Vários solventes alternativos têm sido propostos, para substituir o hexano na extração de óleos vegetais, incluindo o uso de tricloroetileno, n-heptano, etanol, isopropanol e n-propanol (DAGOSTIN; CARPINE; CAROZZA, 2015; GANDHI et al., 2003; JAVED et al., 2015; LEE; FU; CHONG, 2015; LENARDÃO et al., 2003; LIAUW et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2013; SAWADA et al., 2014; SETH et al., 2007).

Entre os solventes alternativos, encontram-se álcoois de cadeia curta, principalmente, o etanol e isopropanol, que têm como vantagens a maior segurança com relação à saúde humana e ambiental e menor probabilidade de ocorrência de problemas operacionais (RODRIGUES; ARACAVAL; ABREU,

2010; RUSSIN et al., 2011). Por causa de sua natureza polar, estes solventes apresentam a capacidade de solubilizar menos óleo que hexano, porque eles apresentam uma solubilidade limitada em relação a triacilgliceróis, sendo capazes de solubilizar, além do óleo, também, a água e outros componentes polares presentes na matriz. A fim de aumentar a solubilidade, algumas ferramentas termodinâmicas podem ser utilizadas, como o aumento da pressão e/ou da temperatura ou uma adição de cossolvente para a mistura (DAGOSTIN et al., 2015; DAGOSTIN; CARPINE; CAROZZA, 2015).

O etanol (ponto de ebulição 78,4 °C) é produzido por um processo biotecnológico que não gera resíduos tóxicos e é considerado seguro para a saúde humana. Economicamente, as vantagens do etanol também são evidentes porque é produzido em larga escala no Brasil e pode ser facilmente recuperado para posterior reutilização (OLIVEIRA; GARAVAZO; RODRIGUES, 2012; SAXENA; SHARMI; SAMBI, 2011).

A solubilidade dos óleos vegetais em etanol é dependente da temperatura e do conteúdo de água presente no solvente (JHONSON; LUSAS, 1983). A solubilidade de óleos vegetais em etanol depende da temperatura e do teor de água presente no solvente (AMARANTE et al., 2014; JOHNSON; LUSAS, 1983; OLIVEIRA; GARAVAZO; RODRIGUES, 2012; OLIVEIRA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2011; SAWADA et al., 2014; SANTOS et al., 2015). Muitos estudos anteriores relacionados à extração de óleos utilizando etanol mostraram maior extração de açúcares, fosfatídios, pigmentos e ceras (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; GOUVEIA et al., 2007; REGITANO-D'ARCE; ASSIS; LIMA, 1994; TERIGAR et al., 2011;).

O isopropanol (IPA, propanol e 2-propanol), por sua vez, apresenta ponto de ebulição igual a 82,5 °C podendo ser produzido por petróleo e fontes renováveis. A extração com isopropanol produz óleo de alta qualidade contendo elevadas quantidades de tocoferóis e compostos fenólicos, além de ser mais

seguro e menos tóxico do que o hexano (BAKER; SULLIVAN, 1983; GANDHI et al., 2003). De acordo com Tir, Dutta e Ahmed (2012), pesquisas sugerem que o isopropanol é um melhor solvente de compostos apolares que o etanol. Além disso, o óleo obtido por isopropanol é considerado mais estável que o óleo obtido com hexano por apresentarem compostos que inibem ou retardam a oxidação lipídica como, por exemplo, compostos antioxidantes.

O isopropanol (159 cal/g) e o etanol (200 cal/g) apresentam calor latente de vaporização superior ao hexano (80 cal/g), requerendo mais energia para separar o óleo do solvente por destilação. Etanol e isopropanol são bons solventes em temperaturas próximas ao seu ponto de ebulição, desde que eles permaneçam na forma líquida. Uma vantagem da utilização destes solventes é a baixa solubilidade do óleo em temperaturas inferiores, sendo a redução da temperatura uma forma de separar o óleo do solvente, em substituição à destilação. O uso deste método de recuperação do solvente alcoólico requer 25-30 % menos energia que o processo de destilação normalmente realizado para o hexano (ABRAHAM; HRON; KOLTUN, 1988; FRANCO; SINEIRO; NUNEZ, 2009; JHONSON; LUSAS, 1983).

Outra variável que deve ser estudada no processo de extração é o índice de retenção. O índice de retenção é um importante parâmetro a ser analisado, ele mede a quantidade de solução aderida no inerte (inerte são os componentes da matriz que não são extraídos pelos solventes). Essa variável impacta de forma importante no projeto de extratores, pois influencia no número de estágios da extração e, também, na etapa de recuperação do solvente, quanto mais solução aderida à matriz, maior o custo operacional do projeto (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

Rittner (1992) e Wisniak, Hillel e Katz (1987) observaram que os valores de índice de retenção, para etanol e isopropanol, são sempre superiores aos valores obtidos pelo hexano. Os rendimentos de extração de sólidos

solúveis, o índice de retenção e atividade antioxidante nas sementes oleaginosas são fortemente dependentes da natureza do solvente de extração, devido à presença de diferentes compostos que apresentam variadas características químicas e polaridades (PESCHEL et al., 2006). Isso ocorre pela maior interação dos solventes com a superfície da matriz sólida. Em geral, a quantidade de solução aderida ao inerte depende da viscosidade da solução, tamanho de partícula e da afinidade físico-química entre a solução e a matriz oleaginosa (WISNIAK; HILLEL; KATZ, 1987).

As características de solubilidade das cetonas são semelhantes a dos álcoois. Dentre os compostos cetônicos, a acetona (ponto de ebulição 56 °C) apresenta menor rendimento de extração de óleo e extrai facilmente componentes mais polares, tais como fosfolipídios. Acetona foi considerada como um bom substituto para a isopropanol porque tem um calor latente de vaporização inferior. A acetona apresenta menor ponto de ebulição que o hexano e não é considerado um poluente do ar. Suas desvantagens são um maior perigo de fogo, embora não superior ao hexano, além de produzir uma torta com odor ruim (KUK; TETLOW; DOWD, 2005; TIR; DUTTA; AHMED, 2012). Diminuir o teor de água nas sementes resolve o problema do odor ruim da torta (KUK; TETLOW; DOWD, 2005).

Diferentes quantidades de compostos antioxidantes podem ser extraídas das sementes usando solventes com diferentes polaridades. Os maiores rendimentos de extrações de fenólicos pelos solventes polares podem ser explicados pelo fato de que as substâncias fenólicas são principalmente polares (CHIRINOS et al., 2007; BHATNAGAR; KRISHMA, 2013; MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013). Em relação aos solventes polares, o etanol é um dos mais utilizados na extração de antioxidantes porque é considerado seguro e proporciona um bom rendimento de extração (MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013).

2.7 Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom, também, tem se tornado um método eficaz para extração de óleos e gorduras em alternativa às técnicas de extração convencional utilizadas. Diversos estudos mostram a extração de óleo presente em diferentes sementes (BARIZAO et al., 2015; BARRALES; RESENDEZ; MARTINEZ, 2015; LEE; FU; CHONG, 2015; LI et al., 2015; SANTOS et al., 2015).

A diferença fundamental entre som e ultrassom é a frequência de onda, a onda ultrassônica tem frequências acima da faixa audível (> 20 kHz) e menor frequência que as microondas (até 10 MHz). O ultrassom, também, pode ser classificado como baixa intensidade de sonicação (< 1 W/cm²) e alta intensidade de sonicação (10-1000 W/cm²). A faixa de intensidade inferiores a 1 W/cm² é utilizada em técnicas analíticas não destrutivas para avaliar a composição química, estrutura e estado físico da matéria, enquanto a alta intensidade de sonicação é utilizada em processos de extrações (TIWARI, 2015).

A extração por ultrassom tem sido atribuída à propagação das ondas de alta pressão e aos efeitos da cavitação (VILKHU et al., 2008). De acordo com Mulet et al. (2003), quando as ondas de ultrassons de alta potência são aplicadas a um sistema sólido-líquido, elas provocam compressão e expansão contínua das moléculas, estes criam um "efeito esponja", o que faz com que o solvente líquido se movimente por meio de micro canais nas partículas sólidas. Esta técnica utiliza menores temperaturas e tempos de extrações podendo favorecer a melhoria de qualidade dos óleos obtidos (LI; PORDESIMO; WEISS, 2004; LOU et al., 2010).

A principal força motriz para a extração utilizando ultrassom é a cavitação. Quando ultrassons se propagam por qualquer meio, induz uma série de compressões e descompressões. Tais alterações de pressão formam microbolhas em líquidos, o fenômeno de colapso das bolhas formadas por

ultrassom é conhecido como “cavitação acústica”. A implosão das bolhas causam perturbações, como degradação de membranas e células e turbulência do meio, resultando na melhoria do rendimento de extração; uma possível desvantagem da utilização de ultrassom é que pode ocorrer o aumento dos radicais livres presentes (TIWARI, 2015).

De acordo com Tiwari (2015), o efeito da cavitação depende das características das ondas (frequência e intensidade), das propriedades do solvente (viscosidade e tensão superficial) e das condições ambientais (pressão e temperatura).

A intensidade da cavitação diminui com o aumento da pressão de vapor e da tensão superficial. Isto é verdade em consequência da elevada força de coesão existente em líquidos, o aumento da tensão superficial torna a cavitação mais difícil. Solvente com elevada pressão de vapor forma vapores de solventes que preenchem as bolhas de cavitação e tendem a entrar em colapso com menor violência. O aumento da viscosidade, também, prejudica a cavitação (LEE; FU; CHONG, 2015).

2.8 Extração aquosa

O uso de água como um meio de extração é alternativo à utilização de prensa e solventes orgânicos. Comparado com métodos de processamento tradicionais, a extração aquosa pode extrair óleo e proteína simultaneamente e tem pouco impacto sobre o meio ambiente. O óleo é extraído pela sua baixa solubilidade e capacidade de flutuar em água quente. Já a proteína dissolve em água e pode ser recuperada, posteriormente, por precipitação por adição de ácido ou separação por membrana (LAMSAL; JOHNSON, 2007; LI et al., 2016; ZHENG et al., 2015). As extrações aquosas podem ser realizadas com adição de ácido ou base e normalmente é conduzida em temperaturas entre 45 °C e 85 °C,

a fim de aumentar os rendimentos de extrações (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000).

A extração aquosa elimina os problemas associados com a utilização de solventes orgânicos e, possivelmente, melhora a qualidade do óleo. No entanto, a extração aquosa tem certas limitações. Face à baixa solubilidade de óleo em água, a eficiência de extração aquosa é menor em comparação com a extração de hexano. Outro fator importante a ser considerado é que, durante as extrações aquosas, são formadas emulsões, sendo necessários tratamentos adicionais nestas extrações para separar parte do óleo (AMARASINGHE; KUMARASIRI; GANGODAVILAGE, 2009; HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000; KHOEI; CHEKIN, 2016). A baixa recuperação de óleo é a principal desvantagem deste processo de extração que pode ser melhorada empregando-se enzimas (LATIF et al., 2011).

2.9 Extração aquosa enzimática

Uma tecnologia mais moderna para a extração de óleo propõe o uso de enzimas para auxiliar no rompimento da parede e da membrana celular que envolve o óleo. Os processos industriais de extração de óleo que utilizam enzimas, em geral, causam baixo impacto ambiental, reduzem o consumo de energia e aumentam a qualidade do produto final. O uso de enzimas, na extração de óleos vegetais, foi pesquisado intensamente nas últimas décadas e foi aplicado para todas as oleaginosas de interesse comercial. O método de extração enzimática aquosa utiliza enzimas (por exemplo, celulase, hemicelulase, pentosanase, amilase, glucanase e protease), para decompor as paredes celulares e os corpos lipídicos presentes nos vegetais, propiciando maior rendimento na extração de óleos, melhoria na qualidade nutricional da torta e aumento na estabilidade do produto final (CHABRAND et al., 2008; CHABRAND; GLATZ, 2009; LATIF; ANWAR; ASHRAF, 2007; LATIF et al., 2008; LATIF

et al., 2011; MAN; KARIN; TENG, 1997; RIBEIRO et al., 2016; SANTOS; FERRARI, 2005; SHARMA; KHARE; GUPTA, 2002;).

Há estudos comparativos entre o processo de extração enzimático e a obtenção clássica de óleos e gorduras pelo uso de solventes orgânicos, mostrando que existe diferença na composição lipídica dos produtos finais. Foi constatado que os diferentes métodos de extração influenciaram ligeiramente nas quantidades relativas dos ácidos graxos o que pode ser vantajoso em alguns casos. Observou-se, também, que os atributos de qualidade tais como percentual relativo de ácido oléico, porcentagem total de ácidos graxos insaturados, índice de iodo, ácidos graxos livres, índice de insaponificáveis e a cor do óleo eram melhores no produto extraído com enzima do que no produto extraído com solvente (ABDULKARIM et al., 2005; DZONDO-GADET et al., 2005). Entretanto Nascimento et al. (2008) não observaram diferenças significativas na composição em ácidos graxos entre os óleos da semente de açaí extraídos com éter de petróleo e usando tecnologia enzimática.

O rendimento de extração de óleo utilizando método aquoso enzimático é superior ao método utilizando apenas água e inferior à extração utilizando solventes como o hexano (LATIF; ANWAR; ASHRAF, 2007; LATIF; DIOSADY; ANWAR, 2008). O controle dos principais parâmetros operacionais como o tempo, concentração de enzima, pH, temperatura de incubação e o uso de diferentes complexos enzimáticos podem viabilizar o custo do processo de extração de óleo vegetal (FREITAS et al., 2006; SOTO; CHAMY; ZUNIGA, 2007).

Pode-se citar, como fatores negativos da utilização de enzimas para extração de óleo, o custo das enzimas, além disso, durante a extração aquosa enzimática, uma emulsão rica em óleo é formada, para obter um elevado rendimento de extração; os componentes formadores da emulsão devem ser separados. A emulsão é estabilizada por proteínas, fosfolipídeos e carboidratos o

que dificulta o processo de separação (CHABRAND et al., 2008; LI et al., 2014).

A aplicação da tecnologia enzimática na indústria de óleos pode ser feita por extração aquosa ou extração combinada. Na extração combinada, o extrato enzimático é adicionado, durante a etapa de cozimento, antes da prensagem do grão ou polpa, proporcionando uma pré-ruptura do tecido celular e aumentando o rendimento da prensagem (COURI; FREITAS, 2001).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos estudos, pode-se mostrar que as sementes dos frutos de marolo e graviola são ricas em lipídeos, proteínas, fibras e apresentam elevados valores energéticos. Os ácidos graxos presentes em maiores proporções nas frações lipídicas das sementes foram os ácidos oleico, linoleico e palmítico. As sementes de marolo apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante quando comparado às sementes de graviola. Sendo assim, elas apresentam potencial para serem utilizadas no desenvolvimento de produtos alimentícios e/ou farmacêuticos, sendo mais uma alternativa para contribuir com a economia da região.

Face à necessidade da substituição de hexano por solventes alternativos em processos de extrações, dentre eles está o etanol. As extrações realizadas utilizando etanol apresentam menores rendimentos de extrações de sólidos solúveis que as extrações realizadas utilizando hexano, no entanto o etanol proporciona o aumento no rendimento de extração de compostos fenólicos e a capacidade antioxidante, obtendo óleos com diferentes concentrações de compostos minoritários.

A fim de aumentar a solubilidade do óleo neutro em etanol, aumentando, assim, o rendimento de extração, alguns artifícios termodinâmicos podem ser utilizados, como o aumento da pressão e da temperatura de operação ou uma adição de cossolvente na mistura do solvente. Neste contexto, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) tendo como variáveis independentes: fração mássica de hexano (X1; % m/m) no solvente, fração mássica do isopropanol (X2;% m/m) no solvente e temperatura de extração (X3). Ao analisar em conjunto as variáveis respostas, vimos que as extrações realizadas utilizando 10 % de hexano, 10% de isopropanol, 80 % de etanol a 45 °C apresentaram as maiores eficiências (maiores teores de sólidos solúveis e

fenólicos e menores valores de índice de retenção) de extrações para ambas as sementes.

Ao utilizar a técnica de extração assistida por ultrassom, pode-se mostrar que o solvente hexano seguido da acetona proporcionou os maiores rendimentos de extrações de sólidos solúveis. Pode esta técnica ser utilizada em substituição as técnicas convencionais.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- a) Ampliar a quantificação de compostos presentes nas sementes de marolo e graviola;
- b) Analisar a solubilidade do óleo extraído nos diferentes solventes e temperaturas;
- c) Estudo cinético das extrações dos compostos minoritários presentes nas sementes de graviola e marolo;
- d) Estudar o equilíbrio líquido-líquido entre os óleos obtidos e os solventes;
- e) Avaliação o efeito adição de água ao etanol nas extrações.

REFERÊNCIAS

- ABDULKARIM, S. M. et al. Some physico-chemical properties of Moringa oleifera seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, Barking, v. 93, n. 2, p. 253-263, Nov. 2005.
- ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. Modeling the solvent-extraction of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 65, n. 1, p. 129-135, Jan. 1988.
- ADEEKO, K. A.; AJIBOLA, O. O. Processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil. **Journal of Agricultural Engineering Research**, Londres, v. 45, n. 1, p. 31-43, Jan. 1990.
- ADEFEGHA, S. A.; OYELEYE, S. I.; OBOH, G. Distribution of phenolic contents, antidiabetic potentials, antihypertensive properties, and antioxidative effects of soursop (*Annona muricata* L.) fruit parts in vitro. **Biochemistry Research International**, Cairo, p. 01-08, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/bri/2015/347673/>>. Acesso em: 19 jan. 2016.
- ALMEIDA, M. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 7, p. 2155-2159, Aug. 2011.
- ALMEIDA, S. P. Frutas nativas do cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: Embrapa, 1998. p. 247-281.
- AMARANTE, R. C. A. et al. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824-6829, Apr. 2014.
- AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; KUMARASIRI, M. P. M.; GANGODAVILAGE, N. C. Effect of method of stabilization on aqueous extraction of rice bran oil. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 87, n. 1, p. 108-114, June 2009.
- AQUINO, L. P. et al. Extraction of oil from pequi fruit (*Caryocar Brasiliense*, Camb.) using several solvents and their mixtures. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 62, n. 3, p. 245-252, July/Sept. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. São Paulo: Abiove, 2016. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

BAKER, E. C.; SULLIVAN, D. A. Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl-alcohol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 7, p. 1271-1277, July 1983.

BARIZAO, E. O. et al. Application of response surface methodology for the optimization of ultrasound-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. **Food Analytical Methods**, New York, v. 8, n. 9, p. 2392-2400, Oct. 2015.

BARRALES, F. M.; REZENDE, C. A.; MARTINEZ, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 104, p. 183-192, Sept. 2015.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 7-9, Jan. 1948.

BECKER, W. Solvent extraction of soybean. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 55, n. 1, p. 754-761, Nov. 1978.

BHATNAGAR, A. S.; KRISHNA, A. G. G. Effect of extraction solvent on oil and bioactives composition of commercial Indian Niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) Seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 90, n. 8, p. 1203-1212, Aug. 2013.

BRASIL. Resolução ANVS/MS n°270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

BRENNAN, J. G. et al. **Food engineering operations**. England: Elsevier Applied Science, 1990. 706 p.

CHABRAND, R. M. et al. Destabilization of the emulsion formed during aqueous extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 85, n. 4, p. 383-390, Apr. 2008.

CHABRAND, R. M.; GLATZ, C. E. Destabilization of the emulsion formed during the enzyme-assisted aqueous extraction of oil from soybean flour. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 45, n. 1, p. 28-35, July 2009.

CHIRINOS, R. et al. Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavo) tubers. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 55, n. 2, p. 217-225, June 2007.

COSTA, J. D. P.; FREITAS, F. R. E. M.; COSTA, J. M. C. da. Study of the physicochemical characteristics of soursop powder obtained by spray-drying. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 663-666, out./dez. 2014.

COTA, L. G. et al. Genetic diversity of *Annona crassiflora* (Annonaceae) in northern Minas Gerais State. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 10, n. 3, p. 2172–2180, set. 2011.

COURI, S.; FREITAS, S. P. Aplicação de enzimas na extração aquosa de óleos vegetais. In: PASTORE, G. (Org.). **Ciência de alimentos: avanços e perspectivas**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. p. 28-32.

CUEVAS, Y. et al. The antioxidant activity of soursop decreases the expression of a member of the NADPH oxidase family. **Food & Function**, Cambridge, v. 5, n. 2, p. 303-309, Feb. 2014.

DAGOSTIN, J. L. A. et al. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil plus ethyl esters plus (ethanol plus water)}. **Fuel**, Londres, v. 141, p. 164-172, Feb. 2015.

DAGOSTIN, J. L.; CARPINE, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, Nov. 2015.

DAMIANI, C. et al. Changes in the physicochemical and microbiological properties of frozen araca pulp during storage. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, p. 19-27, fev. 2013.

DAMIANI, C. et al. Characterization of fruits from the savanna: Araça (*Psidium guineensis* Sw.) and Marolo (*Annona crassiflora* Mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 723-729, 2011.

DAMIANI, C. et al. Study of the shelf-life of a mixed araca (*Psidium guineensis* Sw.) and marolo (*Annona crassiflora* Mart.) jam. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 334-343, Apr./June 2012.

DAMORADAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. **Química de alimentos de fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DIAS, D. D. R. C. et al. Effect of sonication on soursop juice quality. **Lwt-Food Science and Technology**, Londres, v. 62, n. 1, p. 883-889, June 2015.

DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas exóticas**. Jaboticabal: FUNEP, 1998. 205 p.

DRAGANO, N. R. et al. Influence of Marolo (*Annona crassiflora* Mart.) pulp intake on the modulation of mutagenic/antimutagenic processes and its action on oxidative stress in vivo. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 65, n. 4, p. 319-325, Sept. 2010.

DZONDO-GADET, A. et al. Characterisation and nutritional interest of safou pulp oil. **Process Biochemistry**, Londres, v. 40, n. 1, p. 307-312, Jan. 2005.

EGYDIO, A. P. M.; SANTOS, D. Y. A. C. Underutilized annona species from the Brazilian Cerrado and Amazon Rainforest: a study on fatty acids profile and yield of seed oils. **Economic Botany**, New York, v. 65, n. 3, p. 329-333, Sept. 2011.

EMIR, D. D.; AYDENIZ, B.; YILMAZ, E. Effects of roasting and enzyme pretreatments on yield and quality of cold-pressed poppy seed oils. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, Ankara, v. 39, n. 2, p. 260-271, Apr. 2015.

ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2005. 184 p.

EZEH, O.; GORDON, M. H.; NIRANJAN, K. Enhancing the recovery of tiger nut (*Cyperus esculentus*) oil by mechanical pressing: Moisture content, particle size, high pressure and enzymatic pre-treatment effects. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, n. 1, p. 354-361, Mar. 2016.

FASAKIN, A. O. et al. Compositional analyses of the seed of sour sop, *Annona muricata* L., as a potential animal feed supplement. **Scientific Research and Essays**, Abuja, v. 3, n. 10, p. 521-523, Oct. 2008.

FERNANDEZ, M. B. et al. Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: Parameter comparison of nonlinear models. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 111, n. 4, p. 682-689, Aug. 2012.

FILIP, S. et al. Chemical composition and antioxidant properties of *Ocimum basilicum* L. extracts obtained by supercritical carbon dioxide extraction: Drug exhausting method. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 109, p. 20-25, Mar. 2016.

FILIP, V. et al. A versatile apparatus for the bench scale bleaching and deodorisation of vegetable oils. **Czech Journal of Food Sciences**, Praga, v. 33, n. 6, p. 537-544, 2015.

FILLY, A. et al. Extraction of aroma compounds in blackcurrant buds by alternative solvents: Theoretical and experimental solubility study. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 17, n. 12, p. 1268-1275, Dec. 2014.

FRANCO, D. et al. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 79, n. 1, p. 150-157, Mar. 2007.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; NUNEZ, M. J. Analysis of variables and modeling of *gevuina* avellana oil extraction with ethanol near azeotrope conditions. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 31, n. 5, p. 664-681, Oct. 2009.

FREITAS, L. et al. Produção de ácidos graxos polinsaturados por via enzimática: revisão dos princípios tecnológicos do processo parte 2: importantes aspectos da alternativa biotecnológica. **Ciência e Cultura**, Barretos, v. 1, n. 1, p. 50-60, nov. 2006.

GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 369-375, Mar. 2003.

GEORGE, V. C. et al. Antioxidant, DNA protective efficacy and HPLC analysis of *Annona muricata* (soursop) extracts. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 4, p. 2328-2335, Apr. 2015.

GOUVEIA, L. et al. Functional food oil coloured by pigments extracted from microalgae with supercritical CO₂. **Food Chemistry**, Baking, v. 101, n. 2, p. 717-723, 2007.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Extraction of rice bran oil using aqueous media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Chichester Sussex, v. 75, n. 5, p. 348-352, May 2000.

JAVED, F. et al. Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 357-362, Aug. 2015.

JIMENEZ, V. M. et al. Identification of phenolic compounds in soursop (*Annona muricata*) pulp by high-performance liquid chromatography with diode array and electrospray ionization mass spectrometric detection. **Food Research International**, Essex, v. 65, p. 42-46, Nov. 2014.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229-242, Feb. 1983.

JUNQUEIRA, N. T. V. et al. **Graviola para exportação: aspectos fitossanitários**. Brasília: Embrapa, 1996. 67 p.

KELMER, G. A. R.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V. Determination of essential, non-essential, and potentially toxic elements in Graviola (*Annona muricata* L.) pulp by ICP OES and GF AAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 26, n. 10, p. 1981-1987, Oct. 2015.

KEMPER, T. G. Oil extraction. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and products**: volume 5. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. p. 57-98.

KHA, T. C. et al. Ultrasound-assisted aqueous extraction of oil and carotenoids from microwave-dried gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) aril. **International Journal of Food Engineering**, Berlin, v. 11, n. 4, p. 479-492, Aug. 2015.

KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, n. 1, p. 503-507, Mar. 2016.

KMIECIAK, S. et al. Oil extraction from olive foot cake with acidic hexane. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 42, n. 1, p. 46-50, Jan./Feb. 1991.

KRISHNAN, K. R. et al. Kinetic modeling of spice extraction from *S. aromaticum* and *C. cassia*. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 3, p. 326-332, Aug. 2013.

KUK, M. S.; HRON, R. J. Cottonseed extraction with a new solvent system: isohexane and alcohol mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 75, n. 8, p. 927-930, Aug. 1998.

KUK, M. S.; TETLOW, R.; DOWD, M. K. Cottonseed extraction with mixtures of acetone and hexane. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 82, n. 8, p. 609-612, Aug 2005.

LAMSAL, B. P.; JOHNSON, L. A. Separating oil from aqueous extraction fractions of soybean. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 84, n. 8, p. 785-792, 2007.

LATIF, S. et al. Aqueous enzymatic process for oil and protein extraction from *Moringa oleifera* seed. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 113, n. 8, p. 1012-1018, Aug. 2011.

LATIF, S.; ANWAR, F.; ASHRAF, M. Characterization of enzyme-assisted cold-pressed cottonseed oil. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 14, n. 4, p. 424-436, Dec. 2007.

LATIF, S.; DIOSADY, L. L.; ANWAR, F. Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from canola (*Brassica napus* L.) seeds. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 110, n. 10, p. 887-892, Oct. 2008.

LEE, S. Y.; FU, S. Y.; CHONG, G. H. Ultrasound-assisted extraction kinetics, fatty acid profile, total phenolic content and antioxidant activity of green solvents' extracted passion fruit oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1831-1838, Aug. 2015.

LENARDÃO, E. J. et al. "Green chemistry" – os 12 princípios da química verde e a sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123–129, jan./fev. 2003.

LI, H. Z.; PORDESIMO, L.; WEISS, J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. **Food Research International**, Essex, v. 37, n. 7, p. 731-738, Aug. 2004.

- LI, H.-Z. et al. Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 76, p. 18-24, Dec. 2015.
- LI, P. et al. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 173, p. 15-24, Mar. 2016.
- LI, Y. et al. Optimization of ethanol-ultrasound-assisted destabilization of a cream recovered from enzymatic extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 91, n. 1, p. 159-168, Jan. 2014.
- LIAUW, M. Y. et al. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamica. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, Islamabad, v. 3, n. 3, p. 49-54, June 2008.
- LIMA, M. A. C. de. O cultivo da gravioleira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 385-566, dez. 2004.
- LIMA, M. A. C. et al. Mudanças relacionadas ao amaciamento da graviola durante a maturação pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 12, p. 1707-1713, dez. 2006.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 1998. 384 p.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n. 6, p. 1167-1172, June 2014.
- MACHADO, M. T. C.; MELLO, B. C. B. S.; HUBINGER, M. D. Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 450-457, Aug. 2013.

MAN, Y. B. C.; KARIM, M.; TENG, C. T. Extraction of coconut oil with *Lactobacillus plantarum* 1041 IAM. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 74, n. 9, p. 1115-1119, Sept. 1997.

MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of moringa (*Moringa Oleifera*) seed kernel oil using response surface methodology. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 85, n. 4, p. 328-335, Dec. 2007.

MARTINEZ, M. L. et al. Screw press extraction of almond (*Prunus dulcis* (Miller) DA Webb): oil recovery and oxidative stability. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 119, n. 1, p. 40-45, Nov. 2013.

MATA, M. E. R. M. C. et al. Obtenção de Graviola em pó pelo processo de liofilização. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 165-172, 2005.

MELO, J. T. Araticum. In: VIEIRA, R. F. et al. **Furtas nativas da Região Centro-Oeste do Brasil**. Brasília: Embrapa, 2006. p. 62-74.

MEZIANE, S.; KADI, H.; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 57, n. 2, p. 175-179, Apr./June 2006.

MULET, A. et al. New food drying technologies: use of ultrasound. **Food Science and Technology International**, Londres, v. 9, n. 3, p. 215-221, June 2003.

NASCIMENTO, R. J. S. et al. Fattyacids composition of acai pulp oil obtained by enzymatic technology and hexane. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 498-502, jun. 2008.

NAVES, R. V. et al. Determinação de características físicas em frutos e teor de nutrientes, em folhas e no solo, de três espécies frutíferas de ocorrência natural nos cerrados de Goiás. **Anais Escola de Agronomia e Veterinária**, Goiânia, v. 25, n. 2, p. 107-114, 1995.

NWOKOCHA, L. M.; WILLIAMS, P. A. New starches: physicochemical properties of sweetsop (*Annona squamosa*) and soursop (*Annona muricata*) starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 78, n. 3, p. 462-468, Oct. 2009.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2. ed. Technomic Publishing, 2004. 744 p.

OFORI-BOATENG, C.; TEONG, L. K.; JITKANG, L. Comparative energy analyses of *Jatropha curcas* oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes. **Energy Conversion and Management**, Londres, v. 55, p. 164-171, Mar. 2012.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 110, n. 3, p. 418-427, June 2012.

OLIVEIRA, E. N. A. et al. Physical and chemical stability of soursop liqueurs during storage under ambient conditions. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 19, n. 3, p. 245-251, mar. 2015.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D. de; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug. 2013.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol-A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 22-31, Jan. 2012.

OYINLOLA, A.; OJO, A.; ADEKOYA, L. O. Development of a laboratory model screw press for peanut oil expression. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 64, n. 2, p. 221-227, Sept. 2004.

PATRICELLI, A. et al. Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da seme decorticati di girasole. **La Revista Italiana Delle Sostanze Grasse**, Milão, v. 56, n. 4, p. 136-142, Apr. 1979.

PEREIRA, N. D. P. et al. Extraction, determination of the fatty profile and potential application of oil from the seeds of *Bombacopsis retusa* (Mart. & Zucc.) A. Robyns. **Acta Scientiarum-Technology**, Maringa, v. 35, n. 3, p. 573-579, jul./set. 2013.

PESCHEL, W. et al. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, Barking, v. 97, n. 1, p. 137-150, July 2006.

PIMENTA, L. P. S. et al. Biological screening of Annonaceous Brazilian Medicinal Plants using *Artemia salina* (Brine Shrimp Test). **Phytomedicine**, Stuttgart, v. 10, n. 2-3, p. 209-212, Mar. 2003.

- PRADHAN, R. C. et al. Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 98, n. 4, p. 393-397, June 2010.
- PRADO, J. M. et al. Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 109, n. 2, p. 249-257, Mar. 2012.
- PRZYBYLSKI, R. et al. Canola oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. p. 61-122.
- RABRENOVIC, B. B. et al. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds. **Lwt-Food Science and Technology**, Londres, v. 55, n. 2, p. 521-527, Mar 2014.
- RATZ-LYKO, A. et al. The effect of enzymatic hydrolysis on the biological properties of *Oenothera biennis*, *Borago officinalis* and *Nigella sativa* seedcake by-products from oil pressing. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 49, n. 7, p. 1689-1698, July 2014.
- REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; ASSIS, R. P.; LIMA, U. A. Functional properties of sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caraca, v. 44, n. 1, p. 29-32, Mar. 1994.
- REN, G. et al. Enhanced extraction of oil from flaxseed (*linum usitatissimum* l.) using microwave pre-treatment. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 64, n. 10, p. 1043-1047, Oct. 2015.
- RIBEIRO, J. F. et al. **Araticum**. Jaboticabal: Funep, 2000. 52 p. (Série Frutas Nativas, 12).
- RIBEIRO, M. C. et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 386-392, abr./jun. 2012.
- RIBEIRO, S. A. et al. Improvements in the quality of sesame oil obtained by a green extraction method using enzymes. **Lwt-Food Science and Technology**, Londres, v. 65, p. 464-470, Jan 2016.
- RITTNER, H. Extraction of vegetable-oils with ethyl-alcohol. **Oleagineux**, Paris, v. 47, n. 1, p. 39-42, Jan. 1992.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 1996. 559 p.

ROCHA, C. et al. Elaboration and evaluation of yogurt with cerrado fruits taste. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 26, n. 2, p. 255-266, jul./dez. 2008.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 132, n. 1, p. 84-92, Aug. 2014.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Ethanolic extraction of soybean oil: oil solubility equilibria and kinetic studies. **International Conference on Chemical and Process Engineering**, Florença, v. 24, n. 1-3, p. 811-816, May 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVALA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, Nov. 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813-820, Apr. 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 73, n. 4, p. 370-378, Apr. 2006.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of *Annona crassiflora*: Characterization of major components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 3, p. 1048-1054, 2007b.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of cerrado fruits. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 53-60, jan./mar. 2007a.

ROESLER, R. et al. Evaluation of the antioxidant properties of the Brazilian Cerrado fruit *Annona crassiflora* (Araticum). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 102-107, Mar. 2006.

ROMBAUT, N. et al. Grape seed oil extraction: Interest of supercritical fluid extraction and gas-assisted mechanical extraction for enhancing polyphenol co-

extraction in oil. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 17, n. 3, p. 284-292, Mar. 2014.

RUSSIN, T. A. et al. Alternative techniques for defatting soy: a practical review. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 2, p. 200-223, Feb. 2011.

SACRAMENTO, S. et al. Caracterização física e química de frutos de três tipos de gravioleira (*Annona muricata* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 225, p. 329-331, ago. 2003.

SANTANA, F. C. et al. Chemical composition and antioxidant capacity of brazilian passiflora seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 80, n. 12, p. 2647-2654, Dec. 2015.

SANTANA, I. et al. Avocado (*Persea americana* Mill.) oil produced by microwave drying and expeller pressing exhibits low acidity and high oxidative stability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 117, n. 7, p. 999-1007, July 2015.

SANTOS, D. N. e et al. Study of supercritical extraction from Brazilian cherry seeds (*Eugenia uniflora* L.) with bioactive compounds. **Food and Bioprocess Processing**, Rugby, v. 94, n. 1, p. 365-374, Apr. 2015.

SANTOS, G. G.; SILVA, M. R. Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomez) ice cream prepared with fat replacers and sugar substitutes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 621-628, jul./set. 2012.

SANTOS, P. et al. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: global yield, kinetics and fatty acid composition. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 107, p. 75-83, Jan. 2016.

SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Extração aquosa enzimática de óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 132-138, jan./mar. 2005.

SANTOS, S. B. et al. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha curcas* L. using ethanol as a solvent. **International Journal of Chemical Engineering**, New York, p. 01-09, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijce/2015/871236/>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, Essex, v. 62, n. 1, p. 662-670, Aug. 2014.

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 62, n. 2, p. 198-205, Apr./June 2011.

SCHNEIDER, F. H. Zur extraktiven lipid-freisetzung aus pflanzlichen Zellen. **Fette, Seifen, Anstrichmittel**, Leinfelden, v. 82, n. 1, p. 116-123, 1980.

SETH, S. et al. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropanol e hexane. **Food and Bioprocess Technology**, Nova York, v. 3, n. 1, p. 121-127, Feb. 2010.

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, Londres, v. 97, n. 2, p. 209-217, June 2007.

SHAO, P. et al. Chemical composition, thermal stability and antioxidant properties of tea seed oils obtained by different extraction methods: supercritical fluid extraction yields the best oil quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 117, n. 3, p. 355-365, Mar. 2015.

SHARMA, A.; KHARE, S. K.; GUPTA, M. N. Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 79, n. 3, p. 215-218, Mar. 2002.

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

SILVA, A. M. L.; GOMES, G. A. C.; MARTINS, B. A. Alterações físico-químicas e estudo enzimático da polpa de araticum (*Annona crassiflora* Mart). **Estudos**, Goiania, v. 36, n. 5-6, p. 775-783, maio/jun. 2009.

SILVA, E. P. et al. Developing fruit-based nutritious snack bars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 52-56, Jan. 2014.

SILVA, J. A. et al. **Coleta de sementes, produção de mudas e plantio de espécies frutíferas nativas dos cerrados: informações exploratórias**. Planaltina: Embrapa, 1997. 24 p.

SILVA, S. M. et al. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: equilibrium, kinetics and thermodynamics.

Journal of Food Engineering, Londres, v. 118, n. 4, p. 341-349, Oct. 2013.

SOARES, F. P. et al. **Marolo**: uma frutifera native do cerrado. Lavras: Editora da UFLA, 2009. 17 p.

SOARES, J. F. et al. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 170, p. 58-63, Feb. 2016.

SOLIS-FUENTES, J. A. et al. Physicochemical characterization and thermal behavior of guanabana (*Annona muricata*) seed "almond" oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 61, n. 1, p. 58-66, Jan./Mar. 2010.

SOTO, C.; CHAMY, R.; ZUNIGA, M. E. Enzymatic hydrolysis and pressing conditions effect on borage oil extraction by cold pressing. **Food Chemistry**, Barking, v. 102, n. 3, p. 834-840, 2007.

SOUZA, V. R. et al. Analysis of various sweeteners in low-sugar mixed fruit jam: equivalent sweetness, time-intensity analysis and acceptance test.

International Journal of Food Science and Technology, Oxford, v. 48, n. 7, p. 1541-1548, July 2013.

SOUZA, V. R. et al. Multivariate approaches for optimization of the acceptance: optimization of a Brazilian Cerrado fruit jam using mixture design and parallel factor analysis. **Journal of Sensory Studies**, Westport, v. 27, n. 6, p. 417-424, Dec. 2012.

SUBROTO, E. et al. Mechanical extraction of oil from *Jatropha curcas* L. kernel: effect of processing parameters. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 63, p. 303-310, Jan. 2015a.

SUBROTO, E. et al. Optimization of mechanical oil extraction from *Jatropha curcas* L. kernel using response surface method. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 63, p. 294-302, Jan. 2015b.

TABTABAEI, S.; DIOSADY, L. L. Aqueous and enzymatic extraction processes for the production of food-grade proteins and industrial oil from dehulled yellow mustard flour. **Food Research International**, Essex, v. 52, n. 1, p. 547-556, July 2013.

TELLES, M. P. C. et al. Caracterização genética de populações naturais de araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. - Annonaceae) no Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, mar. 2003.

TERIGAR, B. G. et al. Continuous microwave-assisted isoflavone extraction system: Design and performance evaluation. **Bioresource Technology**, New York, v. 101, n. 7, p. 2466–2471, Apr. 2010.

TERIGAR, B. G. et al. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 104, n. 2, p. 208-217, May 2011.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; AHMED, B. H A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

TIWARI, B. K. Ultrasound: a clean, green extraction technology. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 71, p. 100-109, Sept. 2015.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Foreign Agricultural service**. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline>>. Acesso em: 11 fev. 2016.

UQUICHE, E.; JEREZ, M.; ORTIZ, J. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 495-500, Oct. 2008.

VILKHU, K. et al. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry: a review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 161-169, Apr. 2008.

VILLELA, P.; BATISTA, A. G.; DESSIMONI-PINTO, N. A. V. Nutritional composition of *Annona crassiflora* pulp and acceptability of bakery products prepared with its flour. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 3, p. 417-423, July/Sept. 2013.

VIT, P.; SANTIAGO, B.; PEREZ, E. M. P. Chemical composition and antioxidant activity of the pulp, leaves and seeds of soursop *Annona muricata* L. **Interciencia**, Caracas, v. 39, n. 5, p. 350-353, maio 2014.

WAN, P. J. et al. Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 72, n. 6, p. 653-659, June 1995.

WEI, J. et al. Optimizing refining temperatures to reduce the loss of essential fatty acids and bioactive compounds in tea seed oil. **Food and Bioprocess Processing**, Rugby, v. 94, n. 1, p. 136-146, Apr. 2015.

WIESENBORN, D. et al. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 55, n. 2, p. 157-163, Nov. 2002.

WILLEMS, P.; KUIPERS, N. J. M.; HAAN, A. B. de. Hydraulic pressing of oilseeds: Experimental determination and modeling of yield and pressing rates. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 89, n. 1, p. 8-16, Nov. 2008.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**: volume 6. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 5.3, p. 99-189.

WISNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics of jojoba meal. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 64, n. 9, p. 1352-1354, Sept. 1987.

ZHENG, H. et al. Wall Sticking of High water-cut, highly viscous and high gel-point crude oil transported at low temperatures. **China Petroleum Processing & Petrochemical**, Xangai, v. 17, n. 4, p. 20-29, Dec. 2015.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

**ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DOS FRUTOS DE
MAROLO (*Annona crassiflora* MART) E GRAVIOLA (*Annona muricata*)**

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES ¹

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003), adaptado para
versão final da UFLA.**

¹ Engenheiro de Alimentos – UFLA. Mestre em Ciência dos Alimentos – UFLA. Doutor em Ciência dos Alimentos –UFLA. Professor da Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba

RESUMO

O Brasil apresenta uma vasta biodiversidade e diversos frutos exóticos como o marolo e a graviola têm sido caracterizados e utilizados no desenvolvimento de novos produtos. Durante o processamento de frutos, grandes quantidades de sementes que podem ser úteis para as indústrias farmacêuticas, químicas de alimentos são descartadas. Este estudo teve como objetivo avaliar a composição química e quantificar os compostos bioativos e atividades antioxidantes de sementes de dois frutos do Cerrado brasileiro, marolo e a graviola. As sementes de graviola e marolo apresentaram teores elevados de lipídeos (29,5 % e 31,1 %), proteínas (14,99 % e 18,87 %) e fibras (42,67 % e 35,11 %). A semente de marolo apresentou capacidade antioxidante (91,25%) superior à semente de graviola (73,34%), apresentando, também, maior concentração de compostos fenólicos (3204,31 mg de ácido gálico equivalente/100g de semente seca) e carotenoides (3,92 µg de carotenoides/g de semente seca). Ambas as sementes apresentaram baixas quantidades de antocianinas monoméricas. Os ácidos graxos, presentes em maior quantidade nas duas sementes, foram os ácidos oleico, linoleico e palmítico, apresentando porcentagens iguais a 48,54%, 18,25% e 16,45% dos óleos presentes nas sementes de marolo e 40,35%, 31,09% e 17,92% dos óleos presentes nas sementes de graviola, respectivamente. Ao estudar a composição de minerais, as sementes de marolo apresentaram maiores concentrações de fósforo, potássio, cobre e manganês que as sementes de graviola, os demais minerais analisados (cálcio, manganês, zinco e ferro) estavam presentes em maiores quantidades nas sementes de graviola. Por intermédio dos resultados, podemos chegar à conclusão de que as sementes destes frutos podem ser utilizadas para extração de óleos a serem empregados no desenvolvimento de produtos farmacêuticos e alimentícios.

Palavras-chave: Frutos. Óleos. Proteínas. Compostos Fenólicos. Ácidos Graxos.

**Characterization of the seeds of the fruits of marolo (*Annona crassiflora*
Mart) and soursop (*Annona muricata*)**

ABSTRACT

Brazil has a wide biodiversity, and several exotic fruits such as marolo e graviola have been characterized and used in the development of new products. During the processing of these fruits, a considerable amount of seeds which can be useful for instance for pharmaceutical, chemistry and food industries are discarded. This study aimed to evaluate the chemical composition and quantify bioactive compounds and antioxidant activities of two seeds from the Brazilian Cerrado, marolo and soursop. The seeds of soursop and marolo showed high levels of lipids (29.5% and 31.1%, respectively), protein (14.99% and 18.87% respectively) and fiber (42.67% and 35.11% respectively). The marolo seed showed higher antioxidant capacity (91.25%) than soursop seed (73.34%) as well as the concentration of phenolic (3204.31 mg GAE/100g of dry seed) and carotenoids (3.92 µg of carotenoids/g of dry seed). Both seeds showed low amount of anthocyanins monomeric. Among the fatty acids, the acids oleic, linoleic and palmitic were the most founded in both seeds, with percentages equal to 48.54%, 18.25% and 16.45% of those present in oils marolo seeds and 40.35%, 31.09% and 17.92% of oils present in soursop seeds, respectively. By studying the mineral composition, the seed of marolo seeds showed higher concentration of phosphorus, potassium, copper and manganese that soursop seeds, the other analyzed minerals (calcium, manganese, zinc and iron) were present in greater amounts in soursop seeds. From the results we conclude that the seeds of these fruits can be used for extraction of oils to be used in the development of pharmaceuticals and food products.

Keywords: Fruit. Oils. Proteins. Phenolics. Fatty Acids.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma vasta biodiversidade de recursos naturais quando comparada aos demais países do mundo, incluindo um grande número de espécies frutíferas e exóticas subexploradas, que são de interesse potencial na agroindústria e uma possível fonte de renda para a população local (ALMEIDA et al., 2011).

O cerrado brasileiro, localizado na zona tropical, é uma formação de savana que ocupa cerca de 2 milhões de km² e corresponde a 23,1% do território brasileiro. Compreende os estados de Goiás, Tocantins, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Bahia, Distrito Federal, Maranhão, Piauí, Rondônia, São Paulo e Minas Gerais. Em Minas Gerais, ocupa mais de 50% do território (LUZIA; JORGE, 2013). Os frutos presentes no cerrado estão despertando crescente interesse devido às suas propriedades nutricionais e funcionais combinados com o potencial para agregar valor e conservar a biodiversidade da região (ROCHA et al., 2011).

A diversidade de frutos no Brasil tem alavancado o setor do agronegócio e a demanda por produtos regionais, nos grandes centros urbanos, vem crescendo rapidamente. Para expandir o mercado consumidor, é necessário desenvolver novos produtos utilizando esses frutos como, por exemplo, geleias, polpas congeladas, barras alimentícias, sorvete, entre outros (DAMIANI et al., 2012; DAMIANI et al., 2013; SANTOS; SILVA 2012; SILVA et al., 2014a). Durante o processamento desses frutos, são descartadas grandes quantidades de cascas e sementes, pois esses subprodutos, ainda, são poucos estudados e explorados economicamente, sendo necessária a sua caracterização.

Uma família bastante encontrada no Brasil é a das *Annonaceas*, apresentando uma grande variedade de frutos exóticos como a fruta do conde (*Annona squamosa*), atemoia (*Annona cherimola Mill*), pinha (*Annona squamosa*), graviola (*Annona muricata*) e araticum ou marolo (*Annona*

crassiflora Mart.). Plantas da família *Annonaceae* são importantes fontes de frutos comestíveis e materiais de perfumaria e têm sido usadas, historicamente, na medicina tradicional por povos indígenas devido as suas capacidades antitumorais, antiparasitas e antidiarreicas (PIMENTA et al., 2003).

Araticum (*Annona crassiflora* Mart), também, conhecido como marolo, é um fruto exótico do Cerrado brasileiro, apresentando elevado valor nutricional e um grande potencial tecnológico. A árvore de araticum possui tamanho médio, entre 4 e 8 m de altura e os seus frutos apresentam peso médio de 1 kg. Suas flores são, geralmente, solitárias e com pétalas carnudas de coloração amarelo-esverdeado, as sementes dos frutos são relativamente grandes: cerca de 100 sementes apresentam, em média, entre 150 e 200 g (BRAGA FILHO et al., 2014; LORENZI, 1998). Seus frutos são muito apreciados, nas regiões de ocorrência, por apresentarem ótimo aroma e sabor, digestibilidade e alto valor nutritivo, com elevados teores de açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, podendo ser consumidos *in natura* ou processados na forma de sucos, licores, sorvetes, geleias, barras alimentícias, produtos de panificação entre outros (CARDOSO et al., 2013; SILVA et al., 2014a; TELLES et al., 2003; SOUZA et al., 2013; VILLELA; BATISTA; DESSIMONI-PINTO, 2013). Além das características sensoriais, o fruto tem um valor nutritivo elevado, com níveis significativos de lipídeos, fibras, calorias, magnésio, fósforo e antioxidantes (DAMIANI et al., 2011). Os extratos das sementes e cascas de araticum utilizando etanol apresentaram excelente atividade antioxidante quando comparados ao de outros vegetais (ROESLER et al., 2006). Araticum desempenha um importante papel social uma vez que é utilizado como um complemento alimentar e contribui para a geração de renda, especialmente, para as famílias socialmente vulneráveis (CARDOSO et al., 2013).

Graviola (*Annona muricata* L.) é um fruto originário das regiões tropicais da América do Sul e América Central. A árvore apresenta pequeno

porte variando entre 3,5 a 8 metros de altura. O fruto tem uma casca verde escura e polpa branca aromática, possuindo cerca de 10-30 cm de comprimento e podem pesar até 4,5 kg. A crescente demanda para o fruto tem sido atribuída às suas características sensoriais. Eles podem ser consumidos *in natura* ou utilizados para preparar sucos, sorvetes, doces, geleias, iogurtes entre outros (COSTA; FREITAS; COSTA, 2014; KELMER; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2015; NWOKOCHA; WILLIAN, 2009; SACRAMENTO et al., 2003). O fruto é nutritivo e, atualmente, tem despertado grande interesse da comunidade científica devido as suas possíveis propriedades medicinais (KELMER; NASCIMENTO; OLIVEIRA, 2015; MATA et al., 2005). Silva e Jorge (2014) mostraram que a semente de graviola apresenta uma considerável concentração de compostos antioxidantes. Fasakin et al. (2008), em seus estudos, revelam que a semente de graviola é rica em óleos, proteínas e apresenta baixos conteúdos de compostos tóxicos (taninos, fitato e cianeto) podendo ser utilizado para a alimentação animal e humana.

A caracterização física e química e quantificação dos componentes bioativos, presente nas sementes dos frutos, são importantes para definir a aplicação no desenvolvimento de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios e compreensão do seu valor nutritivo. As sementes, além de conter nutrientes essenciais, têm um número de micronutrientes, como minerais, fibras, vitaminas e antioxidantes (LUZIA; JORGE, 2014). Alguns alimentos apresentam compostos que possuem propriedades antioxidantes, as quais podem proteger o corpo humano contra inúmeras doenças crônico-degenerativas (CANUTO et al., 2010; SOUZA et al., 2012; SOUZA et al., 2013).

Diversos estudos têm demonstrado a possibilidade da utilização dos resíduos gerados dos processamentos de frutos do cerrado. Como, por exemplo, a utilização da amêndoa do baru, da amêndoa de pequi e da castanha de caju do cerrado que apresentam alto valor nutricional e energético (proteínas e lipídeos).

Além disso, esses alimentos têm um conteúdo mineral apreciável, principalmente cálcio, ferro e zinco podendo ser utilizados na alimentação animal e humana (SOUSA et al., 2011).

Luzia e Jorge (2013) mostraram que os óleos extraídos das sementes araticum apresentaram elevados teores de antioxidantes e elevada relação de ácidos graxos insaturados com ácidos graxos saturados, podendo, assim, serem utilizados na alimentação. Em outro estudo, o óleo de cambaru (*Dipteryx allata*), também, foi considerado adequado para consumo humano, devido à sua alta relação entre ácidos graxos insaturados e saturados e por possuir sabor exótico (SANTOS et al., 2016).

Os óleos de sementes de frutos do cerrado são utilizados na formulação de cosméticos, como, por exemplo, o óleo das sementes de pequi, para melhorar a hidratação em diferentes produtos dermatológicos e cosméticos. O óleo de pequi melhora a função barreira e hidrata a pele, porque os ácidos graxos contidos no óleo são semelhantes aos presentes na epiderme, e à presença de vitamina A (FARIA; DAMASCENO; FERRARI, 2014).

O objetivo deste trabalho foi a avaliar a composição química e quantificar os compostos bioativos e as atividades antioxidantes, presentes nas sementes de graviola e marolo, disponibilizando informações que agreguem valor aos seus subprodutos, contribuindo para a sua exploração econômica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas sementes de graviola (*Annona muricata*) e marolo (*Annona crassiflora Mart*) obtidos no comércio local de Lavras-MG no ano de 2014. Inicialmente os frutos foram higienizados e despulpados manualmente sendo as polpas aproveitadas em outros projetos. As sementes, então, foram armazenadas congeladas (-18 °C) até o momento do seu uso. Para as análises, as sementes foram secas em estufa a vácuo sob temperatura de 45 °C, durante 48 horas (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil), tempo no qual obteve peso constante das amostras, exceto na análise de enzimas onde a amostra não foi submetida à secagem. Posteriormente, as sementes foram trituradas e utilizadas para determinação da atividade enzimática, foram trituradas com o auxílio de nitrogênio líquido.

2.1 Porcentagens de sementes presentes nos frutos

Foi determinada a porcentagem de semente, em cada fruto, determinando a massa média de semente por 100 g de fruto.

2.2 Métodos

Todas as análises para caracterizações das sementes de marolo e graviola e do óleo extraído destas sementes foram realizadas em três repetições.

2.2.1 Composição química

Os teores de umidades, cinzas, proteínas, lipídeos e fibras totais foram determinados por metodologias padrões propostos pela AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL, 2005). Para conversão do teor de nitrogênio total da proteína, este foi multiplicado pelo fator 6,25. A fração de carboidratos foi determinada pelo método da diferença (100 - %umidade - %lipídeos - %proteína - % fibra - % cinza).

O valor calórico estimado de sementes foi calculado utilizando o fator de conversão de 4 kcal g⁻¹ para proteína e carboidrato e 9 kcal g⁻¹ para lipídeos (MERRIL; WATT, 1973).

As frações lipídicas, utilizadas na determinação dos ácidos graxos, foram extraídas a frio utilizando como solventes clorofórmio, metanol e água numa proporção de 2:1:0,8 (v/v/v), respectivamente, de acordo com o método de Bligh e Dyer (1959).

2.2.2 Perfil de ácidos graxos presentes na fração lipídica das sementes

Os lipídeos extraídos das sementes, (segundo a metodologia proposta no item 2.2.1), foram transesterificados em ésteres metílicos utilizando hidróxido de potássio, metanol e hexano de acordo com AOCS Ce2-66 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1998).

Os óleos esterificados foram analisados por cromatografia gasosa, de acordo com o método oficial 1-62 da AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1998), em cromatógrafo Shimadzu GC 2010, com detector de ionização em chama (FID), utilizando coluna capilar 0,2 um X 100m X 0,25mm (SP-2560, Sulpeco, Bellefonte, PA, USA). Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: injetor: modo split, utilizando o hélio como gás de arraste, fluxo de 1,09 mL/min, temperatura do injetor de 240 °C. Injeção de 1µm de amostra. Coluna: temperatura inicial de 140 °C, mantendo nessa temperatura por 5 minutos, elevando-se a uma taxa de 4 °C/min até 240 °C. A fase estacionária da coluna era composta por biscianopropil polisiloxano, sendo o tempo de corrida de 60 minutos. Detector: Temperatura de 260 °C.

A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção dos ésteres contidos no padrão Supelco 37 FAME MIX com os da amostra. A quantificação dos ácidos graxos foi realizada por normalização interna da área do pico.

2.2.3 Minerais

As análises de Nitrogênio, Potássio, Fósforo, Cálcio, Magnésio, Enxofre, Cobre, Zinco, Manganês e Ferro foram realizadas pelo Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Os níveis de minerais foram avaliados, nas amostras preparadas por digestão orgânica, em conformidade com a metodologia descrita por Salinas e Garcia (1985). Para digestão orgânica, as amostras foram tratadas com uma mistura de ácido nítrico e ácido perclórico. Para determinar a concentração de cálcio, ferro, zinco, magnésio, cobre e manganês, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica. Um fotômetro de chama foi usado para determinação de potássio (768 nm) e um espectrofotômetro de luz visível foi usado para determinação de fósforo (420 nm).

2.2.4 Carotenoides

Os carotenoides foram extraídos e quantificados de acordo com o método proposto por Rodriguez-Amaya (2001). Para a extração, cada amostra foi adicionada de acetona e as misturas resultantes agitadas durante 1 h a 200 rpm. Em seguida, as amostras foram lavadas três vezes com acetona e filtrada a vácuo. Um volume de 45 mL de éter de petróleo foi vertido em um funil de separação, e os pigmentos transferidos para o funil em pequenas frações seguidos por água destilada. A fase sedimentada foi descartada, e as amostras foram lavadas com água destilada mais quatro vezes para remover completamente a acetona. A solução de pigmentos em éter de petróleo foi transferida para um frasco volumétrico e completada a um volume final de 100 mL com éter de petróleo. As amostras foram analisadas num espectrofotômetro em comprimento de onda de 450 nm para β -caroteno. O coeficiente de extinção para caroteno e em éter de petróleo é 2592 (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Os resultados são expressos em mg de β -caroteno por 100g de semente seca.

2.2.5 Acidez titulável das sementes

Os ácidos graxos livres foram determinados por titulação com hidróxido de sódio (UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA, 1979). Pesaram –se 2 g de semente seca em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Foram adicionados 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutro. Adicionaram –se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou com solução de hidróxido de sódio até o aparecimento da coloração rósea. A concentração mássica de ácido graxo presente foi calculada segundo a equação 1:

$$AGL(\%) = \frac{V_{NaOH} M_{NaOH} MM_{AGL}}{10 M_{amostra}} \quad (1)$$

em que: V_{NaOH} (mL) é o volume de NaOH gasto na titulação da amostra, M_{NaOH} (mol/L) é a normalidade do titulante, MM_{AGL} (g/gmol) é a massa molar média dos ácidos graxos (277 kg/kmol para o marolo e 278 kg/kmol para a graviola), M (g) é a massa da amostra de sementes.

2.2.6 Extrato para determinação de fenólicos totais, antocianinas e capacidade antioxidante

Para obtenção do extrato, foi utilizada a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), adaptada por Rufino et al. (2007), sendo utilizados 2 g das amostras de sementes secas e trituradas em 20 mL de álcool metílico 50 % e deixada em repouso por 1 hora à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi centrifugada a 14.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi coletado e adicionaram –se 20 mL de acetona 70 % ao resíduo, que foi homogeneizado e deixado em repouso por 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, centrifugado a 14.000 rpm por 15 minutos. O

sobrenadante foi coletado, adicionado ao primeiro sobrenadante e o volume foi completado para 50 mL com água destilada.

2.2.7 Fenólicos totais

O conteúdo fenólico total foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Os extratos (0,5 mL), diluídos de forma conveniente, foram misturados com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) e 2mL de solução a 20% de carbonato de sódio (4%). A mistura foi agitada e mantida à temperatura ambiente, durante 2 h, no escuro. A absorbância foi medida a 750 nm. Soluções aquosas de ácido gálico foram utilizadas para construção da curva padrão. Os resultados foram expressos como g equivalente de ácido gálico equivalente (EAG)/100 g de semente seca.

2.2.8 Atividade antioxidante total pelo método de DPPH

A metodologia empregada na determinação da atividade antioxidante foi baseada na extinção da absorção do radical 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH 60 µM), proposta por Rufino et al. (2007), com algumas adaptações em relação ao cálculo, calculando-se o percentual de sequestro do radical livre DPPH com relação ao controle (equação 2).

Para a determinação da capacidade antioxidante, foram adicionados 0,1 mL de cada extrato das amostras a 3,9 mL de solução de DPPH. Para o controle, foram adicionados 0,1 mL de metanol juntamente ao DPPH, no lugar do extrato. As leituras foram realizadas, após 30 minutos, em espectrofotômetro a 515 nm e os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radical livre (%AA).

$$AA(\%) = 100 - \left[\frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \right] * 100 \quad (2)$$

2.2.9 Antocianina monomérica

O conteúdo de antocianina monomérica total foi estimado utilizando o método do pH diferencial (WROLSTAD; DURST; LEE, 2005). Resumidamente, cada extrato da semente (item 2.2.6) foi diluída com tampões de pH 1,0 e pH 4,5, os dois na mesma diluição. A absorbância foi medida a 510 nm e 700 nm, em ambos os tampões de pH 1.0 e pH 4.5. Em seguida, o teor de antocianina manómerica TMA (expressa em termos de cianidina-3-glicosídeo) foi calculado utilizando as equações 3 e 4:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4,5} \quad (3)$$

$$TMA = (A \times MW \times DF \times Ve \times 1000) / (\epsilon \times 1 \times M) \quad (4)$$

em que MW é a massa molar de cianidina-3-glucósido (449 g/mol), DF é o fator de diluição, Ve representa o volume de extrato, ϵ é o coeficiente de extinção molar de cianidina-3-glucósido (29.600) e M é a massa das sementes extraídas. Os resultados foram expressos em mg equivalentes de cianidina-3-glucósido/100 g de semente seca.

2.2.10 Amido

O amido presente nas sementes foi extraído quimicamente e determinado por espectrofotometria, segundo método de Somogy adaptado por Nelson (1944). A leitura foi realizada em comprimento de onda de 620 nm e os resultados expressos em gramas de amido por 100 g de semente em base seca (% de amido presente).

2.2.11 Açúcares redutores e totais

Os açúcares foram extraídos pelo método proposto por Laneenyon, citado pela AOAC (ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL

CHEMISTRAL, 1992) e dosados pela técnica de Somogy adaptada por Nelson (1944). A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 510 nm, com sistema computadorizado. Os resultados foram expressos em porcentagem.

2.2.12 Pectina total e solúvel

Foram extraídas, segundo a técnica descrita por McCready e McComb (1952) e determinadas colorimetricamente, segundo Bitter e Muir (1962), sendo os resultados expressos em mg de ácido galacturônico por 100 g de semente seca.

2.2.13 Determinação da lignina, celulose e hemicelulose por Van Soest

As análises para os teores de lignina, celulose e hemicelulose foram realizadas nas sementes, de acordo com as metodologias propostas por Goering e Van Soest (1970), Silva (1998) e Van Soest (1963).

2.2.14 Perfil de Fenólicos

As análises dos compostos fenólicos presentes foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), os extratos foram preparados, utilizando 2,5 gramas das sementes secas, acrescidos de 20 mL de solução de metanol 70 %. As amostras foram homogeneizadas em politron e, posteriormente, permaneceram por 60 min em banho ultrassônico à temperatura ambiente. Depois, as amostras foram centrifugadas a 1400 g por 15 minutos a 4 °C e filtradas em papel de filtro Whatman nº 2 (RAMAYA et al., 2013). O cromatógrafo líquido de alta eficiência com detecção de diodo (HPLC DAD/UV-Vis), coluna C18, 5 µm (250 mm x 4,6 mm) foi utilizado para identificação e quantificação dos compostos. As fases móveis utilizadas foram 2 % de ácido acético em água (Fase móvel A) e 70:28:2 de metanol/água/ácido acético, respectivamente (Fase móvel B). A vazão volumétrica foi de 1,0 mL/min e o tempo de corrida de 65 minutos. O volume injetado foi de 20 µL e

as análises foram conduzidas a 15 °C. O comprimento de onda utilizado para detecção foi 280 nm. Os padrões utilizados para este estudo foram: ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, ácido cafeico, ácido m-cumárico, ácido o-cumárico, ácido p-cumárico, quercetina, vanilina, ácido ferúlico e transcinâmico. As soluções padrões foram preparadas em metanol grau HPLC e as curvas de calibração foram obtidas com injeções em duplicatas de cinco concentrações. Na análise em HPLC, os compostos fenólicos foram identificados comparando o tempo de retenção com os dos padrões puros. Os resultados foram expressos em mg do composto fenólico/100g de semente.

2.2.15 Peroxidase e polifenoloxidase

Para determinação das enzimas peroxidase e polifenoloxidase, as sementes utilizadas não passaram pela secagem, com o objetivo de não diminuir suas atividades. As amostras de sementes foram trituradas em liquidificador industrial utilizando nitrogênio líquido.

A extração das enzimas polifenoloxidase (PPO) e peroxidase (POD) foi realizada de acordo com o método descrito por Matsuno e Uritani (1972). As sementes foram homogeneizadas num liquidificador industrial, com tampão fosfato pH 7,0 (0,05M) e imediatamente filtrado em organza. O homogeneizado obtido foi centrifugado por 10 min a 5.000 rpm e temperatura de 0 °C. O sobrenadante resultante foi utilizado para a determinação da atividade enzimática. A determinação da PPO ocorreu de acordo com o método descrito por Teisson (1979). Uma alíquota de 1 mL de extrato foi adicionada de 3,6 mL de tampão fosfato pH 7,0 (0,1 M) e 0,1 mL de catecol 10 mM. A solução obtida foi incubada, durante 30 min, a 30 °C e a reação interrompida pela adição de 1,6 mL de ácido perclórico 2 N. A atividade da PPO foi expressa em unidade (atividade enzimática capaz de alterar 0,001 de absorbância a 395nm) por grama de semente fresca por minuto ($U \cdot g^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). A determinação da atividade da

POD foi realizada de acordo com o método descrito por Matsuno e Uritani (1972). Uma alíquota de 3 mL de extrato enzimático foi pipetada sobre uma solução, contendo 5 mL de tampão fosfato citrato pH 5 (0,02 M), 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30 % e 0,5 mL de guaiacol. A solução foi incubada a 30 °C por 5 min, e a reação interrompida pela adição de 1 mL de bissulfito de sódio 30 %. A atividade da POD foi expressa em unidade (atividade capaz de alterar 0,001 de absorbância a 470 nm) por grama de semente fresca por minuto ($\text{U} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fruto do marolo apresentou $12,5 \pm 4,2$ g de sementes por 100 g de fruto, já o fruto de graviola possui $8,9 \pm 3,5$ g de sementes por 100 g de fruto. O número de sementes inteiras e de sementes defeituosas foram muito variáveis. Braga Filho et al. (2014), estudando frutos de marolo de diversas regiões de Goiás, encontraram massa média dos frutos igual a 872,06 g com rendimento médio de polpa, casca e sementes de: 46,8 %, 37,4 % e 15,8 %, respectivamente. Pimenta et al. (2014) encontraram porcentagem de sementes em média igual a 11,48% do total dos frutos de marolo provenientes do estado Mato Grosso. Solis Fuentes et al. (2010), estudando o fruto da graviola, encontraram concentração de sementes igual 5,4 % do fruto.

O teor de umidade das sementes foi de 14,78 % para o marolo e 12,63 % para a graviola, respectivamente. A composição centesimal, em base seca das sementes do marolo e graviola, é apresentada na Tabela 1. Roesler et al. (2007a) encontraram porcentagem de sementes no fruto de marolo igual a 12,5 % e umidade das sementes igual a 30,97 %. Luzia e Jorge (2014) determinaram os teores de umidades para diversas sementes de frutos brasileiros não convencionais obtendo 5,8 % para a graviola, 8,9 % para jabuticaba, 32,11 % para cagaita e 6,4 % para pitanga.

Tabela 1 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.

Composição Centesimal (%)*		
	Graviola	Marolo
Extrato Etéreo	29,51±1,28	31,13±1,21
Proteína	14,99±1,09	18,87±1,52
Cinza	1,31±0,03	2,01±0,11
Fibra	42,67±1,91	35,11±1,05
Fração não nitrogenada	11,52	12,88

*Resultados expressos pela média e desvio padrão.

Com relação ao extrato etéreo foram encontrados 31,13% e 29,51% para marolo e graviola, respectivamente. Os extratos etéreos elevados indicam a possibilidade do aproveitamento destas sementes como fonte de óleos, que poderão ser utilizados nas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos. Outras vegetais como a soja apresentam 18% (GRIESHOP; FAHEY, 2001), farelo de arroz 11,22 % (SOARES et al., 2016), maracujá 25% (LEE; FU; CHONG, 2015), de uva 17% (YEDRO et al., 2015), amêndoa de pequi 50% (SOUSA et al., 2011), semente de baru 33% (VERA et al., 2009). Recentemente, o número de estudos relacionados com a exploração econômica de sementes oleaginosas, provenientes de novas fontes vegetais, tem aumentado (LI et al., 2009), tanto para produção de biodiesel como para produção de óleos comestíveis e farmacêuticos. Diversos estudos têm sido realizados para a extração de óleos de frutos do Cerrado, como, por exemplo, óleo de cumbaru, utilizando extração supercrítica com CO₂ e extração assistida por ultrassom (SANTOS et al., 2016), utilizando diferentes solventes em polpa de pequi (AQUINO et al., 2011), utilizando etanol em sementes de marolo (LUZIA; JORGE, 2013), utilizando propano subcrítico em polpa de pequi (PESSOA et al., 2015), utilizando prensa *expeller* e flotação em água quente em polpa de pequi (RIBEIRO et al., 2012), entre outros.

A fração lipídica extraída da semente de marolo neste estudo foi de 31,13% enquanto Luzia e Jorge (2013) extraíram 28,84% de lipídeos presentes nas sementes secas, neste caso, os autores extraíram a fração lipídica utilizando etanol como solvente. Roesler et al. (2007a) extraíram 23,04% de lipídeos das sementes secas de marolo. Em outro estudo, foi obtido teor de lipídio igual a 37,02% das sementes secas de marolo dado relatado por Caramori, Lima e Fernandes (2004), mostrando que o teor da fração lipídica, presente nas sementes de marolo, é bastante variado. Egydio e Santos (2011) encontraram teores de lipídeos iguais a 34,5% para *Annona crassiflora* (marolo), 44,7% para

Annona coriácea (fruta-do-conde) e 21,2% de *Annona montana* (falsa graviola), sendo as extrações realizadas com n-hexano em aparelho Soxhlet, durante 6h.

Silva e Jorge (2014) obtiveram concentração da fração lipídica por extração a frio utilizando clorofórmio, metanol e água como solventes igual a 20,1% para sementes secas de graviola, resultado esse inferior aos 29,51% encontrado nas sementes de graviola no presente estudo. Luzia e Jorge (2014), extraindo óleo das sementes de graviola utilizando etanol como solvente, encontraram 24,95% em base seca. Vit, Santiago e Perez (2014) encontraram 29,85% de extrato etéreo em base seca para semente de graviola.

Os teores de proteínas, presentes nas sementes secas, foram de 18,87% para as sementes marolo e 14,99% para as sementes graviola. Ao comparar as concentrações de proteínas encontradas nas sementes de marolo e graviola com valores de outros dados citados na literatura como, por exemplo, 15,60% na semente de maracujá (LEE et al., 2015), 42,53% para soja (SAWADA et al., 2014), 15,36% em farelo de arroz (OLIVEIRA et al., 2012), 22,67% em castanha de caju do cerrado, 29,65% para amêndoa de pequi (SOUSA et al., 2011) e 23,9% em sementes de baru (TAKEMOTO et al., 2001), podemos notar que, mesmo a concentração de proteínas nas sementes dos dois frutos sendo baixa, quando comparada com a soja, estas podem ser estudadas como fonte complementar de proteína.

Roesler et al. (2007a) encontraram 13,92 % de proteínas em base seca e Caramori, Lima e Fernandes (2004) determinaram 17,15 % de proteínas para as sementes de marolo; esses resultados são próximos ao encontrado, no presente trabalho, para as sementes de marolo.

Luzia e Jorge (2014), estudando frutos brasileiros não convencionais, determinaram concentrações de proteínas iguais a 12,21 % para sementes de graviola, 6,26 % para sementes jabuticaba, 7,22 % para cagaita e 8,76 % para pitanga, dados em base seca. Vit, Santiago e Perez (2014) encontraram 17,12 %

de proteínas em base seca nas sementes de graviola, valor próximo ao encontrado neste trabalho.

As sementes de marolo possuem 2,01 % de cinzas, 35,11 % de fibras e 12,91 % de fração não nitrogenada. Por sua vez, as sementes de graviola estudadas apresentaram concentrações iguais a 1,31 % de cinzas, 42,67 % de fibras e 14,73 % de fração não nitrogenada. Pelos resultados, pode-se observar o elevado teor de fibras nas duas sementes.

Caramori, Lima e Fernandes (2004) caracterizaram sementes de marolo e obtiveram valores em base seca iguais a 2,38 % de cinzas, 17,15 % de proteínas e 43,55 % de carboidratos (fração não nitrogenada +fibra).

Na caracterização da semente de graviola, realizada por Luzia e Jorge (2014), os autores encontraram 1,59 % de cinzas e 61,25 % de carboidratos para sementes de graviola, resultados expressos em base seca. Já, no trabalho realizado por Vit, Santiago e Perez (2014), os pesquisadores encontraram 1,67 % de cinzas. Outras sementes de frutas do cerrado têm sido caracterizadas por diversos pesquisadores. Silva et al. (2014b) caracterizaram sementes de bacuri (*Platonia insignis*) encontrando teores de 1,96 % de cinza, 10,60 % de proteína, 70,96 % de extrato etéreo, 8,21 % de fibras e 8,27 % de carboidratos. Sousa et al. (2011), caracterizando amêndoas de frutos do Cerrado, obtiveram resultados em base seca iguais a 46,47 % de extrato etéreo, 31,01 % de proteínas, 12,69 % de carboidratos, 9,54 % de fibras totais e 3,29 % de cinzas para as amêndoas de baru. Os mesmos autores encontraram concentrações em base seca iguais a 0,42 % de carboidratos, 10,99 % de fibras totais e 4,77 % de cinzas em amêndoas de pequi.

Em diferentes estudos, analisando um mesmo fruto, a quantidade de sementes e as características físicas e químicas podem ser diferentes. Essas características podem ser influenciadas por diversos fatores, como método analítico, o momento da colheita, maturidade, variedade, condições de clima e

solo, exposição ao sol, localização dos frutos na planta e manuseio pós-colheita (AMIRA et al., 2011; FAGUNDES; YAMANISHI, 2001; SOUZA et al., 2012).

Verifica-se que, com relação à composição centesimal, as concentrações de extrato etéreo, cinzas e extrato não nitrogenado são semelhantes para as sementes dos dois frutos. As sementes de marolo apresentam maior teor de proteína que as sementes de graviola, e as sementes de graviola apresentam teor de fibras mais elevado que as sementes de marolo. Por suas composições centesimais, ambas as sementes podem ser utilizadas como fontes de fibras, óleos e proteínas.

O valor energético das sementes de marolo (346,86 kcal/100 g de semente) foi superior ao valor energético das sementes de graviola (316,61 kcal/100 g de semente). Luzia e Jorge (2014) encontraram valores energéticos iguais a 488,3 kcal/100 g, 278,8kcal/100 g e 380kcal/100 g para as de sementes de graviola, cagaita e pitanga, respectivamente. Valores energéticos iguais a 85,47 kcal/100 g de polpa fresca e 44,3 kcal/100 g de polpa fresca foram encontrados para polpa de marolo e graviola, respectivamente (SOUZA et al., 2012), mostrando que as sementes de marolo e graviola apresentam maiores teores energéticos que as suas respectivas polpas.

Os polímeros encontrados nas paredes celulares vegetais podem ser agrupados como celulose, substâncias pécnicas, hemiceluloses, lignina, glicoproteínas entre outros (ASPINNAL, 1980). Uma forma de extrair óleo das sementes é o processo de extração aquosa com adição de enzimas, objetivando romper as barreiras à transferência de massa e melhorar o processo de extração. Para a seleção adequada das enzimas a serem empregadas, na extração enzimática, é necessário conhecer a composição dessas sementes.

Outro motivo de conhecer a fração de fibras, presente nas sementes, é que a fibra dietética é a parte comestível das plantas (celulose, hemicelulose, lignina e substâncias pécnicas, entre outras) que são resistentes à digestão e

adsorção no intestino delgado humano com completa ou parcial fermentação no intestino grosso. Fibras alimentares promovem efeitos fisiológicos benéficos incluindo laxação, atenuação do colesterol (AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, 2001; SANGNARK; NOOMHORM, 2004). O consumo elevado de fibra é indicado para o tratamento e prevenção de muitas doenças, incluindo o câncer do cólon, doença cardíaca coronária, obesidade, diabetes e desordens gastrointestinais (ANDERSON; SMITH; GUSTAFSON, 1994).

As sementes de marolo apresentaram concentrações iguais a $6,13 \pm 0,81$ % de celulose, $10,45 \pm 0,44$ % de hemicelulose e $12,44 \pm 0,77$ % de lignina. As sementes de graviola apresentaram concentrações iguais a $5,47 \pm 0,18$ % de celulose, $15,03 \pm 0,81$ % para hemicelulose e $24,51 \pm 1,22$ % de lignina. As duas sementes apresentaram maiores concentrações de lignina e hemicelulose quando comparada à celulose.

Branco et al. (2015) encontraram concentrações de lignina igual a 25,63 % para sementes de *Annona cherimola* Mill (cherimóia), resultado este próximo ao encontrado para as sementes de graviola. Na extração de óleos destas sementes, por meio do processo enzimático, em decorrência das concentrações elevadas de lignina, celulose e hemicelulose, é importante a adição de enzimas que degradam esses componentes (exemplo: ligninase, xilase e celulase), para facilitar a extração dos óleos vegetais.

Segundo Yedro et al. (2015), sementes de uva seca apresentaram concentrações de 43,8 % de lignina e 36,8 % de celulose mais hemicelulose.

Os teores de pectina total, pectina solúvel, amido, açúcares redutores e não redutores, presentes nas sementes dos dois frutos, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Pectina total, pectina solúvel, amido, açúcares redutores e não redutores presentes nas sementes secas de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.

	Marolo*	Graviola*
Pectina total (mg/100g)	2.486,91±15,89	2.563,83±19,69
Pectina solúvel (mg/100g)	547,11±9,18	480,91±12,36
Amido (%)	8,02±0,85	9,21±0,75
Açúcares redutores (%)	1,25±0,12	1,01±0,11
Açúcares não redutores (%)	0,84±0,13	0,74±0,11

*Resultados expressos pela média e desvio padrão.

Os teores de pectina totais foram iguais a 2.486,9 mg de ácido galacturônico/100g de sementes seca para o marolo e 2.563,89 mg de ácido galacturônico/100g de sementes para as sementes de graviola.

O teor de amido encontrado nas sementes de marolo foi de 8,02 %. As sementes de graviola apresentaram 9,21 % de amido. A ocorrência de grânulos de amido em cotilédones depende das espécies. Eles ocorrem em menores quantidades em sementes oleoginosas, mas são comuns em maiores quantidades em algumas leguminosas. Segundo Silva et al. (2014c), a polpa de jatobá-do-cerrado apresenta 11 % de amido em base seca e valor energético igual a 152,86 kcal/100 g de sementes.

Com relação aos teores açúcares redutores e açúcares não redutores, foram encontradas baixas concentrações em ambas as sementes. Henning et al. (2010), estudando diferentes cultivares de soja, determinaram o teor de amido de 4,9 % e açúcares solúveis iguais a 0,8 % para o cultivar 219RR, cultivar este que apresentou a maior concentração de amido. A soja tem menores concentrações de amido que as sementes estudadas neste trabalho.

As composições de ácidos graxos, presentes nas frações lipídicas das sementes de marolo e graviola, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos presentes nas sementes de marolo e graviola

Nomenclatura	CCx:y	MM (g/mol)	Marolo*(%)	Graviola*(%)
Ácido palmítico	C16:0	256,43	16,45±0,05	17,92±0,76
Ácido palmitoleico	C16:1	254,41	0,85±0,07	0,89±0,01
Ácido esteárico	C18:0	284,49	12,02±0,11	6,16±0,35
Ácido oleico	C18:1	282,47	48,54±0,25	40,35±1,34
Ácido linoleico	C18:2	280,45	18,25±0,02	31,09±1,15
Ácido linolênico	C18:3	278,44	0,44±0,01	1,13±0,15
Ácido araquídico	C20:0	315,54	1,28±0,01	0,5±0,01
Ácido behênico	C22:0	340,59	1,06±0,02	1,46±0,04

*Resultados expressos pela média e desvio padrão.

A maioria dos ácidos graxos, presentes nas sementes do marolo, apresentam cadeias insaturadas (68,08 %), sendo os mais encontrados em ordem decrescente o ácido oleico (48,54 %), ácido linoleico (18,25 %) e ácido palmítico (16,45 %). Com os valores da composição dos ácidos graxos, foi calculada massa molar média dos ácidos graxos na fração lipídica da semente de marolo que foi 277,91 kg/kmol. Luzia e Jorge (2013), estudando a composição de ácidos graxos presentes na fração lipídica das sementes de marolo, encontraram 32,23 % de ácidos graxos saturados e 67,76 % de ácidos graxos insaturados, sendo 49,75 % de ácido oleico, 18,07 % de ácido palmítico e 16,29 % de ácido linoleico no óleo das sementes de marolo, valores estes próximos aos encontrados neste trabalho. Egydio e Santos (2011) encontraram concentração de ácidos graxos iguais a 8 % de ácido palmítico, 6 % de ácido esteárico, 50 % de ácido oleico, 34 % de ácido linoleico e 1 % de ácido linolênico para óleos obtidos das sementes de marolo.

Para o óleo extraído das sementes de graviola, 73,56 % dos ácidos graxos presentes são compostos por ácidos graxos insaturados, sendo o ácido oleico (40,35 %) o ácido graxo em maior quantidade. A massa molar média dos ácidos graxos, presente no óleo de graviola, é de 278 kg/kmol. Solis-Fuentes et al. (2010) encontraram concentrações de 39,5 % de ácido oleico, 27 % de ácido linoleico e 25,5 % ácido palmítico presentes no óleo obtido da semente de graviola. De acordo com Silva e Jorge (2014), a fração lipídica das sementes de graviola possuem 43,3 % de ácido oleico, 29,7 % de ácido linoleico e 19,4 % de ácido palmítico.

Barrales, Rezende e Martinez (2015), extraindo a fração lipídica (24,2 %) de sementes de maracujá (*Passiflora edulis sp.*) pelo método de Soxhlet, encontraram 11,5 % de ácido palmítico (C16:0), 16,5 % de ácido oleico (C18:1) e 67 % de ácido linoleico (C18:2).

O ácido graxo de cadeia saturada em maior concentração nas sementes estudadas foi o ácido palmítico (C16:0). Segundo Luzia e Jorge (2013), o ácido palmítico é o ácido de cadeia saturado mais encontrado em óleos vegetais.

O ácido oleico foi o ácido graxo mais encontrado nas sementes. A elevada percentagem de ácido oleico na fração lipídica torna-o desejável, em termos de nutrição e culinária, o que representa maior estabilidade em óleos utilizados para o aquecimento (LUZIA; JORGE, 2013).

Alguns estudos atribuem um papel benéfico à saúde ao ácido oleico. Existem indícios de que o ácido oleico apresenta um papel inibidor da proliferação de células tumorais, em virtude de sua capacidade em suprimir a expressão do HER2 (erbB-2), um oncogene bem conhecido por seu envolvimento na etiologia, progressão e metástase do câncer (CARRILLO; CAVIA; ALONSO-TORRE, 2012). Em outro estudo, a substituição de parte de ácidos graxos saturados por ácido oleico (ou PUFA) proporcionou uma redução estimada do risco de doença cardíaca coronária, principalmente, através da

redução da concentração de colesterol- LDL (KRIS-ETHERTON; NUTRITION, 1999).

Em ambas as sementes foram encontradas baixas concentração de ácido behênico (C22:0). Baixa percentagem de ácido behênico é desejável, uma vez que o óleo, contendo elevada concentração deste ácido, pode ser de difícil digestão, para seres humanos e animais, o que representa implicações nutricionais graves (AKPINAR; AKPINAR; TURKOGLU, 2001; LUZIA; JORGE, 2013).

As sementes de graviola apresentaram um teor de ácido linoleico maior que nas sementes de marolo (31,09 % e 18,25 %, respectivamente). Ácido linoleico e linolênico não são sintetizados no organismo humano e, ainda, são considerados essenciais para a dieta humana (EGYDIO; SANTOS, 2011; SANTOS et al., 2016). Ácido linoleico e linolênico são essenciais para manter a integridade das membranas celulares, função cerebral, transmissão de impulsos nervosos, a síntese de hemoglobina e divisão celular (JENKINS et al., 2002). O ácido linoleico, também, apresenta ação bactericida e pode ser utilizado no tratamento de feridas abertas (AMARAL et al., 2014).

O teor de ácidos livres, presentes nas sementes de graviola e marolo (expresso em relação à massa molar média dos ácidos graxos presentes nos óleos), foi igual a 4,33 % e 2,16 %, respectivamente. Roesler et al. (2007a), estudando frutos de marolo, encontraram acidez livres iguais a 4,66 % na polpa, 2,66 % na casca e 3,56 % na semente; em todas as determinações a acidez foi quantificada utilizando a massa molar do ácido oleico.

Ácidos graxos livres iguais a 2,2 %, para o farelo de arroz e 0,42 % para a soja, foram encontrados na literatura (RODRIGUES et al., 2011; RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010), mostrando que a soja apresenta menores teores de acidez livre quando comparada às sementes de graviola e marolo.

Óleos vegetais contêm alguns componentes indesejáveis que influenciam na sua estabilidade e aplicações, requerendo etapas de purificações (GUPTA, 2008). Dentre esses componentes estão os ácidos graxos livres (AGL), os quais são mais susceptíveis à oxidação podendo alterar a qualidade do produto final (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005). É necessária, portanto, a realização da etapa de neutralização, removendo os ácidos graxos presentes, por exemplo, utilizando hidróxido de sódio.

As concentrações de fenólicos, antocianinas monoméricas, carotenoides e capacidade antioxidante, medidas pelo método de extinção de radicais livres, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Compostos fenólicos totais, carotenoides e antocianinas e capacidade antioxidante das sementes de marolo e graviola, resultados expressos em base seca.

	Marolo*	Graviola*
Fenólicos Totais ^a	3.204,31±6,87	819,98±4,25
Carotenoides ^b	3,92±0,06	0,77±0,02
Antocianinas ^c	0,224±0,01	0,288±0,01
DPPH ^d	91,25±1,01	77,34±1,19

^a Fenólicos totais expressos em mg de EAG/100g de semente seca

^b Carotenoides expressos em µg de β-caroteno/100g de semente seca

^c Antocianinas expressas em equivalentes de cianidina-3-glucósido/100 g de semente seca

^d DPPH expresso em % de extinção de radicais livres.

*Resultados expressos pela média e desvio padrão.

De acordo com Siqueira et al. (2013), alimentos ricos em antioxidantes desempenham um papel essencial na prevenção de doenças. A capacidade antioxidante de frutas varia de acordo com o seu conteúdo de vitamina C, vitamina E, carotenoides, flavonoides, polifenóis e outros (SOUZA et al., 2012). O consumo frequente desses compostos, presentes em frutas e vegetais, tem sido

associado com um menor risco de desenvolvimento de doenças, tais como acidente vascular cerebral, diabetes mellitus, artrite, doença de Parkinson, de Alzheimer e câncer (CROWE et al., 2011).

Há vários conceitos relativos referentes ao termo compostos antioxidantes. No entanto, em geral, pode ser definido como uma família heterogênea de moléculas naturais, que podem prevenir ou reduzir a extensão do dano oxidativo, quando presentes em baixas concentrações, podendo exercer efeitos benéficos sobre a pressão arterial, redução da glicemia, estimulação do sistema imunológico, apresenta potencial antitumoral, aumento da atividade de enzimas antioxidantes no plasma sanguíneo e a redução dos níveis de ácido úrico (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007; SIDOR; GRAMZA-MICHALOWSKA, 2015).

As concentrações de fenólicos totais, presentes nas sementes de marolo e graviola, foram 3.204 mg de EAG/100 g de semente seca e 672,56 mg de EAG/100 g de semente seca, respectivamente (Tabela 3). As sementes de marolo possuem maiores concentrações de fenólicos quando comparadas com a semente de graviola.

Dados presentes na literatura indicam grande variação no conteúdo de fenólicos totais presentes nas sementes de marolo. Caramori, Lima e Fernandes (2004) encontraram concentrações de fenólicos, presentes em sementes de marolo, igual a 596,3 mg de EAG/100 g de semente seca, valor esse inferior ao encontrado no presente trabalho. Roesler et al. (2007a) encontraram concentrações 13.699 mg de ácido gálico/100 g de fração lipídica (após retirada do solvente) extraídos das sementes de marolo. De acordo com os autores, foram extraídos 23,04 % de lipídeos das sementes de marolo, sendo o valor estimado de fenólicos de 3.156,25 mg de EAG/100 g de semente seca. Os mesmo autores, ao realizaram um segunda extração das sementes, obtiveram o conteúdo de fenólicos totais igual a 3.644,01mg de EAG/100 gramas de semente seca.

Alguns estudos determinaram as concentrações de fenólicos totais presentes nos resíduos gerados do processamento de graviola. Vit, Santiago e Perez (2014) encontraram concentrações de 523,30 mg de EAG/ 100 g de sementes de graviola seca. Silva et al. (2014c), estudando a atividade antioxidante de diversos resíduos do processamento de frutos, encontraram concentrações de fenólicos totais iguais a 7.265,29 mg de EAG/ 100 g de semente seca de acerola e 1.439,63 mg de EAG/ 100 g para sementes e sobras de polpa de graviola. No mesmo estudo, foi determinada concentração de fenólicos na polpa de graviola igual a 2.886,60 mg de EAG/100 g de polpa seca.

Ao analisar sementes de cumbaru (*Dipteryx alata*) produzido no Cerrado, Santos et al., (2016) encontraram concentração de fenólicos iguais a 856,09 mg de EAG/100 g de sementes, resultado expresso em base seca; o autor considera o cumbaru uma boa fonte de fenólicos.

As sementes estudadas possuem elevada concentração de compostos fenólicos, conforme a comparação com outras fontes. Os compostos fenólicos, presentes nas plantas, têm atraído a atenção da comunidade científica devido ao seu forte poder antioxidante e capacidade de complexar íons metálicos (DAÍ; MUMPER, 2010).

Os compostos fenólicos são incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autoxidação. Eles interagem, preferencialmente, com o radical peroxil por ser mais prevalente e por possuir menor energia do que outros radicais, fato que favorece a abstração do seu hidrogênio. A atividade antioxidante do composto fenólico é atribuída ao poder redutor do grupo fenólico e a hidroxila. Esta capacidade é influenciada pelo número de grupos hidroxila presentes, por suas posições em relação ao grupo funcional. O mecanismo de ação destes compostos possui um papel importante na redução da oxidação lipídica em tecidos, vegetal e animal, pois, quando incorporado na alimentação humana, não conserva apenas a qualidade

do alimento, mas também reduz o risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; DECKER, 1998; NAMIK, 1990; RAMARATHNAM et al., 1995; SHAHIDI; JANITHA; WANASUNDARA, 1992; WILMSEN; SPADA; SALVADOR, 2005). A atividade antioxidante e os efeitos anticancerígenos e antimutagênicos de compostos fenólicos têm sido amplamente relatados. Os fenólicos têm mostrado ser capazes de inibir a proliferação de células cancerígenas in vitro (MALTA et al., 2013).

A atividade antioxidante dos vegetais não pode ser limitada a compostos fenólicos e pode ser devido a outros compostos tais como vitaminas, carotenoides e antocianinas (CHEW et al., 2008).

As sementes de marolo apresentaram 3,92 µg de β-caroteno/g de semente seca, enquanto as sementes de graviola apresentaram concentração de 0,77 µg de β-caroteno/g de semente seca. Silva e Jorge (2014) encontraram concentrações de carotenoides iguais a 4,4 µg de β-caroteno/g de óleo o que corresponde a 0,88 µg de β-caroteno/g de semente seca de graviola. Luzia e Jorge (2013) obtiveram concentração de carotenoides na semente de marolo igual a 9,62 µg de β-caroteno/g de óleo presente na semente de marolo o que corresponde a 2,77 µg de β-caroteno/g de semente seca. Silva et al. (2014d) não encontraram carotenoides presentes nas sementes e polpas de graviola.

Outros frutos e sementes do Cerrado apresentaram maiores concentrações de carotenoides que as sementes de graviola e marolo. De acordo com Silva et al. (2014c), a farinha de jatobá do cerrado o (*Hymenaea stignocarpa* Mart.) apresenta 17 µg de β-caroteno/g de farinha. Segundo Ribeiro et al. (2012), a polpa de pequi, colhido na região central do Brasil, apresenta 72,10 µg de β-caroteno/g de farinha. Santana et al. (2015), analisando sementes do maracujá pérola do Cerrado (*Passiflora setacea*) e maracujá doce mel (*Passiflora alata*), encontraram concentrações de carotenoides iguais a

374,25 µg de β-caroteno/g de semente e 129,26 µg de β-caroteno/g de semente, respectivamente.

Animais são incapazes de biosintetizar carotenoides, por isso, dependem da ingestão desses compostos, que são absorvidos e convertidos em vitamina A. As propriedades antioxidantes dos carotenoides têm sido atribuídas a sua capacidade de sequestro de oxigênio singlete, sua interação com radicais livres e inativação de sensibilizador do estado excitado. Carotenoides aumentam a resposta imunológica e proporcionam a redução do risco de doenças degenerativas tais como câncer, doenças cardiovasculares, cataratas e degeneração muscular (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008).

Baixos valores de antocianinas monoméricas foram encontrados para as sementes de marolo (0,224 mg/100 g de semente) e graviola (0,288 mg/100 g de semente). Silva et al. (2014d) não encontraram antocianina, presente na semente de graviola. Neste mesmo trabalho, foram encontrados valores de 3,70 mg/100 g de semente de maracujá seco e 245,90 mg de antocianina/100 g de sementes de acerolas secas.

Os carotenoides são responsáveis pela cor amarelo dos vegetais, as antocianinas conferem cor vermelha e violeta, enquanto a clorofila é o pigmento responsável pela cor verde (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

As sementes de graviola e marolo apresentaram atividades antioxidantes iguais a 77,34 % e 91,25 %, respectivamente. Luzia e Jorge (2013), analisando sementes de marolo, encontraram atividade antioxidante pelo método DPPH igual a 87,80 %, valores estes inferiores aos 91,25 % encontrados neste trabalho.

Luzia e Jorge (2014), estudando diversas sementes de frutos brasileiros, encontraram atividades antioxidantes iguais a 76,2 %, 95,9 % e 92,1 % para as sementes de graviola, cagaita e pitanga.

A determinação da capacidade antioxidante pelo método do DPPH, o qual mede a eliminação de radicais livres, tem sido extensivamente usada para

triagem de compostos antioxidantes, por ser uma metodologia simples e sensitiva. Compostos antioxidantes doam hidrogênio para os radicais livres presentes no DPPH formando DPPH reduzido. A cor muda de roxo para amarelo, após a redução, o qual pode ser quantificado com base na diminuição na absorvância (KOLEVA et al., 2002; ROESLER et al., 2007b).

Assim, o óleo extraído das sementes de graviola e marolo pode ter um potencial de aplicação em produtos farmacêuticos, cosméticos ou alimentícios, ligada ao seu comportamento antioxidante.

As concentrações dos compostos fenólicos, determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), expressos em mg/100g de sementes, estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Compostos fenólicos determinados por CLAE expressos em mg /100 g de sementes seca

Compostos Fenólicos	Marolo	Graviola
Ácido gálico	13,56±0,25	3,81±0,86
Catequina	3,51±0,03	16,89±1,36
Ácido clorogênico	1,47±0,09	3,36±0,25
Ácido cafeico	4,05±0,92	0
Vanilina	0,31±0,01	0,26±0,02
Ácido p-cumárico	18,85±0,22	8,29±0,17
Ácido Ferúlico	6,39±0,16	0
Ácido m-cumárico	0	0
Ácido o-cumárico	382,25±3,25	0,35±0,01
Quercetina	8,35±1,09	1,39±0,12
Trans-cinâmico	10,26±0,76	28,97±0,45
Rutina	220,94±9,25	89,13±0,19
Total	669,94	152,45

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

Os principais compostos fenólicos encontrados neste estudo foram o ácido /o-cumárico (382,25 mg/100 g de semente) e a rutina (220,94 mg/100 g de

semente) para as sementes de marolo. Para as sementes de graviola foram encontrados 89,13 mg de rutina /100 g de semente e 28,97 mg de transcinâmico/100 g de sementes.

Ao comparar com os resultados obtidos por cromatografia aos resultados obtidos pelo método Folin Ciocalteu (Tabela 4), pode-se observar que os percentuais de compostos fenólicos totais é maior quando determinado pelo segundo método. Isso porque a análise espectrofotométrica não é específica, uma vez que detectam todos os grupos fenólicos presentes na amostra. Outro motivo é que não foram realizadas análises comatográficas para todos os possíveis fenólicos presentes.

O método de Folin-Ciocalteu permite quantificar flavonoides, antocianinas e compostos fenólicos presentes nas amostras expressando o conteúdo de fenólicos totais em equivalente de ácido gálico (EAG). Embora o método de Folin-Ciocalteu seja o método mais utilizado para quantificação de compostos fenólicos, o reagente Folin-Ciocalteu pode interagir com outros compostos não fenólicos o que pode levar a resultados superestimados de fenólicos totais (GEORGE et al., 2005).

Silva e Jorge (2014), em seus estudos utilizando diversas sementes, incluindo a de graviola, também, obtiveram concentrações de fenólicos bastante inferiores quando determinados por cromatografia. No mesmo estudo, os autores mostraram que a epicatequina é o composto fenólico mais presente nas sementes de graviola. A epicatequina não foi determinada no presente estudo.

As composições de minerais, incluindo fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e ferro (Fe), das sementes de marolo e graviola são apresentados na Tabela 6. Os resultados são expressos em g/100g de semente seca para os macrominerais e em mg/kg para os microminerais.

Tabela 6 - Resultado da análise de minerais, resultados expressos em base seca.

Minerais	Marolo	Graviola
N (g/100g)	0	0
P (g/100 g)	0,28	0,22
K (g/100 g)	0,51	0,42
Ca (g/100 g)	0,0	0,05
Mg (g/100 g)	0,12	0,26
Cu (mg/kg)	23,7	14,6
Mn (mg/kg)	2,4	1,1
Zn (mg/kg)	36,75	39,96
Fe (mg/kg)	31	38,6

As sementes de marolo apresentaram maiores concentrações de fósforo, potássio, cobre e manganês que a sementes de graviola, os demais minerais analisados estavam presentes em maiores quantidades nas sementes de graviola.

De acordo com Fasakin et al. (2008), ao caracterizarem sementes secas (sem revestimento) de graviola colhidas na Nigéria, obtiveram concentrações de minerais iguais a 0,31 g/100 g para K, 0,036 g/100 g para Ca, 0,533 g/100 g para Mg, 66,20 mg/kg de Fe, 49,10 mg/kg de Zn, 1 mg/kg de Cu e manganês não foi encontrado na amostra, os dados encontrados pelos autores apresentaram certas diferenças quando comparados aos dados do presente trabalho. .

Sousa et al. (2011) encontraram concentrações de minerais nas amêndoas de pequi iguais a 0,09 g de cálcio /100 g, 0,84 g de potássio /100 g, 0,005 g de sódio /100 g e 0,45 g de magnésio /100 g, 22,8 mg/kg de ferro e 73,8 mg/kg de zinco. Segundo os autores, um conhecimento mais profundo da composição mineral e da biodisponibilidade das sementes e amêndoas dos frutos do cerrado brasileiro é útil, para a prevenção de deficiências de minerais, especialmente, para as comunidades com acesso limitado à dieta de qualidade.

As atividades enzimáticas da peroxidases e polifenoloxidasas são apresentadas na Tabela 7, as análises foram realizadas em sementes sem passar

pelo processo de secagem. As polifenoloxidasas (PPO) e as peroxidases pertencem ao grupo de enzimas oxidorreduzidas (DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). A desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares, o que tem um efeito negativo sobre a qualidade do óleo extraído.

Tabela 7 - Atividade das enzimas peroxidases e polifenoloxidasas

	Marolo	Graviola
Peroxidasas U/g/min	135,82±5,16	149,44±4,04
Polifenoloxidasas U/g/min	19,32±2,13	48,5±6,28

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

As sementes dos dois frutos apresentaram atividades enzimáticas elevadas, o que implica possíveis problemas tecnológicos durante o processamento das sementes. Quando comparada às atividades enzimáticas, notou-se maior atividade para as peroxidases nas duas sementes.

Caramori, Lima e Fernandes (2004) encontraram concentração de peroxidases 137,5 U/g/min para sementes de jatobá (*Hymenaea courbaril L. var. courbaril*) e 16,3 U/g/min para bacupari (*Garcinia gardneriana*). Garcia-Rodriguez et al. (2011) encontraram valores máximos de atividade de peroxidase para sementes de oliva igual a 20,8 U/g/min, para a enzima polifenoloxidase encontraram valores quase identificáveis da sua atividade. Ao comparar os dados às atividades das enzimas do presente trabalho com os dados disponíveis na literatura, podemos comprovar a elevada atividade das duas enzimas presentes nas sementes de graviola e marolo.

Amostras de uvas do gênero “Patricia”, provenientes do Mato Grosso, foram analisadas por Santana et al., (2018) e apresentaram atividade enzimática da peroxidase (POD) igual a 11,59 U/g/min e 22,15 U/g/min (PPO).

Kumar et al. (2015), estudando grãos de soja, encontraram atividades enzimáticas iguais a 18 U/g/min para polifenoloxidase e 12 U/g/min para peroxidase, os mesmos autores mostraram que a irradiação diminui as atividades enzimáticas e, conseqüentemente, melhora a qualidade do óleo obtido.

4 CONCLUSÃO

As sementes dos frutos de marolo e graviola são ricas em lipídeos, proteínas, fibras e apresentam elevados valores energéticos. Com relação às pectinas, amido e açúcares, as duas sementes apresentaram concentrações semelhantes. Os ácidos graxos, presentes em maiores proporções nas frações lipídicas das sementes, foram os ácidos oleico, linoleico e palmítico. As sementes de marolo apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante quando comparado às sementes de graviola. Em ambas as sementes foram encontrados baixos valores de antocianinas monoméricas.

Ao analisar a composição de minerais, as sementes de marolo apresentaram maiores concentrações de fósforo, potássio, cobre e manganês que as sementes de graviola, os demais minerais analisados estavam presentes em maiores quantidades nas sementes de graviola.

Por intermédio dos resultados obtidos, podemos concluir que as sementes de marolo e graviola apresentaram características interessantes quanto à composição, tendo potencial para serem utilizadas no desenvolvimento de produtos alimentícios e/ou farmacêuticos, sendo mais uma alternativa para contribuir com a economia da região.

REFERÊNCIAS

- AKPINAR, N.; AKPINAR, M. A.; TURKOGLU, S. Total lipid content and fatty acid composition of the seeds of some *Vicia L.* species. **Food Chemistry**, Barking, v. 74, n. 4, p. 449-453, Sept. 2001.
- ALMEIDA, M. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 7, p. 2155-2159, Aug. 2011.
- AMARAL, L. F. B. et al. Caryocar brasiliense supercritical CO₂ extract possesses antimicrobial and antioxidant properties useful for personal care products. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, Londres, v. 14, p. 73-80, Feb. 2014.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. The definition of dietary fiber. **Cereal Foods World**, Saint Paul, v. 46, n. 3, p. 112-126, Mar. 2001.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 3 ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1998. 1410 p.
- AMIRA, E. A. et al. Chemical and aroma volatile compositions of date palm (*Phoenix dactylifera L.*) fruits at three maturation stages. **Food Chemistry**, Barking, v. 127, n. 4, p. 1744-1754, Aug. 2011.
- ANDERSON, J. W.; SMITH, B. M.; GUSTAFSON, N. J. Health benefits and practical aspects of high-fiber diets. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 59, n. 5, p. 1242-1247, May 1994. Suplemento.
- AQUINO, L. P. et al. Extraction of oil from pequi fruit (*Caryocar Brasiliense*, Camb.) using several solvents and their mixtures. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 62, n. 3, p. 245-252, July/Sept. 2011.
- ASPINNALL, G. O. Chemistry of cell wall polysaccharides. In: STUMPF, P. K.; CONN, E. E. (Ed.). **The biochemistry of plants: a comprehensive treatise**. New York: Academic Press, 1980. Cap. 12, p. 473-500.
- ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 11. ed. Washington: AOAC, 1992. 1115 p.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 17. ed. Washington: AOAC, 2005. 1410 p.

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

BARRALES, F. M.; REZENDE, C. A.; MARTINEZ, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 104, p. 183-192, Sept. 2015.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils: a review. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 69, n. 4, p. 481-494, Aug. 2005.

BITTER, T.; MUIR, H. M. A. modified uronic acid carbazole reaction. **Analytical Biochemistry**, Washington, v. 34, n. 4, p. 330-334, Oct. 1962.
BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911-917, Aug. 1959.

BRAGA FILHO, J. R. et al. Physical and physical and chemical characterization of araticum fruits (*Annona crassiflora* MART.). **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 30, n. 1, p. 16-24, jan./fev. 2014.

BRANCO, P. C. et al. Autohydrolysis of *Annona cherimola* Mill seeds: optimization, modeling and products characterization. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 104, p. 2-9, Dec. 2015.

BRANDWILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, Londres, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

CANUTO, G. A. et al. Caracterização físico química de polpas de frutos da Amazônia e sua correlação com a atividade anti-radical livre. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 1, p. 1196-1205, dez. 2010.

- CARAMORI, S. S.; LIMA, C. S.; FERNANDES, K. F. Biochemical characterization of selected plant species from Brazilian savannas. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 47, n. 2, p. 253-259, jun. 2004.
- CARDOSO, L. D. M. et al. Araticum (*Annona crassiflora* Mart.) from the Brazilian Cerrado: chemical composition and bioactive compounds. **Fruits**, Paris, v. 68, n. 2, p. 121-134, Mar./Apr. 2013.
- CARRILLO, C.; CAVIA, M. D. M.; ALONSO-TORRE, S. R. Antitumor effect of oleic acid; mechanisms of action; a review. **Nutricion Hospitalaria**, Madri, v. 27, n. 6, p. 1860-1865, Nov./Dec. 2012.
- CHEW, Y. L. et al. Antioxidant activity of three edible seaweeds from two areas in South East Asia. **Lwt-Food Science and Technology**, Londres, v. 41, n. 6, p. 1067-1072, July 2008.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: Faepe, 2005. 785 p.
- COSTA, J. D. P.; FREITAS, F. R. E. M.; COSTA, J. M. C. da. Study of the physicochemical characteristics of soursop powder obtained by spray-drying. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 34, n. 4, p. 663-666, out./dez. 2014.
- CROWE, F. L. et al. Fruit and vegetable intake and mortality from ischaemic heart disease: results from the European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC)-Heart study. **European Heart Journal**, Londres, v. 32, n. 10, p. 1235-1243, May 2011.
- DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, Basel, v. 15, n. 10, p. 7313-7352, Oct. 2010.
- DAMIANI, C. et al. Changes in the physicochemical and microbiological properties of frozen araca pulp during storage. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, supl. 1, p. 19-27, fev. 2013.
- DAMIANI, C. et al. Characterization of fruits from the savanna: Araça (*Psidium guinnensis* Sw.) and Marolo (*Annona crassiflora* Mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 3, p. 723-729, jul./set. 2011.

DAMIANI, C. et al. Study of the shelf-life of a mixed araca (*Psidium guineensis* Sw.) and marolo (*Annona crassiflora* Mart.) jam. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 334-343, abr./jun. 2012.

DAMORADAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. **Química de alimentos de fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DECKER, E. A. Strategies for manipulating the prooxidative/antioxidative balance of foods to maximize oxidative stability. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 9, n. 6, p. 241-248, June 1998.

EGYDIO, A. P. M.; SANTOS, D. Y. A. C. Underutilized annona species from the Brazilian Cerrado and Amazon Rainforest: a study on fatty acids profile and yield of seed oils. **Economic Botany**, Nova York, v. 65, n. 3, p. 329-333, Sept. 2011.

FAGUNDES, G. R.; YAMANISHI, O. K. Características físicas e químicas de frutos de mamoeiro do grupo “solo” comercializados em 4 estabelecimentos de Brasília-DF. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 1, p. 541-545, dez. 2001.

FARIA, W. C. S.; DAMASCENO, G. A. de B.; FERRARI, M. Moisturizing effect of a cosmetic formulation containing pequi oil (*Caryocar brasiliense*) from the Brazilian cerrado biome. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 50, n. 1, p. 131-136, jan./mar. 2014.

FASAKIN, A. O. et al. Compositional analyses of the seed of sour sop, *Annona muricata* L., as a potential animal feed supplement. **Scientific Research and Essays**, Abuja, v. 3, n. 10, p. 521-523, Oct. 2008.

GARCIA-RODRIGUEZ, R. et al. Role of polyphenol oxidase and peroxidase in shaping the phenolic profile of virgin olive oil. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 2, p. 629-635, Mar. 2011.

GEORGE, S. et al. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1370-1373, Mar. 2005.

GOERING, H. K.; VAN SOEST, P. J. **Agricultural handbook**. Washington: ARS USDA, 1970. 20 p.

GRIESHOP, C. M.; FAHEY, G. C. Comparison of quality characteristics of soybeans from Brazil, China, and the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 5, p. 2669-2673, May 2001.

GUPTA, M. K. **Practical guide to vegetable oil processing**. Urbana: AOCS Press, 2008. 504 p.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. **Free radicals in biology and medicine**. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 2007. 543 p.

HENNING, F. A. et al. Chemical composition and reserve mobilization in soybean seeds with high and low vigor. **Bragantia**, Campinas, v. 69, n. 3, p. 727-734, 2010.

JENKINS, D. J. A. et al. Dose response of almonds on coronary heart disease risk factors: Blood lipids, oxidized low-density lipoproteins, lipoprotein(a), homocysteine, and pulmonary nitric oxide - A randomized, controlled, crossover trial. **Circulation**, Dallas, v. 106, n. 11, p. 1327-1332, Sept. 2002.

KELMER, G. A. R.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V. Determination of essential, non-essential, and potentially toxic elements in graviola (*Annona muricata* L.) pulp by ICP OES and GF AAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 26, n. 10, p. 1981-1987, out. 2015.

KOLEVA, I. I. et al. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. **Phytochemical Analysis**, Chichester, v. 13, n. 1, p. 8-17, Jan./Feb. 2002.

KRIS-ETHERTON, P. M.; NUTRITION, C. Monounsaturated fatty acids and risk of cardiovascular disease. **Circulation**, Dallas, v. 100, n. 11, p. 1253-1258, Sept. 1999.

KUMAR, M. et al. Gamma radiation and magnetic field mediated delay in effect of accelerated ageing of soybean. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 8, p. 4785-4796, Aug. 2015.

LEE, S. Y.; FU, S. Y.; CHONG, G. H. Ultrasound-assisted extraction kinetics, fatty acid profile, total phenolic content and antioxidant activity of green solvents' extracted passion fruit oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1831-1838, Aug. 2015.

LI, S. et al. Biodiesel production from *Eruca Sativa* Gars vegetable oil and motor, emissions properties. **Renewable Energy**, Oxford, v. 34, n. 7, p. 1871-1876, July 2009.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 1998. 384 p.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n. 6, p. 1167-1172, June 2014.

MALTA, L. G. et al. Assessment of antioxidant and antiproliferative activities and the identification of phenolic compounds of exotic Brazilian fruits. **Food Research International**, Essex, v. 53, n. 1, p. 417-425, Aug. 2013.

MATA, M. E. R. M. C. et al. Obtenção de Graviola em pó pelo processo de Liofilização. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 165-172, 2005.

MATSUNO, H.; URITANI, I. Phytopathological chemistry of sweet potato with black rot and injury. 103. physiological behavior of peroxidase isoenzymes in sweet potato root tissue injured by cutting or with black rot. **Plant and Cell Physiology**, Kioto, v. 13, n. 6, p. 1091-1101, 1972.

MCCREADY, R. M.; MCCOMB, E. A. Extraction and determination of total pectic materials in fruits. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 24, n. 12, p. 1586-1588, Dec. 1952.

MERRIL, A. L.; WATT, B. K. **Energy value of foods**: basis and derivation. Washington: United States Department of Agriculture, 1973. 109 p.

NAMIKI, M. Antioxidants antimutagens in food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 29, n. 4, p. 273-300, 1990.

NELSON, N. A. A photometric adaptation of somogy method for the determination of glucose. **Journal of Biology Chemistry**, Baltimore, v. 153, n. 2, p. 375-380, May 1944.

NWOKOCHA, L. M.; WILLIAMS, P. A. New starches: physicochemical properties of sweetsop (*Annona squamosa*) and soursop (*Annona muricata*) starches. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 78, n. 3, p. 462-468, Oct. 2009.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol-A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 22-31, Jan. 2012.

PESSOA, A. S. et al. Extraction of pequi (*Caryocar coriaceum*) pulp oil using subcritical propane: Determination of process yield and fatty acid profile. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 101, p. 95-103, June 2015.

PIMENTA, A. C. et al. Characterization of plants and fruit of araticum plant (*Annona crassiflora* Mart.) native to the cerrado of Mato Grosso. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 36, n. 4, p. 892-899, dez. 2014.

PIMENTA, L. P. S. et al. Biological screening of Annonaceous Brazilian Medicinal Plants using *Artemia salina* (Brine Shrimp Test). **Phytomedicine**, Stuttgart, v. 10, n. 2-3, p. 209-212, Mar. 2003.

RAMARATHNAM, N. et al. The contribution of plant food antioxidants to human health. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. 75-82, Mar. 1995.

RAMAYA, S. D. et al. Sugars, ascorbic acid, total phenolic content and total antioxidant activity in passion fruit (*Passiflora*) cultivars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 93, n. 5, p. 1198-1205, Mar. 2013.

RIBEIRO, M. C. et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 386-392, abr./jun. 2012.

ROCHA, W. S. et al. Total phenolics and condensed tannins in native fruits from brazilian savanna. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, n. 4, p. 1215-1221, dez. 2011.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Ethanolic extraction of soybean oil: oil solubility equilibria and kinetic studies. **International Conference on Chemical and Process Engineering**, Florença, v. 24, p. 811-816, May 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813-820, Apr. 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, B. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: ILST Press, 2001. 71 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. et al. Updated Brazilian database on food carotenoids: factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, São Diego, v. 21, n. 6, p. 445-463, Sept. 2008.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of *Annona crassiflora*: characterization of major components by electrospray Ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, Barking, v. 104, n. 3, p. 1048-1054, 2007b.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of cerrado fruits. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 53-60, jan./mar. 2007a.

ROESLER, R. et al. Evaluation of the antioxidant properties of the Brazilian Cerrado fruit *Annona crassiflora* (Araticum). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 102-107, Mar. 2006.

RUFINO, M. S. M, et al. **Metodologia científica**: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2007. 4 p.

SACRAMENTO, S. et al. Caracterização física e química de frutos de três tipos de gravioleira (*Annona muricata* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 225, p. 329-331, ago. 2003.

SALINAS, Y. G.; GARCIA, R. **Métodos químicos para el análisis de suelos ácidos y plantas forrajeras**. Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical, 1985. 53 p.

SANGNARK, A.; NOOMHORM, A. Chemical, physical and baking properties of dietary fiber prepared from rice straw. **Food Research International**, Essex, v. 37, n. 1, p. 66-74, Jan. 2004.

SANTANA, F. C. et al. Chemical composition and antioxidant capacity of brazilian passiflora seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 80, n. 12, p. 2647-2654, Dec. 2015.

SANTANA, M. T. A. et al. Physical chemistry and enzymatic characterization of grape 'Patricia' cultivated in Primavera do Leste - MT. **Ciencia e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 1, p. 186-190, jan./fev. 2008.

SANTOS, G. G.; SILVA, M. R. Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomez) ice cream prepared with fat replacers and sugar substitutes. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 621-628, jul./set. 2012.

SANTOS, P. et al. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: global yield, kinetics and fatty acid composition. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 107, p. 75-83, Jan. 2016.

SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, Essex, v. 62, n. 1, p. 662-670, Aug. 2014.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 32, n. 1, p. 67-103, Sept. 1992.

SIDOR, A.; GRAMZA-MICHALOWSKA, A. Advanced research on the antioxidant and health benefit of elderberry (*Sambucus nigra*) in food: a review. **Journal of Functional Foods**, Elmsford, v. 18, p. 941-958, Oct. 2015.

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

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

SILVA, C. P. et al. Chemical composition and antioxidant activity of jatoba-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) flour. **Food Science and Technology**, Londres, v. 34, n. 3, p. 597-603, July/Sept. 2014c.

SILVA, D. J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa: Editora da UFV, 1998. 235 p.

SILVA, E. P. et al. Developing fruit-based nutritious snack bars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 52-56, Jan. 2014a.

SILVA, L. M. R. et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, Barking, v. 143, p. 398-404, Jan. 2014d.

SILVA, M. C. B. L. et al. Proteins of bacuri almonds: nutritional value and in vivo digestibility. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 34, n. 1, p. 55-61, jan./mar. 2014b.

SIQUEIRA, E. M. A. et al. Brazilian Savanna fruits contain higher bioactive compounds content and higher antioxidant activity relative to the conventional red delicious apple. **Plos One**, San Francisco, v. 8, n. 8, p. 01-07, Aug. 2013.

SOARES, J. F. et al. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 170, p. 58-63, Feb. 2016.

SOLIS-FUENTES, J. A. et al. Physicochemical characterization and thermal behavior of guanabana (*Annona muricata*) seed "almond" oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 61, n. 1, p. 58-66, Jan./Mar. 2010.

SOUSA, A. G. O. et al. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 7, p. 2319-2325, Aug. 2011.

SOUZA, V. R. et al. Analysis of various sweeteners in low-sugar mixed fruit jam: equivalent sweetness, time-intensity analysis and acceptance test. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 48, n. 7, p. 1541-1548, July 2013.

SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, Barking, v. 134, n. 1, p. 381-386, Sept. 2012.

TAKEMOTO, E. et al. Chemical composition of seeds and oil of baru (*Dipteryx alata* Vog.) native from Pirenópolis, State of Goiás, Brazil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TEISSON, C. Le brunissement interne de l'ananas. I- Historique. II-Material e méthodes. **Fruits**, Paris, v. 34, n. 4, p. 245-281, Apr. 1979.

TELLES, M. P. C. et al. Caracterização genética de populações naturais de araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. - Annonaceae) no Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, mar. 2003.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA. **Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives**. 6. ed. Genebra: Pergamon Press, 1979. 184 p.

VAN SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feed II. A rapid method for determination of fiber and lignin. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, Londres, v. 46, n. 5, p. 829-835, 1963.

VERA, R. et al. Chemical characteristics of baru almonds (*dipteryx alata* vog.) from the savannah of goias, Brazil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 112-118, Mar 2009.

VILLELA, P.; BATISTA, A. G.; DESSIMONI-PINTO, N. A. V. Nutritional composition of *Annona crassiflora* pulp and acceptability of bakery products prepared with its flour. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 3, p. 417-423, jul./set. 2013.

VIT, P.; SANTIAGO, B.; PEREZ, E. M. P. Chemical composition and antioxidant activity of the pulp, leaves and seeds of soursop *Annona muricata* L. **Interciencia**, Caracas, v. 39, n. 5, p. 350-353, May 2014.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. (Ed.). **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. p. 1-4.

WILMSEN, P. K.; SPADA, D. S.; SALVADOR, M. Antioxidant activity of the flavonoid hesperidin in chemical and biological systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 12, p. 4757-4761, June 2005.

WROLSTAD, R. E.; DURST, R. W.; LEE, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 16, n. 9, p. 423-428, Sept. 2005.

YEDRO, F. M. et al. Hydrothermal fractionation of grape seeds in subcritical water to produce oil extract, sugars and lignin. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 257, n. 2, p. 160-168, Nov. 2015.

**ARTIGO 2 - EXTRAÇÃO DE ÓLEOS DAS SEMENTES DE GRAVIOLA
(*ANNONA MURICATA*) E MAROLO (*ANNONA CRASSIFLORA*, MART.)
UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES**

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES ¹

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003), adaptado para
versão final da UFLA.**

¹ Engenheiro de Alimentos – UFLA. Mestre em Ciência dos Alimentos – UFLA. Doutor em Ciência dos Alimentos – UFLA. Professor da Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba.

RESUMO

O cerrado brasileiro tem um grande número de espécies frutíferas exóticas e dentre elas estão o marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) e a graviola (*Annona muricata*), que possuem sementes com elevados teores de lipídeos e de compostos bioativos. A extração de óleo de sementes é obtida, principalmente, pela utilização do solvente hexano o qual apresenta elevados rendimentos de extrações, no entanto, a sua utilização tem muitas desvantagens como sua alta inflamabilidade e preocupações com a saúde pública e ambiental. Ao longo dos anos, diversos solventes têm sido estudados como alternativas para substituição do hexano, especialmente, solventes biorenováveis como o etanol. Neste trabalho, avaliou-se o efeito de diferentes solventes (hexano, etanol, acetona e isopropanol), temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C) e razão semente/solvente (1:5, 1,7:5 e 1:10) sobre rendimento de extração de sólidos solúveis, índice de retenção e compostos minoritários. Após atingir o equilíbrio, determinaram-se as composições da fase extrato e da fase refinado. O hexano possui maior capacidade de extrair sólidos solúveis presentes e menor capacidade de extrair compostos antioxidantes nas sementes das duas espécies vegetais, além de apresentar menores valores para o índice de retenção. Os solventes alternativos apresentaram consideráveis rendimentos de extrações, ao utilizar temperaturas mais elevadas, além de proporcionarem maiores extrações de compostos fenólicos.

Palavras-chave: Frutos. Etanol. Sólidos Solúveis. Compostos Fenólicos.

Oil extraction from graviola (*Annona muricata*) and marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) seeds using different solvents

ABSTRACT

The Brazilian cerrado has a large number of exotic fruit species, among them, the marolo (*Annona crassiflora* Mart.) and soursop (*Annona muricata*) which have oilseeds. The seeds of both fruits have high levels of lipids and bioactive compounds, therefore the oils obtained from these seeds can be used in the food and / or pharmaceutical industries. The seed oil extraction is obtained primarily by the use of hexane solvent which has high yields of extraction, however, its use has some drawbacks because of their characteristics such as the high inflammability and concerns about public health and environment. Over the years, many different solvents have been studied as alternatives to replace the hexane especially bio renewable solvents such as ethanol. These solvents have low cost, besides they are widely available and shows good ability to extract oil and antioxidant compounds. Thus, this study evaluated the effect of different solvents (hexane, ethanol, acetone and isopropanol), temperatures (35 °C, 45 °C and 55 °C) and solid / solvent ratio (1:5, 1.7:5, 1:10) on soluble solids extraction yield, retention and minor compounds. The extractions were carried out in batch with stirring, keeping the temperature constant throughout the operational process. After reaching the equilibrium, it was determined the compositions of the extract and raffinate phases. The findings show that the hexane solvent has greater capacity to extract soluble solids present in the seeds for both fruits among the other solvents, but less ability to extract antioxidant compounds and lower values for the retention rate.

Keywords: Fruits. Ethanol. Soluble solids. Phenolic compounds.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma vasta biodiversidade, que inclui um grande número de espécies frutíferas espalhadas nos diversos biomas. Dentre os biomas brasileiros, o cerrado se destaca com grande número de espécies frutíferas exóticas, ainda, subexploradas, apresentando potencial interesse para a agroindústria e uma possível fonte de renda para a população local (ALMEIDA et al., 2011).

O sucesso da preservação da biodiversidade dos recursos naturais está relacionado com a sua utilização sustentável na geração de renda, promovendo o desenvolvimento econômico-social e evitando o êxodo da população local. Para atingir esta meta, faz-se necessário o desenvolvimento e a transferência de tecnologia adequada, para desenvolver a agroindústria da região, com o menor impacto ambiental possível. Diversos estudos têm utilizado as polpas dos frutos para elaboração de geleia (SOUZA et al., 2012a), barras de cereais (SILVA et al., 2014), bebidas fermentadas (OLIVEIRA et al., 2011), entre outros produtos. Ao utilizar a polpa para o desenvolvimento de novos produtos, resíduos são gerados como: o bagaço, cascas e sementes. Esses resíduos eliminados do processamento de frutos do Cerrado, como as sementes, são ricos em nutrientes e diversos estudos demonstram serem fontes de óleo e de compostos bioativos (EGYDIO; SANTOS, 2011; LUZIA; JORGE, 2013; LUZIA; JORGE, 2014; MORAIS et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; ROESLER et al., 2006; ROESLER et al., 2007a; SANTANA et al., 2015) e podem ser utilizados para diversos fins alimentícios e farmacêuticos.

Fruto nativo do Cerrado brasileiro, o araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. - *Annonaceae*), conhecido popularmente como marolo, araticum e pinha-do-cerrado, é uma planta com potencial para utilização em sistemas tradicionais de produção agrícola. Seus frutos são muito apreciados nas regiões de ocorrência, por apresentarem ótimo aroma e sabor, digestibilidade e alto valor

nutritivo, com elevados teores de açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, podendo ser consumidos *in natura* ou na forma de sucos, licores, sorvetes e geleias (TELLES et al., 2003). As sementes de marolo contêm 28,84 % de lipídeos. O alto teor da fração lipídica, nestas sementes, aliado aos elevados teores de compostos bioativos (LUZIA; JORGE, 2013) torna atrativa a exploração econômica deste óleo. Para comparação, outras oleaginosas, como milho e soja, têm teor de lipídeos de 3,1-5,7 % e 18-20 %, respectivamente (O'BRIEN, 2004). Roesler et al. (2006) demonstraram que extratos de etanol das sementes e cascas de araticum possuem elevada atividade antioxidante quando, comparados com de outros vegetais, podendo as sementes de marolo serem utilizadas para o processo de extração de óleos vegetais.

Graviola (*Annona muricata* L.) é nativa das áreas tropicais da América do Sul e América do Norte sendo atualmente amplamente distribuída por áreas tropicais e subtropicais do mundo e, nos últimos anos, tem levantado grande interesse na investigação científica (ADEFEGHA; OYELEYE; OBOH, 2015; ADEWOLE; CAXTON-MARTINS, 2006; GEORGE et al., 2015; HANDAYANI et al., 2015). A graviola, pertencente à família *Annonaceae*, produz grandes frutos com peso podendo atingir de 0,9 a 10 kg, os quais apresentam casca verde espinhosa e polpa fibrosa, geralmente, mais de cem sementes de 1-2 cm de comprimento são encontradas nos frutos. Em alguns países, o fruto, também, é conhecido como guanabana (JIMENEZ et al., 2014). Sua polpa suculenta de aroma agradável, pouco ácido, aromático, é amplamente utilizada para a fabricação de sucos, néctares, xaropes, shakes, doces, geleias, conservas e sorvetes; é, também, uma matéria-prima para pós, barras de fruto e flocos (TELIS-ROMERO et al., 2007). As sementes de graviola apresentam 20,2 % de lipídeos possuindo compostos bioativos (tocoferóis, fenólicos, entre outros) em sua constituição (SILVA; JORGE, 2014).

Óleos vegetais são, geralmente, obtidos pelo processo de prensagem e/ou extração por solventes. O método de extração de óleo, quer pela matriz sólida quer por extração mecânica ou uso de diferentes tipos de solventes, são decisivos para sua qualidade e, também, na quantidade de compostos minoritários presentes nos mesmos (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010). A extração de óleos vegetais, utilizando solvente, é amplamente utilizada, principalmente, quando a matéria-prima apresenta baixo teor de lipídeos.

Hexano é o solvente mais utilizado pelas indústrias de processamento de óleo, porque o solvente é de baixo custo e altamente solubilizante de óleos vegetais, proporcionando elevados rendimentos de extrações. No entanto, este solvente possui inúmeras desvantagens, entre elas, sua origem fóssil não renovável, inflamabilidade, além de ser considerado uma neurotoxina (DAGOSTIN; CARPINE; CORAZZA, 2015; SAWADA et al., 2014; TABTABAEI; DIOSADY, 2013; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012). Seu vazamento, durante o processo de extração e recuperação, foi identificado como um poluente do ar, uma vez que pode reagir com outros poluentes para produzir ozônio e oxidantes fotoquímicos (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000; WAN et al., 1995). Diversos autores têm estudado a substituição do hexano por outros solventes que são menos prejudiciais para a saúde humana e têm menor impacto sobre o ambiente (JAVED et al., 2015; LENARDÃO et al., 2003; OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013; SAWADA et al., 2014).

Diversos solventes têm sido estudados como alternativas para substituição do hexano, tais como: água, água adicionada de enzimas, acetona, isopropanol, metanol, etanol, acetona, entre outros. A substituição do hexano por solventes alternativos pode ser interessante, principalmente, se o substituto está disponível em grande quantidade, baixo custo e tem uma eficiência de extração relativamente boa. Entre os substitutos, álcoois de cadeia curta, especialmente

etanol e isopropanol, têm sido propostos como solventes de extração alternativos em decorrência de sua maior segurança, produzir tortas de melhores qualidades (resíduo de solvente menos tóxico) e a obtenção de óleos que apresentem maiores quantidades de compostos antioxidantes e estabilidade (por causa de extrações de antioxidantes). Estes dois solventes apresentam como desvantagem a menor solubilidade de óleos e maiores calores de vaporização quando comparados ao hexano (RODRIGUES; ARACAVA; ABREU, 2010; RUSSIN et al., 2011; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012).

O etanol é produzido por um processo biotecnológico que não gera resíduos tóxicos e é considerado seguro para a saúde humana. Economicamente, as vantagens do etanol, também, são evidentes, porque é produzido em larga escala no Brasil e pode ser facilmente recuperado para posterior reutilização (OLIVEIRA; GARAVAZO; RODRIGUES, 2012). Muitos estudos anteriores relacionados à extração de sólidos solúveis utilizando etanol mostraram maior extração de açúcares, fosfatídios, pigmentos e ceras (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; COCERO; CALVO, 1996; GOUVEIA et al., 2007; TERIGAR et al., 2011). Pesquisas relatam que a solubilidade de óleos vegetais em etanol depende da temperatura e do teor de água presente no solvente (AMARANTE et al., 2014; JOHNSON; LUSAS, 1983; OLIVEIRA; GARAVAZO; RODRIGUES, 2012; RODRIGUES et al., 2011; SANTOS et al., 2014; SANTOS et al., 2015; SAWADA et al., 2014).

Dentre os compostos bioativos amplamente extraídos pelo etanol estão os fenólicos totais. Os polifenóis são correlacionados à prevenção de várias doenças que estão associadas, principalmente, com a presença de radicais livres. Os compostos fenólicos têm sido reconhecidos como agentes antioxidantes, os quais agem como terminadores de radicais livres, apresentando uma atividade medicinal, bem como as funções fisiológicas (RAWAT; BHATT; RAWAL, 2011). Compostos fenólicos de plantas têm sido extensivamente estudados

quanto à sua atividade antioxidante, que é uma função biológica importante para manter os níveis de estresse oxidativo baixos (FERNANDEZ; VARGAS; SILVA, 2014; SOUZA et al., 2012b; ZHOU; YU, 2006).

O isopropanol (IPA, propanol e 2-propanol) pode ser produzido a partir do petróleo e de fontes renováveis. A extração com isopropanol produz óleo de alta qualidade contendo elevadas quantidades de tocoferóis e compostos fenólicos, além de ser mais seguro e menos tóxico do que o hexano (BAKER; SULLIVAN, 1983; GANDHI et al., 2003). Em geral, os estudos mostram que o isopropanol tem uma maior capacidade de extrair compostos polares e uma capacidade menor de extrair óleo bruto, em comparação com hexano (HU et al., 1996).

O IPA possui calor latente de vaporização (159 cal/g) maior que o n-hexano (80 cal/g), requerendo mais energia para vaporizar e menor calor latente que o etanol (200 cal/g). Deste modo, o processo de recuperação do solvente, quando se emprega etanol ou isopropanol, é diferente do processo de recuperação do hexano, na recuperação dos álcoois da miscela; emprega-se um resfriamento enquanto na recuperação do hexano utiliza-se a evaporação (SETH et al., 2010).

As características de solubilidade das cetonas são semelhantes a dos álcoois (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012). Dentre os compostos cetônicos, a acetona apresenta menor rendimento de extração de óleo e extrai facilmente componentes mais polares, tais como fosfolipídios. Acetona foi considerada como um bom substituto para a isopropanol, porque tem um calor latente de vaporização inferior. Suas desvantagens são um maior perigo de fogo, embora não superior ao hexano (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012) e perda maior no processo.

O presente estudo teve como objetivo caracterizar as sementes de marolo e graviola e avaliar a viabilidade de extração dos óleos utilizando

diferentes condições de extração em batelada. Foram realizados experimentos de extração sólido-líquido até atingir o equilíbrio, utilizando diferentes solventes puros (etanol, hexano, acetona e isopropanol), temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C) e razões mássicas de sementes-solvente (1:5, 1:7,5 e 1:10), avaliando os efeitos nas variáveis respostas porcentagem de transferência de sólidos solúveis, porcentagem de transferência de ácidos graxos livres, porcentagem de transferência de fenólicos totais, atividade antioxidante e índice de retenção.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de graviola (*Annona muricata*) e marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) foram adquiridos no comércio local de Lavras-MG da safra de 2014. Os frutos foram lavados, sanitizados (solução de hipoclorito, 200 g/kg) e despolidos manualmente. As sementes foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno a -18,0 °C para evitar a degradação enzimática. Para a extração, as sementes foram secas em estufa a vácuo, durante 48 horas, sob temperatura de 45°C (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil). As sementes secas foram moídas obtendo tamanhos de partículas que variaram entre 10 a 100 mesh (2 mm e 0,149 mm).

Etanol, isopropanol, acetona e hexano foram utilizados na extração dos óleos vegetais das duas sementes dos dois frutos. Acetona (ponto de ebulição = 56 °C, massa específica = 0,79 g cm⁻³, 99 % de pureza), etanol (ponto de ebulição = 78 °C, massa específica = 0,79 g cm⁻³, 99% pureza), isopropanol (ponto de ebulição = 82 °C, massa específica = 0,79 g cm⁻³, 99% de pureza) e hexano (ponto de ebulição = 69 °C, massa específica = 0,66 g cm⁻³, 99% de pureza) todos fabricados pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema, Brazil).

2.1 Caracterização das sementes

As sementes utilizadas, caracterizadas antes da realização do processo de extração, todas as análises foram realizadas em triplicata. As sementes foram analisadas quanto ao teor de umidade, proteína, extrato etéreo (Soxhlet e éter de petróleo como solvente) segundo metodologia proposta pela AOAC (ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL, 2005).

Para as determinações de fenólicos totais, atividade antioxidante pelo método DPPH e antocianinas monoméricas das sementes, foram realizadas extrações utilizando a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e

Berset (1995), adaptada por Rufino et al. (2007). O conteúdo fenólico total presentes nas sementes foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Para determinação da capacidade antioxidante, utilizou-se metodologia, baseada na extinção da absorção do radical 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH 60 μ M), proposta por Rufino et al. (2007). Os ácidos graxos livres nas sementes foram determinados por titulação com hidróxido de sódio (UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA, 1979).

As concentrações de β -caroteno foram determinadas de acordo com o método proposto por Rodriguez-Amaya (2001). O conteúdo de antocianina monomérica total foi estimado utilizando o método do pH diferencial (WROLSTAD; DURST; LEE, 2005).

A fração lipídica, utilizada para determinação da composição de ácido graxo, foi obtida pelo método de extração a frio com clorofórmio, metanol e água numa proporção de 2:1:0,8 (v/v/v), respectivamente, de acordo com o método de Bligh e Dyer (1959) e armazenada a -18°C , em freezer horizontal, até o momento da análise. A análise de composição de ácidos graxos foi realizada por meio de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos, segundo método oficial 1-62 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998), por cromatografia gasosa em aparelho Shimadzu GC 2010, com detector de ionização em chama (FID), utilizando coluna capilar (0,2 μ m, 100m X 0,25 mm). Antes de realizar a análise cromatográfica, os ácidos graxos foram esterificados, de acordo com a metodologia Ce 2-66 (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1998).

Os resultados, presentes na Tabela 1, indicam que as sementes de marolo e graviola apresentam consideráveis teores de extrato etéreo e compostos fenólicos totais, podendo ser utilizadas nas industriais alimentícias e farmacêuticas.

Tabela 1 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola.

	Graviola*	Marolo*
Umidade ^a	12,63±1,22	14,78±1,02
Extrato Etéreo ^b	29,51±1,28	31,13±1,21
Proteína ^b	14,99±1,09	18,87±1,52
Ácidos graxos livres ^b	4,33±0,31	2,16±0,25
Fenólicos Totais ^c	819,98±4,25	3.204,31±6,87
DPPH ^a	77,34±1,19	91,25±1,01
Antocianinas ^d	0,224±0,01	0,288±0,01
Carotenoides ^e	3,92±0,06	0,77±0,02

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

^a Valores expressos em %.

^b Valores em base seca expressos em %.

^c Valores expressos em base seca expresso em mg de EAG/100g de sementes.

^d Antocianinas expressas em equivalentes de cianidina-3-glucósido/100 g de semente seca.

^e Carotenoides expressos em µg de β-caroteno/100g de semente seca.

As composições de ácidos graxos, presentes nas frações lipídicas das sementes de marolo e graviola, são apresentadas na Tabela 3. A massa molar média dos ácidos graxos, presentes nas frações lipídicas das sementes de marolo, foi de 277,91 g/mol e, nas sementes de graviola, foi de 278 g/mol.

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos presentes nos óleos das sementes de marolo e graviola

Nomenclatura		MM (g/mol)	Marolo* (%)	Graviola* (%)
Ácido palmítico	C16:0	256,43	16,45±0,25	17,92±0,76
Ácido palmitoleico	C16:1	254,41	0,85±0,07	0,99±0,01
Ácido esteárico	C18:0	284,49	12,02±0,11	6,56±0,35
Ácido oleico	C18:1	282,47	48,54±0,25	40,35±1,34
Ácido linoleico	C18:2	280,45	18,25±0,02	31,09±1,15
Ácido linolênico	C18:3	278,44	0,44±0,01	1,13±0,15
Ácido araquídico	C20:0	315,54	1,98±0,01	0,5±0,01
Ácido behênico	C22:0	340,59	1,06±0,02	1,46±0,04

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

2.2 Processo de extração sólido-líquido

Nas extrações sólido-líquido foram adicionados 6 gramas das sementes e a massa de solvente (etanol, hexano, isopropanol e acetona) para obter as seguintes razões mássicas semente-solvente (RSL) 1:5, 1:7,5 e 1:10. As temperaturas utilizadas foram 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Os dados de equilíbrio sólido-líquido, para os sistemas estudados, foram obtidos utilizando erlenmeyers de vidro de 125 mL, os frascos foram tampados com rolhas para evitar a perda do solvente. Após a mistura de massas conhecidas do solvente e das sementes trituradas, o conjunto foi incubado (incubadora Marconi MA830/A), à temperatura constante (dependendo do tratamento), sob agitação de 120 rpm, durante 16 horas, tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio, conforme testes preliminares. As massas utilizadas das sementes secas e moídas e dos solventes foram pesadas em uma balança analítica com uma capacidade de leitura de 0,0001 g. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Atingido o tempo de extração, uma amostra da fase extrato foi retirada, utilizando microseringa conectada ao septo, tomando-se cuidado para não modificar a temperatura do sistema. A concentração total de solvente foi determinada por meio de evaporação até massa constante a 60°C em estufa a vácuo (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil). Por esse procedimento, pode - se determinar a fração mássica do solvente (2), na fase extrato (FE), w_{2FE} bem como a fração mássica dos outros componentes de interesse na nesta mesma fase, designado por (w_{iFE}). Em que i são componentes quantificados na fase extrato e w_{iFE} é fração mássica do componente i na fase extrato: sólidos solúveis, compostos fenólicos totais, carotenoides e ácidos graxos livres. A capacidade antioxidante DPPH do óleo obtido, também, foi determinada e avaliada como variável resposta. A fração mássica do inerte (3), presente na fase extrato (w_{3FR}), foi considerada igual a zero. Após a retirada da fase extrato, foi realizada a centrifugação (Fanem, modelo 206) a 5000 rpm durante 1 minuto. Após a centrifugação, os tubos foram colocados em banho-maria, mantidos à temperatura constante, de acordo com o tratamento, sendo o tubo deixado no banho tempo suficiente para atingir o equilíbrio de temperatura. Passado esse tempo, a fase extrato foi separada da fase refinado. Retirou-se uma amostra da fase refinado que foi submetida à secagem, nas mesmas condições da amostra da fase extrato, determinando-se a massa de solvente na amostra e da fração mássica do solvente (3) na fase refinado (w_{3FR}).

As variáveis conhecidas são a massa da mistura semente e solvente ($M_{mistura}$), fração mássica de cada componente na mistura, na semente e no solvente ($w_{mistura}$, $w_{isemente}$, $w_{isolvente}$), fração mássica dos componentes na fase extrato (w_{iFE}). As demais variáveis foram determinadas por balanço de massa, sendo: massa da fase extrato (M_{FE}), massa da fase refinado (M_{FR}), fração

mássica do componente de interesse (i) na fase refinado (w_{iFR}) e a fração mássica do inerte na fase refinado (w_{3FR}). Em que:

$M_{mistura}$, M_{FR} , M_{FE} : massa da mistura (semente+ solvente), fase refinado e fase extrato, respectivamente;

$w_{i,mistura}$, $w_{i,FR}$, $w_{i,FE}$: fração mássica do componente i na mistura, fase refinado e fase extrato, respectivamente.

i,2,3: i representa os componentes de interesse analisados (sólidos solúveis, fenólicos e acidez livre), 2 é o solvente e 3 o inerte.

A determinação das demais variáveis não calculadas experimentalmente foi realizada pelo balanço de massa global e para os componentes de interesse no sistema (equações 1-4).

O balanço de massa global:

$$M_{mistura} = M_{semente} + M_{solvente} = M_{FE} + M_{FR} \quad (1)$$

O balanço de massa para os componentes analisados:

$$w_{imistura} M_{mistura} = w_{iFE} M_{FE} + w_{iFR} M_{FR} \quad (2)$$

O balanço de massa para o solvente:

$$w_{2mistura} M_{mistura} = w_{2FE} M_{FE} + w_{2FR} M_{FR} \quad (3)$$

O balanço de massa para o inerte:

$$w_{3mistura} M_{mistura} = w_{3FE} M_{FE} + w_{3FR} M_{FR} \quad (4)$$

Foi calculada a transferência de sólidos solúveis (%Tss), transferência de acidez livre (%Tagl), transferência de fenólicos totais (%Tft), transferência de antocianinas, transferência de carotenoides (%Tca), no processo de extração, empregando a equação (5) (Rodrigues e Oliveira, 2010).

$$T_i (\%) = 100 \left(\frac{w_{iFE} M_{FE}}{w_{isemente} M_{semente}} \right) \quad (5)$$

Em que:

$M_{semente}$: massa de semente utilizada na extração.

$w_{isemente}$: fração mássica do componente i na semente antes do processo de extração.

Em adição a estas variáveis, foi calculado o índice de retenção (IR), que é definido como a massa da solução retida na matriz sólida para a massa de sólido inerte presente (massa de solução aderida/massa de sólido inerte ou fibras). O índice de retenção foi calculado sem descartar o tempo de drenagem. A atividade antioxidante pelo método DPPH na fase extrato. Também, foi determinada para todos os tratamentos.

As variáveis respostas foram $T_i(\%)$, IR e índice de extinção por DPPH. Sendo $T_i (\%)$ representado pela transferência de sólidos solúveis (% T_{ss}), transferência de acidez livre (% T_{AGL}), transferência de fenólicos totais (% T_{ft}) e transferência de carotenoides (% T_{ca}).

2.3 Análises da fase extrato

Para a fase extrato, foram realizadas as análises de acidez, fenólicos totais, carotenoides, e capacidade antioxidante por DPPH. As análises da fase extrato foram realizadas de forma semelhante às análises da matéria-prima,

utilizando para determinação o extrato obtido no equilíbrio sólido-líquido para cada tratamento.

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Determinação de fenólicos totais

O conteúdo fenólico total foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Os extratos (0,5 mL), quando necessário, foram diluídos de forma conveniente (para não extrapolar os valores da curva padrão) e misturados com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10 %) e 2 mL de solução a 20 % de carbonato de sódio (4 %). A mistura foi agitada e mantida à temperatura ambiente durante 2 h, no escuro. A absorbância da mistura foi medida a 750 nm em espectrofotômetro (Fento 700s). Soluções aquosas de ácido gálico foram utilizadas para construção da curva padrão. Os resultados foram expressos como g equivalente de ácido gálico equivalente (EAG)/100 g de semente seca e %Tft (porcentagem de transferência de fenólicos totais para extrato).

2.4.2 Atividade antioxidante total pelo método de DPPH

Para determinação da capacidade antioxidante, utilizou-se metodologia baseada na extinção da absorção do radical 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH 60 μ M), proposta por Rufino et al. (2007), com algumas adaptações em relação ao cálculo, calculando-se o percentual de sequestro do radical livre DPPH a partir do controle (equação 6).

Para a determinação da capacidade antioxidante, foram adicionados 0,1 mL de cada extrato das amostras a 3,9 mL de solução de DPPH. Para o controle, foram adicionados 0,1 mL de metanol juntamente ao DPPH, no lugar do extrato.

As leituras foram realizadas, após 30 minutos, em espectrofotômetro (Fento 700s) a 515 nm e os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radical livre (%AA).

$$AA(\%) = 100 - \left[\frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \right] * 100 \quad (6)$$

2.4.3 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres nas sementes foram determinados por titulação com hidróxido de sódio (UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA, 1979). Pesaram -se 2 g de amostra (semente ou extrato) em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram -se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, até persistir por 30 segundos. A concentração mássica de ácido graxo foi calculada segundo a equação (7):

$$AGL(\%) = \frac{V_{NaOH} M_{NaOH} MM_{AGL}}{10 M_{amostra}} \quad (7)$$

Em que: V_{NaOH} (mL) é o volume de NaOH gasto na titulação da amostra, M_{NaOH} (mol/L) é a molaridade do titulante, MM_{AGL} (g/gmol) é a massa molar média dos ácidos graxos, $M_{amostra}$ (g) é a massa da amostra. Os resultados da dos ácidos graxos livres das sementes foram expressos em porcentagem e os resultados dos processos de extração expressos em porcentagem de transferência de ácidos graxos livres para o extrato (%TAGL).

2.4.4 Antocianina monomérica

O conteúdo total de antocianinas monoméricas foi estimado utilizando o método do pH diferencial (WROLSTAD; DURST; LEE, 2005). Cada extrato da semente foi diluído com tampões de pH 1,0 e pH 4,5, os dois na mesma diluição. A absorbância foi medida a 510 nm e 700 nm, em ambos os tampões de pH 1.0 e pH 4.5. Em seguida, o teor de antocianina monomérica (TMA) (expressa em termos de cianidina-3-glicosídeo) foi calculado, utilizando as equações 8 e 9:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}1,0} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}4,5} \quad (8)$$

$$\text{TMA} = (A \times \text{MW} \times \text{DF} \times \text{Ve} \times 1000) / (\epsilon \times 1 \times \text{M}) \quad (9)$$

Em que: MW é a massa molar de cianidina-3-glucósido (449 g/mol), DF é o fator de diluição, Ve representa o volume de extrato, ϵ é o coeficiente de extinção molar de cianidina-3-glucósido (29.600) e M é a massa das sementes extraídas. Os resultados, para as concentrações de antocianinas presentes nas sementes, foram expressos em mg equivalentes de cianidina-3-glucósido/100 g de semente seca. Nos extratos obtidos das extrações sólidos-líquidos não foi possível a quantificação das concentrações de antocianinas monoméricas.

2.4.5 Carotenoides

Carotenóides foi quantificado de acordo com o método proposto por Rodrigues-Amaya (2001). Foi realizada uma extração da amostra da semente com acetona e as misturas resultantes foram agitadas durante 1 h a 200 rpm. Em seguida, as amostras foram lavadas três vezes com acetona e filtradas a vácuo. Um volume de 45 mL de éter de petróleo foi vertido por meio de um funil de separação. A solução de pigmentos em éter de petróleo foi transferida para um frasco volumétrico e completada a um volume final de 100 mL com éter de petróleo. As amostras foram analisadas num espectrofotômetro em comprimentos de onda de 450 nm para β -caroteno. O coeficiente de extinção do β -caroteno em éter de petróleo é igual a 2592 (RODRIGUES-AMAYA, 2001). Os resultados para as sementes são expressos em mg de β -caroteno por 100 g de amostra de sementes secas. Para as extrações sólido-líquidos, os resultados foram expressos em porcentagem de transferência de carotenoide para o extrato (%Tca).

2.5 Análise estatística

O delineamento experimental, utilizado na etapa de extração sólido-líquido, foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados obtidos foram analisados por análise de variância pelo programa SISVAR 5.1[®] (FERREIRA, 2008). Para efeito de comparação de médias, foi utilizado o teste Tukey, a 5% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Extração de sólidos solúveis das sementes de marolo e graviola

Os resultados das extrações de sólidos solúveis utilizando solventes puros para sementes de marolo são apresentados na Tabela 3. As porcentagens de transferências de sólidos solúveis (%Tss) presentes nas sementes de marolo variam de 56,37 % (etanol, semente-solvente 1:5 e temperatura de 35 °C) até 99,61 % (hexano, relação semente-solvente 1:10 e temperatura de 45 °C). Desses resultados podemos observar que a influência do tipo de solvente, temperatura (T) e relação semente-solvente (RSL) podem influenciar na extração de sólidos solúveis das sementes de marolo.

Tabela 3 - Rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo, resultados expressos em porcentagem***

RSL	T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
1:5	35	56,28±3,50 ^{f.3}	94,15±2,02 ^{b.1}	72,56±2,43 ^{e.2}	70,55±2,03 ^{c.2}
	45	71,25±1,19 ^{e.3}	99,01±1,35 ^{a.1}	84,24±3,06 ^{d.2}	84,15±2,26 ^{ab.2}
	55	75,80±1,70 ^{d.3}	99,55±0,95 ^{a.1}	90,97±2,24 ^{bc.2}	89,25±4,86 ^{a.2}
1:7,5	35	75,29±1,75 ^{d.3}	96,36±2,01 ^{a.1}	88,01±1,05 ^{cd.1}	79,25±4,25 ^{b.3}
	45	86,12±1,55 ^{b.2}	99,01±1,62 ^{a.1}	89,25±1,78 ^{bc.2}	85,13±3,25 ^{ab.2}
	55	92,99±1,29 ^{a.2}	99,25±1,25 ^{a.1}	92,11±2,01 ^{ab.2}	NE**
1:10	35	79,49±1,06 ^{c.3}	97,25±2,45 ^{a.1}	90,29±2,95 ^{bc.2}	85,29±2,02 ^{ab.2}
	45	91,89±2,15 ^{a.2}	99,61±0,35 ^{a.1}	92,57±2,11 ^{ab.2}	88,92±2,95 ^{a.2}
	55	94,32±2,98 ^{a.2}	99,23±0,71 ^{a.1}	96,06±2,45 ^{a.12}	NE**

* Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

**NE – A extração não foi realizada

***Resultados expressos pela média e desvio padrão

As extrações de sólidos solúveis (%Tss), presentes nas sementes de marolo, utilizando solvente etanol e relação semente-solvente (RSL) de 1:5, apresentaram diferenças significativas entre as três diferentes temperaturas estudadas (35 °C, 45 °C e 55 °C), obtendo maior rendimento de extrações sob

temperatura de 55°C, valor este igual a 75,80 % (23,58 g de sólidos solúveis/100 g de sementes secas). A diminuição da RSL de 1:5 para 1:7,5 proporcionou o aumento no rendimento de extração de sólidos solúveis em todas as temperaturas testadas, ao diminuir a RSL de 1:7,5 para 1:10 proporcionou um aumento no rendimento de extração nas temperaturas iguais a 35 °C e 45 °C. O aumento da temperatura influenciou as extrações de sólidos solúveis, presentes nas sementes de graviola, principalmente, em maiores relações sementes-solvente.

Ao realizar o processo de extração utilizando hexano como solvente e RSL de 1:5, o rendimento de extração não apresentou diferença significativa entre as extrações realizadas nas temperaturas de 45 °C e 55 °C, tendo como menor valor de extração de sólidos solúveis 94,15 % (29,28 g de sólidos solúveis/100 g de sementes seca) à temperatura de 35 °C. Ao diminuir o fator RSL de 1:5 para 1:7,5, notamos que não existiu diferença significativa entre os tratamentos, com exceção da temperatura de 35°C. As extrações realizadas na RSL de 1:7,5 e 1:10 com o solvente hexano, para as três diferentes temperaturas estudadas (35 °C, 45 °C e 55 °C), não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos. O solvente hexano apresenta alta solubilidade em óleos neutros, o que proporciona a elevada extração em todas as extrações.

Os tratamentos, utilizando isopropanol na RSL de 1:5 nas temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C, apresentaram diferenças significativas, ao aumentar a temperatura houve aumento do rendimento de extração. Ao utilizar o isopropanol na RSL de 1:7,5, existiu um aumento do rendimento de extração ao aumentar a temperatura de 35 °C para 55 °C. A diminuição no fator RSL de 1:5 para 1:7,5 proporcionou aumento nos rendimentos de extrações nas temperaturas de 35 °C e 45 °C. A extração utilizando isopropanol, também, não apresentou influência no rendimento de extração quando o fator de diluição foi alterado de

1:7,5 para 1:10. Na RSL de 1:10 existiu diferença significativa entre as extrações a 35 °C e 55 °C.

Ao extrair os sólidos solúveis das sementes de marolo utilizando acetona e RSL de 1:5, os rendimentos de extrações de sólidos solúveis entre as temperaturas de 45 °C e 55 °C não apresentaram diferenças significativas entre si e ambos os resultados foram superiores ao rendimento de extração a 35 °C. A diminuição da RSL de 1:7,5 para 1:10 não afetou a extração de sólidos solúveis quando o processo foi realizado com a acetona como solvente. Ao utilizar a temperatura de 55 °C na RSL de 1:7,5 e 1:10, o experimento foi perdido, o ponto de ebulição da acetona é, aproximadamente, 56 °C e, ao ser incubado à temperatura de 55 °C, em virtude das oscilações da temperatura da incubadora, a vedação não foi suficiente para resistir à pressão interna no frasco e garantir a hermeticidade do sistema, escapando a tampa do frasco e ocorrendo a perda do solvente.

Ao comparar as extrações entre os diferentes solventes na RSL de 1:5, o solvente hexano apresentou maiores rendimentos de extrações, os solventes acetona e isopropanol não apresentaram diferenças significativas nos rendimentos de extrações e o etanol foi o solvente que obteve menores valores de extração de sólidos solúveis. O isopropanol, nas extrações utilizando relação de 1:7,5, apresentaram rendimentos de extrações superiores ao etanol e acetona na temperatura de 35 °C e rendimentos de extrações semelhantes a 45 °C e 55 °C. Na RSL de 1:10 a 35 °C, o solvente etanol apresentou menor rendimento de extração; ao aumentar a temperatura, o etanol apresentou rendimentos de extrações semelhantes ao isopropanol e à acetona. Isopropanol à temperatura de 55 °C e RSL de 1:10 extraiu quantidade de sólidos solúveis semelhantes ao hexano nas mesmas condições.

Os rendimentos de extração de sólidos solúveis, o índice de retenção e atividade antioxidante nas sementes oleaginosas são fortemente dependentes da

natureza do solvente de extração, devido à presença de diferentes compostos que apresentam variadas características químicas e polaridades (PESCHEL et al., 2006).

A solubilidade dos lipídeos em solventes é um critério importante para a extração, dependendo fortemente do tipo de lipídeos presentes e a proporção de lipídeos polares e não polares na amostra. Os lipídeos são constituídos por um grupo diverso de substâncias biológicas, algumas das quais são polares, enquanto outros são não polares. O fato de diferentes lipídeos terem polaridades diferentes significa que não é prático selecionar um único solvente orgânico para extrair todos eles. Os triacilgliceróis que são os compostos majoritários, presentes nos óleos vegetais, apresentam baixa polaridade (DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; MANIRAKIZA; COVACI; SCHEPENS, 2001), além dos triacilgliceróis os óleos vegetais apresentam compostos minoritários com polaridade variada. A constante dielétrica pode ser utilizada como uma medida da polaridade do solvente, sendo um parâmetro chave nas determinações das interações entre soluto e solvente. Os solventes, utilizados no presente trabalho, apresentaram constantes dielétricas iguais a 1,89 para hexano, 18,6 para isopropanol, 21,5 para acetona e 25,7 para etanol (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012). O hexano é utilizado para a extração de lipídeos apolares e muito pouco para lipídeos polares (BHATNAGAR; KRISHNA, 2013). No estudo de Johnson e Lusas (1983), os autores mencionaram que solventes polares podem, também, dissolver triglicérides bem dependendo da temperatura utilizada.

O baixo rendimento de extração pode ser explicado devido à baixa solubilidade dos componentes lipídicos em etanol, por ser um solvente de alta polaridade (LEE; FU; CHONG, 2015). O etanol tem sido usado por muito tempo para a extração de óleo vegetal, a capacidade de extrair óleo vegetal aumenta, consideravelmente, perto do seu ponto de ebulição, no entanto ele também extrai

outros compostos juntamente com o óleo, como, por exemplo, carboidratos, fenólicos, ceras entre outros (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012). De acordo com Franco et al. (2007), a solubilidade de óleo de rosa rubiginosa em etanol aumenta com o aumento da temperatura, mesmo assim a o rendimento de extrações de sólidos solúveis utilizando etanol não será mais elevado do que em hexano em altas concentrações de sólido-líquido, sendo necessária a diminuição da RSL para o aumento do rendimento de extração. A baixa solubilidade do óleo em etanol, em baixas temperaturas, pode ser utilizada com uma vantagem, pois esta característica pode ser utilizada para separação do óleo e do solvente, após extração na extração líquido-líquido em substituição ao processo de neutralização química, resultando na diminuição dos custos e melhor qualidade do óleo final obtido (ANSOLIN et al., 2013; HIRATA et al., 2013; RODRIGUES et al., 2014).

O efeito favorável do aumento da temperatura, no processo de extração, é visível principalmente, para o solvente etanol. Em geral, este efeito faz com que a solubilidade do óleo no solvente aumente e a viscosidade da solução diminua o que facilita a transferência de massa do processo (AMARANTE et al., 2014). Além disso, o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das moléculas de solvente, o que proporciona uma maior extração (JAVED et al., 2015).

A razão mássica solvente-sólido é um dos parâmetros importantes na extração, em que uma diluição mais elevada (menores valores de RSL) proporciona um aumento na transferência de massa e menores viscosidades das soluções (SETH et al., 2007). O aumento da percentagem de extração de óleo com a diminuição da relação semente-solvente, portanto pode ser explicado pela maior disponibilidade de solvente menos concentrado em contato com a superfície do sólido.

Oliveira et al. (2012) obtiveram extração máxima de 20,05 g de sólidos solúveis/100 g de farelo de arroz, o que corresponde à extração de 99 % do óleo presente na matriz sólida, utilizando etanol como solvente nas seguintes condições, 6% de água presente no solvente, 82,5 °C, razão mássica de sólido-solvente de 1:4 (m/m) e 137,5 rpm, resultados esses superiores aos rendimentos de extrações, encontrados neste trabalho, para o etanol que empregou faixas de temperaturas menores. Neste mesmo trabalho, os autores mostraram o efeito positivo da temperatura na variável resposta extração de sólidos solúveis.

Aquino et al. (2011), extraindo sólidos solúveis presentes em polpa de pequi, utilizando processo em batelada em incubadora, com temperatura controlada igual a 50 °C, tempo de extração de 16 horas e RSL de 1:10 (m/m), para solventes puros, obtiveram rendimentos de extrações iguais a 61,07 % para a acetona, 60,17 % para o hexano e 39,78 % para o etanol.

Javed et al. (2015), estudando a extração de óleo farelo de arroz a 50 °C, agitação de 90 rpm, razão de 1:5 de sólido-líquido (m/v), durante 30 minutos, obtiveram rendimento de extração com etanol como solvente (79,5 %) superior ao rendimento de extração com acetona (76 %). No presente trabalho, ao utilizar RSL de 1:5, a acetona apresentou rendimentos de extrações superiores ao etanol, mostrando que a escolha do solvente pode ser influenciada pelas diferenças dos sólidos solúveis, porcentagem dos sólidos solúveis na matriz e tipo de matriz vegetal.

Os rendimentos de extrações dos sólidos solúveis (%Tss), presentes nas sementes de graviola, são apresentados na Tabela 4. Os valores de rendimentos de extrações apresentados estiveram entre 54,66 % (solvente etanol, RSL de 1:5 e temperatura de 35 °C) e 98,71 % (solvente hexano, RSL de 1:10 e temperatura de 55 °C). O hexano apresentou os maiores rendimentos de extrações para as sementes de graviola.

Tabela 4 - Rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola, resultados expressos em porcentagem***

RSL	T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
1:5	35	54,66±0,85 ^{e.2}	85,02±2,42 ^{d.1}	55,44±1,56 ^{c.2}	57,57±3,15 ^{c.2}
	45	61,95±2,57 ^{d.23}	89,69±1,25 ^{c.1}	57,51±2,20 ^{c.3}	65,57±1,29 ^{b.2}
	55	64,18±2,78 ^{d.2}	90,98±2,88 ^{bc.1}	56,73±2,44 ^{c.3}	67,81±2,38 ^{b.2}
1:7,5	35	70,25±1,35 ^{c.2}	92,25±2,96 ^{abc.1}	61,25±2,05 ^b	72,28±3,25 ^{ab.2}
	45	74,96±1,28 ^{b.2}	96,80±2,11 ^{a.1}	63,39±1,25 ^{ab.3}	75,35±3,89 ^{a.2}
	55	75,29±2,25 ^{b.2}	96,72±3,01 ^{ab.1}	66,81±2,32 ^{a.3}	NE**
1:10	35	75,11±1,01 ^{b.2}	92,66±2,32 ^{abc.1}	65,35±0,99 ^{a.3}	73,69±2,86 ^{a.2}
	45	80,82±1,36 ^{a.2}	95,35±1,99 ^{ab.1}	65,88±1,75 ^{a.3}	79,37±4,02 ^{a.2}
	55	82,84±1,09 ^{a.2}	96,71±2,52 ^{a.1}	66,17±2,83 ^{a.3}	NE**

* Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

**NE – A extração não foi realizada

***Resultados expressos pela média e desvio padrão

Ao analisar as extrações, utilizando etanol como solvente na RLS de 1:5, ocorreu aumento do rendimento de extração, ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C, a temperatura de 45 °C não apresentou diferença significativa da temperatura de 55 °C. Ao modificar a RSL de 1:5 para 1:7,5 e para 1:10, ocorreram aumentos de rendimentos de extrações para todas as temperaturas analisadas.

O hexano apresentou maiores rendimentos de extrações que os demais solventes estudados para as sementes de graviola. As extrações realizadas com o solvente hexano na RSL de 1:5 apresentou aumento de rendimento de extração ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C. Ao modificar a RSL de 1:5 para 1:7,5, os rendimentos de extrações aumentaram para as extrações realizadas a 35 °C e 45 °C. Ao diminuir a RSL de 1:7,5 para 1:10, não ocorreu aumento significativo do rendimento de extração.

As extrações de sólidos solúveis com o isopropanol na RSL de 1:5 os rendimentos de extração não apresentaram diferenças significativas para as temperaturas estudadas. A diminuição da RSL de 1:5 para 1:7,5 proporcionaram

aumentos significativos nas extrações de sólidos solúveis. No entanto, a diminuição RSL de 1:7,5 para 1:10 influenciou apenas a extração de sólidos solúveis a 35 °C.

Os rendimentos de extração de sólidos solúveis, ao utilizar acetona na RSL de 1:5, aumentou ao modificar a temperatura de 35 °C para 45 °C, o aumento da temperatura de 45 °C para 55 °C não proporcionou aumento significativo no rendimento de extração. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:7,5, ocorreu o aumento significativo do rendimento de extração de sólidos solúveis, a modificação da RSL de 1:7,5 para 1:10 não afetou a variável resposta.

As extrações de sólidos solúveis das sementes de graviola apresentaram maiores rendimentos de extrações utilizando o hexano em todas as condições avaliadas. Nas RSL de 1:7,5 e 1:10, os valores obtidos para as extrações, empregando acetona e etanol, não apresentaram diferenças significativas e foram superiores ao isopropanol. Na RSL de 1:5, o isopropanol apresentou rendimentos de extrações semelhantes ao etanol e acetona nas temperaturas de 35 °C e 45 °C e inferior quando a extração foi realizada a 55 °C.

Oliveira, Barros e Gimenes (2013), extraíndo óleo das sementes de maracujá em batelada (incubados sob agitação), utilizando solventes puros sob temperatura de 40 °C, agitação de 40 rpm e diluição de 1:4 (m/m), após 8 horas de extração, obtiveram rendimentos de extração iguais a 20,5 g de óleo/100 g de sementes (82,66 %) para acetona, 18,2 g de óleo/100 g de sementes (73,39 %) para etanol, 16,9 g de óleo/100 g de sementes (68,14 %) para isopropanol e 23,6 g de óleo/100 g de sementes (95,16 %) para hexano, obtendo menor rendimento de extração ao utilizar o isopropanol e maior rendimento de extração ao utilizar o hexano como solvente. Os mesmos autores mostraram que não existiram diferenças significativas entre os rendimentos de extrações ao diminuir a relação semente-solvente de 1:4 para 1:8. No presente estudo, a alteração da RSL de 1:5 para 1:7,5 aumentou a extração de sólidos solúveis.

Ao estudar o efeito do solvente no rendimento de extração de sólidos solúveis presentes em ambas as sementes, o hexano foi o solvente que mais extraiu sólidos solúveis nas sementes dos dois frutos. Os menores rendimentos de extrações foram obtidos para as extrações com etanol e isopropanol para as sementes de marolo e graviola, respectivamente. As diferentes sementes diferem na composição e concentração dos compostos, os quais podem ter uma ampla variedade de grupos funcionais. Por conseguinte, a solubilidade destes solutos em solventes, geralmente, é difícil de prever (DANLAMI; ARSAD; ZAINI, 2015), por isso o resultado diferente para cada uma das sementes analisadas. Uma possível explicação, para os elevados valores de extração de sólidos solúveis, utilizando etanol nas sementes de graviola, pode ser pela extração de grandes quantidades de compostos um pouco mais polares, dentre eles ceras, fosfolipídios, entre outros. Terigar et al. (2011) verificaram a extração de grande quantidade em ceras quando o óleo de arroz e soja foram extraídos com etanol.

3.2 Índices de retenções dos processos de extrações das sementes de graviola e marolo

Os índices de retenções dos processos de extrações das sementes de marolo são apresentados na Tabela 5. Os valores do índice de retenção apresentados estão entre 1,816 (solvente etanol, RSL de 1:5 e temperatura de 35 °C) e 1,062 (solvente hexano, RSL de 1:10 e temperatura de 55 °C). O índice de retenção é um importante parâmetro a ser analisado, ele mede a quantidade de solução aderida no inerte, essa variável impacta de forma importante no projeto de extratores, pois influencia no número de estágios da extração e, também, na etapa de recuperação do solvente, quanto mais solução aderida à matriz maior o custo operacional (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010). Em geral, a quantidade de solução aderida ao inerte depende da viscosidade da solução, tamanho de

partícula e da afinidade físico-química entre a solução e a matriz oleaginosa (WISNIAK; HILLEL; KATZ, 1987).

Tabela 5 - Índices de retenções (kg de solução aderida/kg de inerte) das extrações das sementes de marolo, resultados expressos em porcentagem

RSL	T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
1:5	35	1,816±0,012 ^{a,1}	1,169±0,009 ^{a,3}	1,692±0,006 ^{a,2}	1,664±0,045 ^{a,2}
	45	1,780±0,015 ^{b,1}	1,141±0,008 ^{b,4}	1,641±0,013 ^{b,2}	1,566±0,026 ^{b,3}
	55	1,694±0,022 ^{cd,1}	1,149±0,012 ^{ab,4}	1,639±0,051 ^{b,2}	1,512±0,038 ^{b,3}
1:7,5	35	1,732±0,015 ^{c,1}	1,152±0,016 ^{ab,4}	1,552±0,025 ^{c,2}	1,422±0,032 ^{c,3}
	45	1,701±0,021 ^{cd,1}	1,092±0,013 ^{c,4}	1,501±0,021 ^{d,2}	1,401±0,042 ^{c,3}
	55	1,685±0,023 ^{d,1}	1,089±0,010 ^{c,3}	1,487±0,025 ^{d,2}	NE**
1:10	35	1,671±0,035 ^{d,1}	1,091±0,015 ^{c,4}	1,461±0,018 ^{d,2}	1,392±0,031 ^{c,3}
	45	1,679±0,015 ^{d,1}	1,075±0,01 ^{c,4}	1,471±0,025 ^{d,2}	1,386±0,025 ^{c,3}
	55	1,682±0,020 ^{d,1}	1,062±0,022 ^{c,3}	1,482±0,036 ^{d,2}	NE**

* Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

**NE – A extração não foi realizada

***Resultados expressos pela média e desvio padrão

A mudança de temperatura apresentou efeito significativo na variável resposta índice de retenção das extrações com solvente etanol e RSL de 1:5, os valores do IR variam entre 1,816 kg de solução aderida/kg de inerte para temperatura de 35 °C e 1,694 kg de solução aderida/kg de inerte para temperatura de 55 °C. Ao aumentar a RSL de 1:5 para 1:7,5, ocorreu a diminuição do índice de retenção nas temperaturas de 35 °C e 45 °C, na temperatura de 55 °C a mudança de RSL não apresentou efeito significativo. Na RSL de 1:7,5, existiu diferença significativa entre as extrações realizadas nas temperaturas de 35 °C e 55 °C. Não existiu diferença significativa entre as extrações ao diminuir a RSL de 1:7,5 para 1:10. O resultado mostra que para etanol em maiores RSL apresentou efeito da temperatura na quantidade de solução aderida. Ao comparar com os demais solventes utilizados para extração

de sementes de marolo, o etanol apresentou os maiores valores para o índice de retenção. Segundo Rittner (1992), o etanol apresenta uma forte atração à superfície da matriz oleaginosa submetida ao processo de extração.

O hexano apresentou menores valores de índices de retenções variando de 1,062 de kg solução aderida/kg de inerte na diluição de 1:10 a 55 °C para 1,169 kg de solução aderida/kg de inerte na diluição 1:5 a 35 °C. Os processos de extrações realizados com solvente hexano, a RSL de 1:5 apresentou diferenças significativas apenas quando a temperatura foi alterada de 35°C para 45 °C. O mesmo efeito foi observado na RSL de 1:7,5. Na RSL de 1:10, não existiu diferença significativa entre as diferentes temperaturas. Podemos observar uma redução do índice de retenção, ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:7,5, nas temperaturas de 45 °C e 55 °C.

Os valores mais baixos de índice de retenção do hexano podem ser explicados pela sua baixa viscosidade e polaridade do solvente (ABRAHAM; HRON; KOLTUN, 1988). O etanol, isopropanol e acetona apresentaram viscosidades (a 20°C iguais a 1.1 cP para o etanol, 2,05 cP para isopropanol e 0.36 cP para a acetona) superiores quando comparados ao hexano (viscosidade a 20°C igual a 0.31 cP para a hexano), menores viscosidades diminuem o índice de retenção por proporcionar menor quantidade de solução aderida. Com relação à polaridade, relaciona-se à capacidade do solvente ligar-se aos constituintes celulares. Os maiores valores do índice de retenção para acetona, etanol e isopropanol estão relacionados à forte atração entre esses solventes (polares) e a superfície do material a ser extraído (Rittner, 1992). Em seu estudo, Wisniak, Hillel e Katz (1987) observaram que o hexano apresenta menores índices de retenções que o isopropanol para a matriz torta de jojoba.

Utilizando isopropanol ao realizar a extração na RSL de 1:5 apresentou diminuição do índice de retenção ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C, comportamento semelhante foi obtido na RSL de 1:7,5. Ao modificar a RSL

de 1:5 para 1:7,5, ocorreram diminuições dos índices de retenção. Não existiram diferenças significativas entre os índices de retenções para as RSL de 1:7,5 e 1:10 sob as temperaturas de 45 °C e 55 °C.

A acetona apresentou índice de retenção que variou entre 1,386 kg de solução aderida/kg de inerte (RSL de 1:10 e 45 °C) até 1,664 kg de solução aderida/kg de inerte (RSL de 1:5 e 35 °C), as extrações a 55 °C para as RSL de 1:7,5 e 1:10 não foram realizadas. Na RSL de 1:5, ocorreu diminuição do índice de retenção ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C. Ao diminuir o RSL de 1:5 para 1:7,5, os índices de retenções diminuíram. Não existiram diferenças significativas entre as RSL de 1:7,5 e 1:10. Para a temperatura de 35 °C e RSL de 1:5, isopropanol e acetona apresentaram índices de retenções semelhantes, estatisticamente, nos demais tratamentos a acetona apresentou menores valores de IR. Por meio destes resultados fica evidente a forte influência da escolha do solvente na variável resposta índice de retenção.

Rodrigues e Oliveira (2010), extraíndo óleo de farelo de arroz com relação sólido-líquido igual a 1:3 e utilizando etanol com adição de água como solvente, encontraram valores de índices de retenções que variaram entre 0,77 (0,04 % de água no solvente e temperatura de 50 °C) a 1,12 (20 % de água no solvente a 50 °C), mostrando que a polaridade do solvente influenciou no índice de retenção. Segundo os autores, a polaridade do solvente aumenta com o aumento da substituição de etanol por água e pode-se inferir que as forças de atrações entre solvente e sólido aumentam, com isso, eleva-se o nível de solução aderida à matriz. Neste mesmo trabalho, os autores mostraram que a temperatura, variando entre 40 °C e 60 °C, não apresentaram efeitos significativos sobre o índice de retenção.

Os índices de retenções para as extrações das sementes de graviola são apresentados na Tabela 6. Estes variaram de 0,827 kg de solução/kg de inerte (hexano, RSL 1:10, 55 °C) a 2,012 kg de solução aderida/kg de inerte (etanol,

RSL 1:5, 35 °C). Os resultados indicam a forte associação entre a escolha do solvente e o índice de retenção.

Tabela 6 - Índices de retenções (kg de solução aderida/kg de inerte) das extrações das sementes de graviola, resultados kg de solução aderida/kg de inerte***

RSL	T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
1:5	35	2,012±0,011 ^{a,1}	1,105±0,027 ^{a,3}	2,104±0,032 ^{a,1}	1,688±0,052 ^{a,2}
	45	1,807±0,009 ^{b,2}	1,059±0,031 ^{a,4}	2,021±0,029 ^{b,1}	1,582±0,057 ^{a,3}
	55	1,502±0,012 ^{c,1}	0,991±0,023 ^{b,3}	1,475±0,015 ^{c,1}	1,361±0,039 ^{b,2}
1:7,5	35	1,321±0,022 ^{d,1}	1,026±0,018 ^{b,2}	1,324±0,042 ^{d,1}	1,327±0,045 ^{bc,1}
	45	1,282±0,038 ^{de,2}	1,002±0,027 ^{b,3}	1,343±0,021 ^{d,1}	1,32±0,061 ^{bc,12}
	55	1,265±0,025 ^{e,2}	1,021±0,021 ^{b,2}	1,329±0,042 ^{d,1}	NE**
1:10	35	1,213±0,031 ^{f,2}	1,016±0,035 ^{b,3}	1,329±0,029 ^{d,1}	1,256±0,52 ^{c,2}
	45	1,174±0,028 ^{f,2}	0,923±0,032 ^{bc,3}	1,327±0,027 ^{d,1}	1,255±0,65 ^{c,12}
	55	1,012±0,033 ^{g,1}	0,887±0,042 ^{c,3}	1,311±0,042 ^{d,2}	NE**

* Médias seguidas das letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

**NE – A extração não foi realizada

***Resultados expressos pela média e desvio padrão.

As extrações realizadas com etanol na RSL de 1:5 apresentaram diferenças significativas entre todas as temperaturas testadas, com valor mínimo obtido na temperatura de 35 °C (2,012 kg de solução aderida/kg de inerte) e valor máximo obtido a 55 °C (1,502kg de solução aderida/kg de inerte). Na RSL de 1:7,5, ocorreu a diminuição da quantidade de solução aderida ao modificar a temperatura de 35 °C para 55 °C. Ao diminuir a RSL, ocorreram diminuições nos índices de retenções para todas as temperaturas testadas.

Apenas na RSL de 1:5 foram encontradas diferenças significativas entre os índices de retenções, para as diferentes temperaturas, quando hexano foi utilizado como solvente, apresentando valor de 1,105 kg de solução/kg de inerte a 35 °C e 0,991 kg de solução aderida/kg de inerte a 45 °C. A alteração da RSL

de 1:5 para 1:7,5 proporcionou a diminuição dos valores de índices de retenções para as temperaturas de 35 °C e 45 °C.

O aumento na temperatura, quando se utilizou isopropanol, apresentou diferenças significativas entre os índices de retenções na RSL de 1:5. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:7,5, ocorreram diminuições dos índices de retenções, ao diminuir a RSL de 1:7,5 para 1:10 não proporcionou alterações nos índices de retenções.

Para acetona não foi possível realizar os tratamentos a 55 °C nas RSL de 1:7,5 e 1:10. Na RSL de 1:5, os tratamentos a 35 °C não apresentaram diferença significativa do tratamento a 45 °C e ambos foram superiores ao tratamento a 55 °C. A mudança de RSL de 1:5 para 1:7,5 diminuiu os valores dos índices de retenções.

Pelos resultados podemos mostrar que os índices de retenção das extrações das sementes de graviola foram influenciados pela escolha do solvente. De acordo com Rodrigues e Oliveira (2010), o aumento da polaridade aumenta a força de atração entre o solvente e o sólido, resultando em um aumento na solução aderida. O aumento da temperatura, principalmente, em maiores relações semente-solvente, também, proporcionou a diminuição nos índices de retenções, pela diminuição da viscosidade dos solventes.

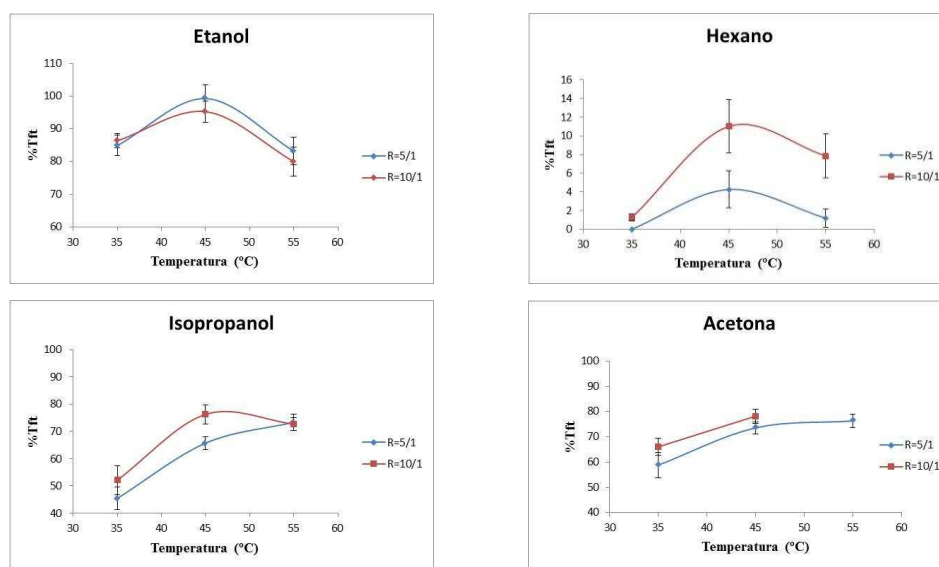
Ao comparar todos os solventes na RSL de 1:5, podemos visualizar que o hexano apresentou os menores índices de retenções seguido da acetona, etanol e isopropanol, etanol e isopropanol não apresentaram diferenças significativas nas temperaturas de 35 °C e 55 °C. Para a RSL de 1:7,5, não existiram diferenças significativas entre os solventes isopropanol, acetona e etanol, na temperatura de 35 °C, nas temperaturas de 45 °C e 55 °C, o etanol apresentou menores índices de retenções que o que o isopropanol. Na RSL de 1:10, a acetona e o etanol apresentaram índices de retenções que não se diferenciaram entre si. Por esses

resultados, podemos observar o efeito da temperatura, da relação semente-solvente e da polaridade do solvente na variável resposta índice de retenção.

3.3 Extração de compostos minoritários presentes nas sementes de marolo e graviola

A Figura 1 mostra que porcentagens de transferência de fenólicos totais variaram entre 0 % (hexano, RSL de 1:5 e temperatura de 35 °C) até 99,25 % de extração (etanol, RSL de 1:5 e temperatura de 45 °C).

Figura 1 - Porcentagem de transferência de fenólicos totais das sementes de marolo utilizando diferentes solventes



A extração de polifenóis, a partir das fontes vegetais, depende de vários fatores, como a polaridade do solvente utilizado, a interação dos compostos fenólicos com outros compostos da matriz oleaginosa, da temperatura, da razão semente-solvente entre outros fatores (NACZK; SHAHIDI, 2006; SAIKIA; MAHNOT; MAHANTA, 2015).

Na RSL de 1:5 para o solvente etanol, a porcentagem de extração a 35 °C foi de 84,92 % (2721,1 mg de EAG/100 g de sementes), aumentando para 99,25 % (3180,27 mg de EAG/100g de sementes), sob temperatura de 45 °C e caindo, novamente, para 83,23% (2666,95 mg de EAG/100 g de sementes) quando a temperatura foi de 55 °C. Ao diminuir o RSL de 1:5 para 1:10, não ocorreram diferenças significativas entre os tratamentos em uma mesma temperatura.

As extrações com hexano apresentaram baixos rendimentos de extrações de compostos fenólicos quando comparados às extrações realizadas com os demais solventes, empregando hexano, o valor máximo de transferência dos fenólicos totais foi de 11,01 % (352,79 mg/100 g de sementes) obtido na temperatura de 45 °C e RSL de 1:10.

Para as extrações, utilizando isopropanol na RSL de 1:5, as três temperaturas estudadas apresentaram diferenças significativas, sendo o maior valor obtido na temperatura de 55 °C. Já, na RSL de 1:10, houve aumento do rendimento de extração ao alterar a temperatura de 35 °C para 45 °C. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10, sob temperatura de 45 °C, ocorreu o aumento da eficiência de extração de fenólicos de 65,69 % (2104,91 mg de EAG/100g de semente) para 76,25 % (2443,29 mg de EAG/100 g de semente).

A acetona apresentou aumento no rendimento de extração de compostos fenólicos ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45°C nas RSL de 1:5 e 1:10. Ao aumentar a RSL de 1:5 para 1:10, não existiu diferença significativa entre os tratamentos em uma mesma temperatura. Os resultados da extração de fenólicos na RSL 1:10 e temperatura de 55°C foi descartado em decorrência da perda do solvente durante a extração.

A escolha do solvente influencia fortemente a quantidade de compostos fenólicos extraídos. Um grande número compostos pertence aos fenólicos totais, podendo eles apresentarem características variando entre polar até não polar,

assim, uma grande variedade de solventes, tais como hexano, acetato de etila, metanol, etanol, acetona, água e suas misturas tem sido utilizada para a extração destes compostos (LIYANA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005; MADHUIJITH; SHAHIDI, 2006).

Os maiores rendimentos de extrações de fenólicos pelos solventes polares podem ser explicados pelo fato de que as substâncias fenólicas são principalmente polares (CHIRINOS et al., 2007; MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013). Em relação aos solventes polares, o etanol é um dos mais utilizados na extração de antioxidantes porque é considerado seguro e proporciona um bom rendimento de extração (MACHADO; MELLO; HUBINGER, 2013). A constante dielétrica do etanol (relacionado à polaridade) é mais elevada que os demais solventes utilizados neste trabalho (isopropanol, acetona e hexano) em razão do grupo hidroxila (hidrofílico) e sua menor cadeia de carbono (BARWICK, 1997; DANLAMI; ARSAD; ZAINI, 2015), portanto o etanol apresenta maior capacidade de interagir com compostos polares que os demais solventes testados.

As extrações realizadas utilizando etanol como solvente a 45 °C apresentaram os melhores rendimentos de extração de compostos fenólicos quando comparadas as extrações a 35 °C e 55 °C. Para os solventes isopropanol e acetona na RSL de 1:5 o melhor rendimento de extração foi a 55 °C. Na diluição de 1:10 para isopropanol não existiu diferença significativa entre os valores a 45 °C e 55 °C. O aumento da temperatura eleva a solubilidade e aumenta a transferência de massa dos compostos fenólicos (SILVA; ROGEZ; LARONDELLE, 2007; SPIGNO; FAVERI, 2007). Outro fator a ser considerado é que condução do processo de extração em temperaturas elevadas pode aumentar o conteúdo de fenóis no extrato devido à diminuição da viscosidade do solvente (AJILA et al., 2011).

No entanto, a elevação da temperatura de 45 °C para 55 °C, quando se utiliza etanol como solvente, proporcionou a diminuição da quantidade de compostos fenólicos presentes no extrato. Este fato pode ter ocorrido em virtude da degradação térmica de polifenóis, especialmente aqueles que foram extraídos a partir do sólido e são menos resistentes ao aquecimento (VOLF et al., 2014). Alguns estudos indicam que o uso de elevadas temperaturas, para a extração de compostos fenólicos, pode proporcionar processos de decomposição e epimerização dos fenóis, reduzindo o teor destes compostos no produto final. Não é recomendada a extração de compostos fenólicos em temperatura superior a 50 °C, devido à termoinstabilidade de alguns destes fenóis (PINELO; ARNOUS; MEYER, 2006).

Zuorro et al. (2015), extraindo polifenóis presentes na borra do café utilizando etanol como solvente padrão, verificaram que o rendimento máximo (97,8 %) foi obtido entre as temperaturas 45 °C e 50 °C, acima destas temperaturas ocorreu declínio bastante acentuado da extração de polifenóis. Anastacio e Carvalho (2013), avaliando o efeito da temperatura na extração de compostos fenólicos totais de batata doce por delineamento experimental de Placket–Burman, limitaram a temperatura máxima de extração igual a 40 °C, com o objetivo de reduzir o efeito da temperatura na degradação de fenólicos e diminuir o gasto energético. Saikia, Mahnot e Mahanta (2015), ao estudar a otimização da extração de compostos fenólicos do bagaço da carambola utilizando etanol como solvente, verificaram que o aumento da temperatura até 40 °C resultou em um aumento da concentração dos fenólicos, mas, em temperaturas superiores a 40 °C, ocorreu ligeira queda no rendimento de extração.

A alteração da razão semente-solvente não modificou o rendimento de extração de fenólicos para as sementes utilizando etanol e acetona, no entanto para hexano e isopropanol a diminuição na RSL aumentou os rendimentos de

extrações. Dados disponíveis na literatura indicam o comportamento variado com relação ao efeito causado pela variação da RSL no rendimento de extração de compostos fenólicos. Anastácio e Carvalho (2013), estudando a influência dos fatores temperatura, solvente, tempo de extração e relação sólido-líquido na extração de fenólicos de batata doce mostraram que apenas a RSL proporcionou o aumento da variável resposta. Por outro lado, Molan, De e Meagher (2009) observaram que o fator RSL proporcionou efeito positivo (diminuir a RSL diminui a extração) na extração de fenólicos totais de chá verde.

Nepote, Grosso e Guzman (2005), estudando a otimização da extração de compostos fenólicos das peles de amendoim utilizando etanol como solvente, mostraram que o aumento da relação sólido-líquido não produziu efeito na extração de compostos fenólicos, com isso, os autores escolheram como volume de trabalho uma quantidade mínima para cobrir as peles de amendoim moído.

Lee, Fu e Chong (2015) quantificaram fenólicos extraídos das sementes de maracujá roxo utilizando diferentes solventes assistidos por ultrassom, os autores obtiveram valores superiores de extração utilizando etanol (1004 mg de ácido gálico/100 g de semente), acetona (485 mg de ácido gálico/100 g de semente) e hexano (253 mg de ácido gálico/100 g de semente). Segundo os mesmos autores, a maior quantidade de compostos fenólicos extraídos pelo etanol pode ser explicada pela capacidade dos solventes polares para extrair tanto polifenóis hidrofílicos e lipofílicos.

Mohsen e Ammar (2009), extraíndo compostos fenólicos de milho (temperatura ambiente, diluição de 1:10 e tempo de 24 horas), utilizando diferentes solventes, mostraram que o etanol extraiu 1,4 vezes mais fenólicos que o metanol, aproximadamente, 8 vezes mais que a acetona e mais de 14 vezes que a quantidade extraída pelo hexano. Segundo os mesmos autores, as menores polaridades dos solventes acetona, hexano e metanol indicam a menor habilidade em extrair compostos fenólicos quando comparados com solventes

polares. No presente estudo, para as sementes de marolo na condição operacional RSL de 1:5 e temperatura de 45 °C, o etanol extraiu 23 vezes mais fenólicos que o hexano, 1,51 vezes mais que o isopropanol e 1,34 vezes mais que a acetona.

Bhatnagar e Krishna (2013), ao realizarem extração de sementes de niger (*Guizotia abyssinica*), utilizando RSL de 1:3, agitação de 200 rpm, temperatura ambiente (25 °C e 30 °C), obtiveram maiores concentrações de fenólicos na extração, quando o solvente foi o etanol, as quais foram 4,59 vezes maiores que com acetona e 8,56 vezes maiores que hexano. Santos et al. (2012), ao realizar estudos em sementes de gabioba, também, mostraram a maior eficiência da extração de fenólicos totais utilizando etanol como solvente comparado a acetato de etila, clorofórmio e hexano.

A atividade antioxidante de uma planta não está apenas relacionada aos compostos fenólicos, mas também a outras substâncias tais como carotenoides, vitaminas e minerais (RATNAM et al., 2006).

Os rendimentos de extrações de carotenoides foram baixos para todos os tratamentos. Utilizando etanol como solvente na diluição de 1:5, sob temperatura de 35 °C, foi possível extrair 15,12 % dos carotenoides presentes nas sementes e, nas mesmas condições, foi possível extrair 12,11 % utilizando isopropanol, 18,96 % para acetona e 11,20 % para hexano. Ao aumentar a diluição, os valores encontrados foram 16,25 % para o etanol, 15,25 % para o isopropanol, 15,46 % para a acetona e 12,25 % para o hexano. Em temperaturas mais elevadas (45 °C e 55 °C), as quantidades de carotenoides extraídos não foram suficientes para determinação por espectrofotométrica.

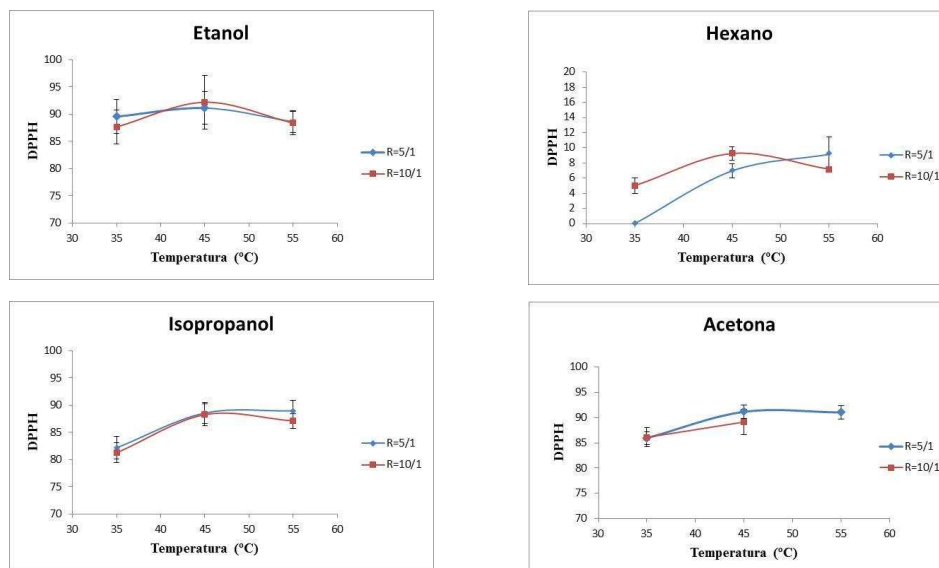
Em sua grande maioria, os carotenoides são compostos lipofílicos, solúveis em solventes orgânicos, tais como acetona, álcool, éter etílico, clorofórmio e acetato de etila (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999). Os carotenoides podem ser polares (luteína) e não polares (β -caroteno), o primeiro é facilmente

dissolvido em solventes polares (acetona), enquanto o último é facilmente dissolvido em solventes não polares (éter de petróleo ou hexano) (ISHIDA; CHAPMAN, 2009).

A exposição prolongada dos carotenoides na solução pode ter provocado a sua degradação. A estabilidade destes compostos depende da exposição à luz, à alta temperatura, matriz alimentícia e tempo de extração. A oxidação e a isomerização são promovidas pela presença de enzimas, de radicais livres, metais, ácidos orgânicos e lipídeos insaturados (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008).

A capacidade antioxidante, medida pelo método de extinção de radicais livres, é apresentada na Figura 2, a qual variou entre 0 % (hexano, RSL de 1:5 e temperatura de 35 °C) e 92,18 % (etanol, RSL de 1:10 e temperatura de 45 °C).

Figura 2 - Capacidades antioxidantes dos extratos obtidos das sementes de marolo utilizando diferentes solventes



As atividades antioxidantes dos extratos obtidos, utilizando etanol como solvente, não apresentaram diferenças significativas, ou seja, a alteração da temperatura e da RSL não influenciaram a variável resposta capacidade antioxidante. Todos os tratamentos utilizando etanol apresentaram capacidade antioxidante próxima a 87 %.

As extrações utilizando hexano apresentaram as menores atividades antioxidantes quando comparadas aos demais solventes. Para a RSL de 1:5, ocorreu o aumento da atividade antioxidante ao aumentar a temperatura de 35 °C (0,5 %) para 45 °C (6,25 %). A diminuição da RSL proporcionou maiores rendimentos de extrações.

As extrações realizadas com isopropanol apresentaram diferença significativa, ao aumentar a temperatura de 35 °C (82,17 %) para 45 °C (88,56 %) na RSL de 1:5. Na RSL de 1:10, ocorreu a mesma tendência que na RSL de 1:5. Não existiram diferenças significativas entre os tratamentos realizados na RSL de 1:5 e 1:10. Ao comparar as atividades antioxidantes obtidas pela extração utilizando isopropanol com a extração com etanol, podemos notar que o extrato obtido com isopropanol apresentou menor atividade antioxidante que o extrato obtido com etanol na temperatura de 35°C.

Para a acetona na RSL de 1:5, a atividade antioxidante aumentou, ao modificar a temperatura de 35 °C (85,95 %) para 45°C (91,16 %). A alteração da RSL de 1:5 para 1:10 não afetou a variável resposta. A acetona apresentou atividade antioxidante similar ao etanol e ao isopropanol.

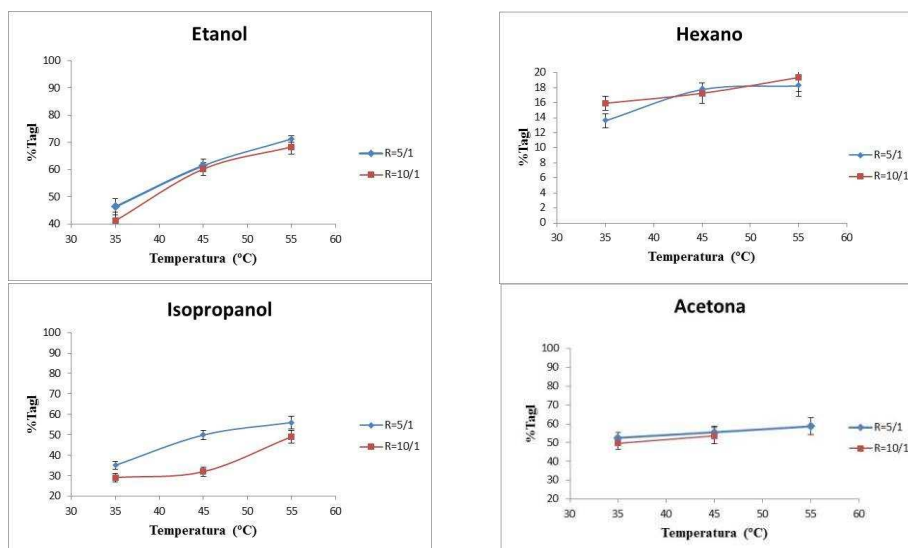
Estudos mostraram que o aumento da temperatura aumenta o valor da capacidade antioxidante por DPPH. Temperaturas em torno de 45 °C favorecem a extração. A elevação da da temperatura aumenta a solubilidade e o coeficiente de difusão. Contudo, temperaturas elevadas (acima de 50 °C) podem degradar alguns flavonoides tais como antocianinas e procianidinas (ALBERTI et al., 2014; THOO et al., 2010). Neste estudo, a atividade antioxidante não foi afetada

pela temperatura de 55 °C. Gan e Latif (2011), ao estudar a otimização da extração de compostos antioxidantes de *Parkia speciosa*, notaram que a modificação de temperatura de 28,2 °C para 61,8 °C não influenciou a capacidade antioxidante pelo método DPPH.

Lee, Fu e Chong (2015), estudando extrações de sementes de maracujá utilizando diferentes solventes, encontraram atividades antioxidantes para os óleos obtidos iguais a 37,20 % extraído com etanol, 19,30 % extraído com acetona e 6,73 % para hexano. Segundo os autores, as maiores atividades antioxidantes, quando os óleos das sementes de maracujá são extraídos com etanol e acetona, são em decorrência da capacidade dos solventes em extrair compostos hidrofílicos e lipofílicos.

Com relação à porcentagem de ácidos graxos livres presentes nos extratos das sementes de marolo (FIGURA 3), os valores obtidos estiveram entre 13,59 % (solvente hexano, RSL de 1:5 e temperatura de 35 °C) e 71,25 % (solvente etanol, RSL de 1:5 e temperatura de 55 °C).

Figura 3 - Rendimento de extração de ácidos graxos livres das sementes de marolo utilizando diferentes solventes



Com relação aos ácidos graxos livres extraídos nos diferentes tratamentos, pode-se notar que o etanol foi o solvente que proporcionou os maiores valores atingindo valores de 71,25 % (diluição de 1:5 e temperatura 55 °C). Ao utilizar etanol na RSL de 1:5, os valores da porcentagem de extração de ácidos graxos livres, para as três temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C), foram diferentes, estatisticamente, fato que, também, ocorreu na RSL de 1:10. Valores mais elevados de extração de ácidos graxos livres, ao utilizar etanol como solvente, foram obtidos à temperatura de 55 °C, portanto o aumento da temperatura favoreceu a extração de ácidos graxos livres presentes nas sementes de marolo.

As extrações utilizando o hexano apresentaram os menores rendimentos de extrações de ácidos graxos livres. Na RSL de 1:5 existiu um aumento no rendimento de extração de 13,59 % de extração de ácidos graxos livres para 17,74 % de extração de ácidos graxos livres quando a temperatura foi aumentada de 35 °C para 45 °C. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10, existiram diferenças

significativas entre os tratamentos a 35 °C. Na RSL de 1:10, ocorreu o aumento do rendimento de extração ao aumentar a temperatura de 35 °C (13,59 %) para 45 °C (17,25 %).

Nos tratamentos utilizando a RSL de 1:5 e isopropanol, existiram diferenças significativas entre todos os tratamentos; ao aumentar a temperatura, ocorreu o aumento da concentração de ácidos graxos livres na fase extrato, obtendo-se valor máximo nessas condições igual a 56,08 % de extração de ácidos graxos livres. Os tratamentos a 35 °C (29,11 %) e 45 °C (31,98 %) não apresentaram diferença significativa na RSL de 1:10. As extrações realizadas na RSL de 1:5 apresentaram valores para extração de ácidos graxos livres superiores a RSL de 1:10.

Ao realizar as extrações utilizando acetona, notamos que, ao aumentar a temperatura, existe um aumento no rendimento de extração de ácidos graxos livres e que não existiram diferenças significativas entre as RSL de 1:5 e 1:10.

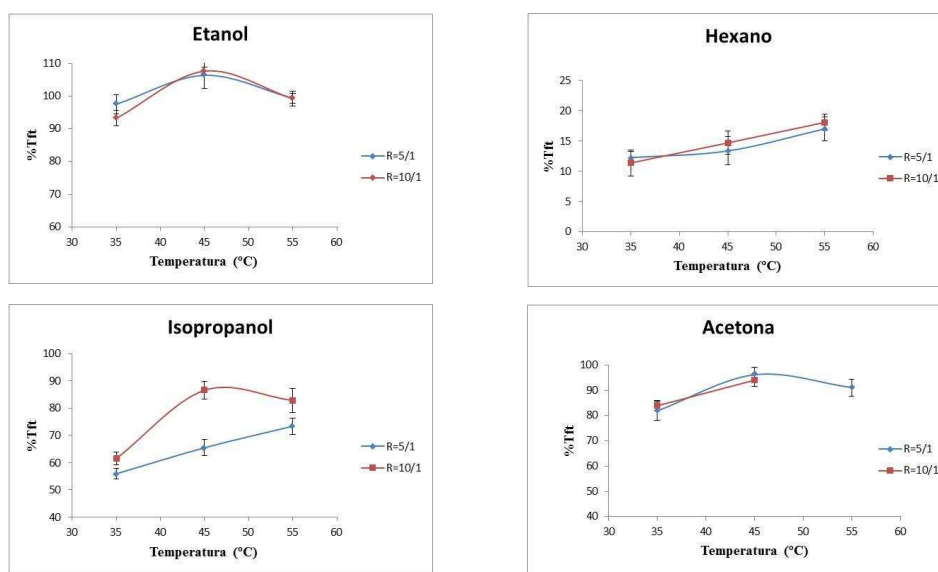
Pelos resultados obtidos podemos mostrar que a temperatura afetou na extração de ácidos graxos livres. Rodrigues e Oliveira (2010), ao extrair óleos de farelo de arroz utilizando etanol com adição de 2,97 % de água, mostraram que as porcentagens de ácidos graxos livres aumentaram por causa do aumento da temperatura de 42,4 °C (23,53 % de extração de AGL) para 57,1 °C (31,77 % de extração de AGL), mostrando que a temperatura afeta na extração de ácidos graxos livres. Rodrigues et al. (2011), também, observaram comportamento semelhante para as extrações de ácidos graxos livres presentes na soja.

A escolha do solvente, também, influenciou o rendimento de extração de ácidos graxos livres, com o etanol apresentando os maiores valores obtidos. Alguns solventes apresentam maior afinidade pelos ácidos livres (AGL) do que os triacilgliceróis. Estudos demonstraram excelentes resultados no emprego de álcoois de cadeia curta como solvente na extração de ácidos graxos livres (Dalmolin et al., 2009). Priamo et al. (2009), estudando o equilíbrio líquido-

líquido de óleo de arroz, ácido oleico, etanol e hexano, mostraram que, ao aumentar a concentração de hexano no solvente, ocorrem diminuições das concentrações de ácidos graxos livres presentes na fase solvente.

A Figura 4 mostra a porcentagem de extração de fenólicos. Nela podemos observar a influência da escolha do solvente nas quantidades de compostos fenólicos totais extraídos das sementes de graviola. Os valores de fenólicos totais extraídos variaram entre 11,37 % (93,23mg de EAG/100 g de sementes) nas seguintes condições solvente hexano, RSL de 1:10 e 35 °C até 107,63 % (882,54 mg de EAL/100 g de sementes) nas seguintes condições solvente etanol, RSL de 1:10 e 45 °C.

Figura 4 - Rendimento de extração de fenólicos totais das sementes de graviola utilizando diferentes solventes



Ao analisar as extrações dos compostos fenólicos utilizando etanol como solvente, podemos observar que, na RSL de 1:5, o tratamento realizado à temperatura de 45 °C, apresentou maior rendimento de extração, obtendo-se

valor igual a 106,36 % (872,13 mg de EAG/100 g de sementes); as extrações realizadas em 35 °C (97,55 %) e 45 °C (99,36 %) não apresentaram diferenças significativas. Os tratamentos realizados nas RLS de 1:5 e 1:10 não apresentaram diferenças significativas.

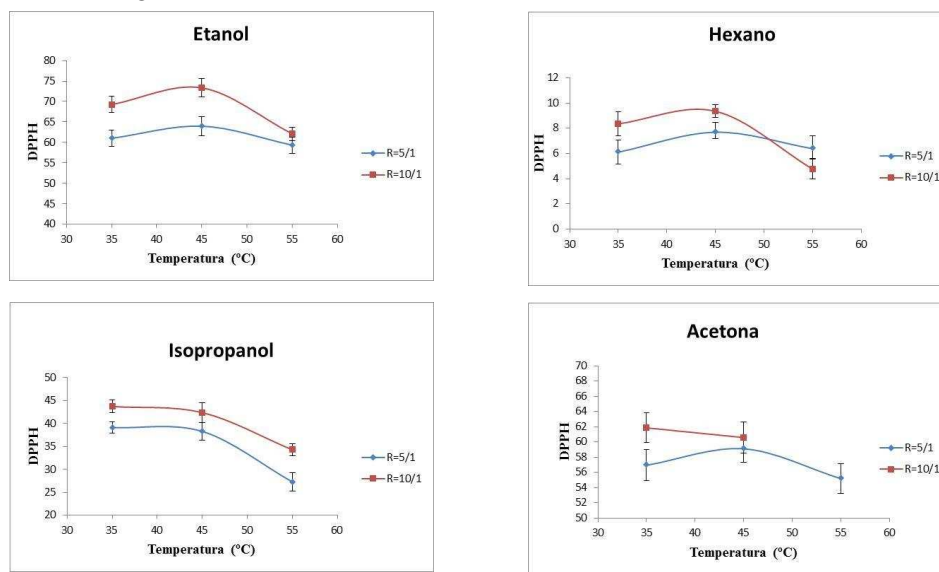
O hexano proporcionou os menores rendimentos de extração de compostos fenólicos ao ser comparado com os demais solventes. O aumento da temperatura favoreceu a extração de compostos fenólicos. As RSL de 1:5 e 1:10 não apresentaram diferenças significativas.

Os tratamentos utilizando isopropanol na RSL de 1:5 apresentaram diferenças nas três temperaturas estudadas, obtendo-se valores entre 55,92 % (458,53 mg/100 g de sementes) para temperatura 35 °C e 73,39 % (601,78 mg de EAG/100 g de sementes) para 55 °C. As extrações de fenólicos totais, quando se utilizou isopropanol, foram diferentes nas RSL de 1:5 e 1:10. Na RSL de 1:10, o isopropanol atingiu valor máximo de 86,56 % (709,77 mg de EAG/100 g de sementes) de extração de fenólicos totais na temperatura de 45 °C. Com o isopropanol obtiveram -se menores valores de rendimentos de extrações de fenólicos totais que a acetona e o etanol e maiores rendimentos que o hexano.

As extrações de fenólicos totais, quando se utilizou acetona, apresentaram rendimentos diferentes para a temperatura de 35 °C e 45 °C em ambas as RSL; ao aumentar a temperatura de 45 °C para 55 °C, não existiu efeito no rendimento de extração. Não existiram diferenças entre os tratamentos realizados nas RSL de 1:5 e 1:10.

A capacidade antioxidante obtida nas extrações das sementes de graviola é apresentada na Figura 5, a qual variou entre 6,11 % (hexano, RSL de 1:5 e temperatura de 35°C) e 73,34 % (etanol, RSL de 1:10 e temperatura de 45°C).

Figura 5 - Capacidades antioxidantes dos extratos obtidos das sementes de graviola utilizando diferentes solventes



As extrações realizadas com etanol apresentaram as maiores capacidades antioxidantes pelo método do DPPH. Na RSL de 1:5 não existiram diferenças significativas entre as temperaturas estudadas. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10, obteve-se um aumento significativo da capacidade antioxidante para as temperaturas de 35 °C e 45 °C.

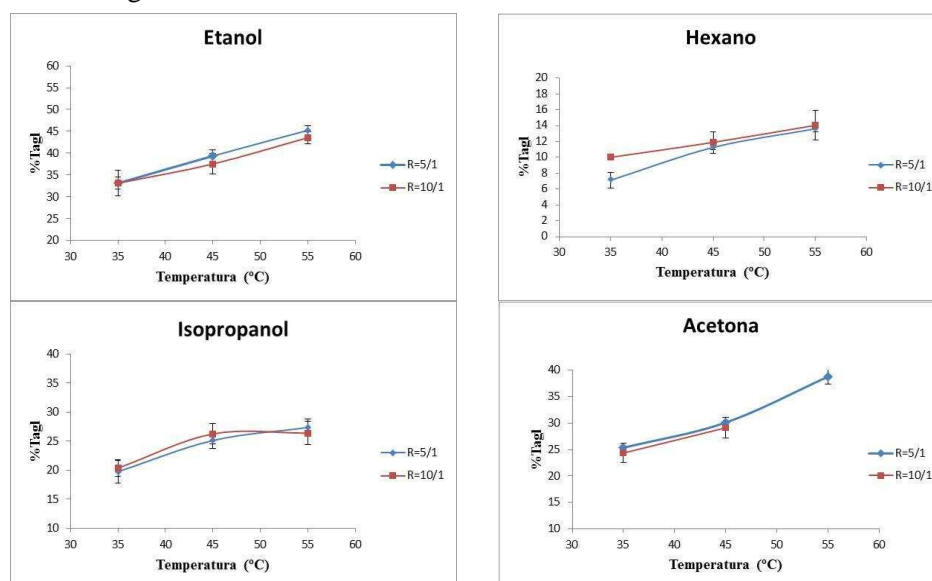
O hexano apresentou as menores capacidades antioxidantes. Na RSL de 1:5 não existiram diferenças significativas entre as três temperaturas testadas. Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10 maiores valores de capacidades antioxidantes foram obtidos para as temperaturas de 35 °C e 45 °C.

Os extratos obtidos utilizando isopropanol apresentaram menores capacidades antioxidantes que os extratos obtidos por etanol e acetona. As extrações com isopropanol realizadas na RSL de 1:10 apresentaram maiores capacidades antioxidantes que os extratos obtidos a 1:5.

Ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10 para a acetona apresentou diferença apenas para os tratamentos a 35 °C, ao aumentar a RSL a capacidade antioxidante aumentou de 56,95 % para 61,97 %. A temperatura não afetou a capacidade antioxidante nos extratos obtidos para acetona.

Com relação à porcentagem de transferência de ácidos graxos livres (FIGURA 6) das sementes de graviola, o etanol foi o que apresentou os maiores valores, seguido de acetona, isopropanol e hexano. O efeito da temperatura, também, pode ser notado na porcentagem de transferência dos ácidos graxos livres. AGL presentes em óleos devem ser retirados, pois são mais suscetíveis à oxidação lipídica.

Figura 6 - Rendimento de extração de ácidos graxos livres das sementes de graviola utilizando diferentes solventes



Para as extrações utilizando etanol, os maiores valores obtidos de rendimentos de extrações de ácidos graxos livres foram a 55 °C, com valores de 45,23 % na RSL de 1:5 e 41,25% na RSL de 1:10.

O hexano apresentou os menores rendimentos de extrações de ácidos graxos livres. O aumento da temperatura afetou a concentração de ácidos graxos livres presentes no extrato. Ao diminuir RSL de 1:5 para 1:10 apenas na temperatura de 35 °C existiu diferença entre os tratamentos.

O isopropanol apresentou aumento da extração de ácidos graxos livres ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C na RSL de 1:5. Não existiram diferenças significativas ao diminuir a RSL de 1:5 para 1:10. Os extratos obtidos com isopropanol apresentaram rendimentos de extrações de ácidos graxos livres menores que os extratos obtidos com acetona.

Os rendimentos de extração de ácidos graxos obtidos utilizando acetona foram influenciados pela temperatura, ao aumentar a temperatura ocorreu o aumento da extração. A RSL não influenciou a variável resposta para este solvente.

Os valores de carotenoides e antocianinas não foram determinados para os extratos das sementes de graviola, pois não foi possível determinar as suas concentrações pelo método espectrométrico, porque os valores foram menores que o limite inferior de detecção pelo equipamento.

4 CONCLUSÃO

Ao estudar o efeito do solvente no rendimento de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo e graviola, o hexano foi o que extraiu a maior quantidade de sólidos solúveis em ambas as sementes. Os menores rendimentos de extrações foram obtidos para as extrações com etanol e isopropanol para as sementes de marolo e graviola, respectivamente. Ao aumentar a temperatura, aumentamos o rendimento de extração, principalmente, para os solventes polares (isopropanol, acetona e etanol). Ao diminuir a relação semente-solvente apenas apresentou efeito quando alterado de 1:5 para 1:7,5.

O hexano apresentou os menores índices de retenções. A temperatura e a RSL influenciam nos resultados por diminuírem a viscosidade da solução.

A extração de compostos fenólicos totais nas sementes apresentaram maiores resultados ao utilizar o etanol. Para este solvente a temperatura de 45 °C foi a que proporcionou os melhores resultados. Comportamento semelhante foi observado para a capacidade antioxidante observada nos extratos obtidos das sementes dos dois frutos. Outro fator que devemos considerar é que as extrações realizadas com etanol apresentaram maiores concentrações de ácidos graxos livres.

Podemos concluir que as extrações realizadas utilizando etanol apresentam menores rendimentos que as extrações realizadas utilizando hexano, no entanto o etanol proporcionou o aumento no rendimento de extração de compostos fenólicos e a capacidade antioxidante, obtendo óleos com diferentes concentrações de compostos minoritários.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. Modeling the solvent-extraction of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 65, n. 1, p. 129-135, Jan. 1988.

ADEFEGHA, S. A.; OYELEYE, S. I.; OBOH, G. Distribution of phenolic contents, antidiabetic potentials, antihypertensive properties, and antioxidative effects of soursop (*Annona muricata* L.) fruit parts in vitro. **Biochemistry Research International**, New York, p. 01-08, Dec. 2015. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/bri/2015/347673/>. Acesso em: 19 jan. 2016.

ADEWOLE, S. O.; CAXTON-MARTINS, E. A. Morphological changes and hypoglycemic effects of *Annona muricata* Linn. (Annonaceae) leaf aqueous extract on pancreatic B-cells of streptozotocin-treated diabetic rats. **African Journal of Biomedical Research**, Ibadan, v. 9, 173–187, Sept. 2006.

AJILA, C. M. et al. Extraction and analysis of polyphenols: recent trends. **Critical Reviews in Biotechnology**, Boca Raton, v. 31, n. 3, p. 227-249, Sept. 2011.

ALBERTI, A. et al. Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 149, p. 151-158, Apr. 2014.

ALMEIDA, M. M. B. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 7, p. 2155-2159, Aug. 2011.

AMARANTE, R. C. A. et al. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824-6829, Apr. 2014.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 3 ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1998. 1410 p.

ANASTACIO, A.; CARVALHO, I. S. Phenolics extraction from sweet potato peels: key factors screening through a Placket-Burman design. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 43, p. 99-105, May 2013.

ANSOLIN, M. et al. Experimental data for liquid-liquid equilibrium of fatty systems with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. **Fluid Phase Equilibria**, Londres, v. 338, p. 78-86, Jan. 2013.

AQUINO, L. P. et al. Extraction of oil from pequi fruit (*Caryocar Brasiliense*, Camb.) using several solvents and their mixtures. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 62, n. 3, p. 245-252, July/Sept. 2011.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 17. ed. Washington: AOAC, 2005. 1410 p.

BAKER, E. C.; SULLIVAN, D. A. Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl-alcohol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 7, p. 1271-1277, July 1983.

BARWICK, V. J. Strategies for solvent selection: a literature review. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 16, n. 6, p. 293-309, June/July 1997.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 7-9, Jan. 1948.

BHATNAGAR, A. S.; KRISHNA, A. G. G. Effect of extraction solvent on oil and bioactives composition of commercial Indian Niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 90, n. 8, p. 1203-1212, Aug. 2013.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911-917, Aug. 1959.

BRANDWILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, Londres, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

CHIRINOS, R. et al. Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavo) tubers. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 55, n. 2, p. 217-225, June 2007.

COCERO, M. J.; CALVO, L. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO₂-ethanol mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 73, n. 11, p. 1573-1578, Nov. 1996.

DAGOSTIN, J. L.; CARPINE, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, Nov. 2015.

DALMOLIN, I. et al. Liquid-liquid equilibrium data for systems containing refined rice bran oil, anhydrous ethanol, water, and hexane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 54, n. 8, p. 2182-2188, Aug. 2009.

DAMORADAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. **Química de alimentos de fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DANLAMI, J. M.; ARSAD, A.; ZAINI, M. A. A. Characterization and process optimization of castor oil (*Ricinus communis* L.) extracted by the soxhlet method using polar and non-polar solvents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 47, p. 99-104, Feb. 2015.

EGYDIO, A. P. M.; SANTOS, D. Y. A. C. Underutilized annona species from the Brazilian Cerrado and Amazon Rainforest: a study on fatty acids profile and yield of seed oils. **Economic Botany**, New York, v. 65, n. 3, p. 329-333, Sept. 2011.

FERNANDEZ, M. L. A.; VARGAS, V. C. S.; SILVA, M. F. Phenolic compounds and antioxidant capacity of monovarietal olive oils produced in Argentina. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 91, n. 12, p. 2021-2033, Dec. 2014.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análise e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 36-41, jul./dez. 2008.

FRANCO, D. et al. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 79, n. 1, p. 150-157, Mar. 2007.

GAN, C.-Y.; LATIFF, A. A. Optimisation of the solvent extraction of bioactive compounds from *Parkia speciosa* pod using response surface methodology.

Food Chemistry, Barking, v. 124, n. 3, p. 1277-1283, Feb. 2011.

GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 369-375, Mar. 2003.

GEORGE, V. C. et al. Antioxidant, DNA protective efficacy and HPLC analysis of *Annona muricata* (soursop) extracts. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 4, p. 2328-2335, Apr. 2015.

GOUVEIA, L. et al. Functional food oil coloured by pigments extracted from microalgae with supercritical CO₂. **Food Chemistry**, Barking, v. 101, n. 2, p. 717-723, 2007.

HANDAYANI, E. S. et al. Soursop leaf extract increases neuroglia and hepatic degeneration in female rats. **Universa Medicina**, Jakarta Barat, v. 34, n. 1, p. 17-24, Jan./Apr. 2015.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Extraction of rice bran oil using aqueous media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Chichester Sussex, v. 75, n. 5, p. 348-352, May 2000.

HIRATA, G. F. et al. Liquid-liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, Londres, v. 360, p. 379-391, Dec. 2013.

HU, W. et al. Comparasion of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stablilized rice bran. **Journal of the American Oil Chemists`Society**, Champaign, v. 73, n. 12, p. 1653-1656, Dec. 1996.

ISHIDA, B. K.; CHAPMAN, M. H. Carotenoid extraction from plants using a novel, environmentally friendly solvent. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 57, n. 3, p. 1051-1059, Feb. 2009.

JAVED, F. et al. Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 357-362, Aug. 2015.

JIMENEZ, V. M. et al. Identification of phenolic compounds in soursop (*Annona muricata*) pulp by high-performance liquid chromatography with diode array and electrospray ionization mass spectrometric detection. **Food Research International**, Essex, v. 65, p. 42-46, Nov. 2014.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229-242, Feb. 1983.

LEE, S. Y.; FU, S. Y.; CHONG, G. H. Ultrasound-assisted extraction kinetics, fatty acid profile, total phenolic content and antioxidant activity of green solvents' extracted passion fruit oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1831-1838, Aug. 2015.

LENARDÃO, E. J. et al. “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e a sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123–129, jan./fev. 2003.

LIYANA-PATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 93, n. 1, p. 47-56, Nov. 2005.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n. 6, p. 1167-1172, June 2014.

MACHADO, M. T. C.; MELLO, B. C. B. S.; HUBINGER, M. D. Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 450-457, Aug. 2013.

MADHUIJITH, T.; SHAHIDI, F. Optimization of the extraction of antioxidative constituents of six barley cultivars and their antioxidant properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 21, p. 8048-8057, Oct. 2006.

MANIRAKIZA, P.; COVACI, A.; SCHEPENS, P. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, São Diego, v. 14, n. 1, p. 93-100, Feb. 2001.

MOHSEN, S. M.; AMMAR, A. S. M. Total phenolic contents and antioxidant activity of corn tassel extracts. **Food Chemistry**, Barking, v. 112, n. 3, p. 595-598, Feb. 2009.

MOLAN, A. L.; DE, S.; MEAGHER, L. Antioxidant activity and polyphenol content of green tea flavan-3-ols and oligomeric proanthocyanidins. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Basingstoke, v. 60, n. 6, p. 497-506, Sept. 2009.

MORAIS, M. L. et al. Determination of antioxidant potential in vitro of brazilian cerrado fruits. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 35, n. 2, p. 355-360, jun. 2013.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Oxford, v. 41, n. 5, p. 1523-1542, Aug. 2006.

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

O'BRIEN, R. D. Fat and oils. In: _____. (Ed.). **Fats and oils formulating and processing for applications**. Boca Raton: CRC Press, 2004. p. 175-232.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 110, n. 3, p. 418-427, June 2012.

OLIVEIRA, M. E. S. et al. Fruit wine produced from cagaita (*Eugenia dysenterica* DC) by both free and immobilised yeast cell fermentation. **Food Research International**, Essex, v. 44, n. 7, p. 2391-2400, Aug. 2011.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T.; GIMENES, M. L. D. de. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug. 2013.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol-A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, Londres, v. 90, n. 1, p. 22-31, Jan. 2012.

PEREIRA, N. D. P. et al. Extraction, determination of the fatty profile and potential application of oil from the seeds of *Bombacopsis retusa* (Mart. & Zucc.) A. Robyns. **Acta Scientiarum-Technology**, Maringa, v. 35, n. 3, p. 573-579, jul./set. 2013.

PESCHEL, W. et al. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, Barking, v. 97, n. 1, p. 137-150, July 2006.

PINELO, M.; ARNOUS, A.; MEYER, A. S. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, n. 11, p. 579-590, Nov. 2006.

PRIAMO, W. L. et al. Liquid-liquid equilibrium data for fatty systems containing refined rice bran oil, oleic acid, anhydrous ethanol, and hexane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 54, n. 8, p. 2174-2181, Aug. 2009.

RATNAM, D. V. et al. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: a pharmaceutical perspective. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 113, n. 3, p. 189-207, July 2006.

RAWAT, S.; BHATT, I. D.; RAWAL, R. S. Total phenolic compounds and antioxidant potential of *Hedychium spicatum* Buch. Ham. ex D. Don in west Himalaya, India. **Journal of Food Composition and Analysis**, São Diego, v. 24, n. 4-5, p. 574-579, June/Aug. 2011.

RITTNER, H. Extraction of vegetable-oils with ethyl-alcohol. **Oleagineux**, Paris, v. 47, n. 1, p. 39-42, Jan. 1992.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 132, p. 84-92, Aug. 2014.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Ethanolic extraction of soybean oil: oil solubility equilibria and kinetic studies. **International Conference on Chemical and Process Engineering**, Florença, v. 24, p. 811-816, May 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVAL, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, Nov. 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813-820, Apr. 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, B. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: ILST Press, 2001. 71 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Changes in carotenoids during processing and storage of foods. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, São Paulo, v. 49, n. 3, p. 38-47, set. 1999. Suplemento.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. et al. Updated Brazilian database on food carotenoids: factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, São Diego, v. 21, n. 6, p. 445-463, Sept. 2008.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of cerrado fruits. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 53-60, jan./mar. 2007a.

ROESLER, R. et al. Evaluation of the antioxidant properties of the Brazilian Cerrado fruit *Annona crassiflora* (Araticum). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 102-107, Mar. 2006.

RUFINO, M. S. M, et al. **Metodologia científica**: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 4p. 2007. 4 p.

RUSSIN, T. A. et al. Alternative techniques for defatting soy: a practical review. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 2, p. 200-223, Feb. 2011.

SAIKIA, S.; MAHNOT, N. K.; MAHANTA, C. L. Optimisation of phenolic extraction from *Averrhoa carambola* pomace by response surface methodology and its microencapsulation by spray and freeze drying. **Food Chemistry**, Barking, v. 171, p. 144-152, Mar. 2015.

SANTANA, F. C. et al. Chemical composition and antioxidant capacity of Brazilian passiflora seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 80, n. 12, p. 2647-2654, Dec. 2015.

SANTOS, C. M. et al. Chemical characterization of the flour of peel and seed from two papaya cultivars. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 34, n. 2, p. 353-357, abr./jun. 2014.

SANTOS, D. D. C. et al. Elaboration of drinks type soursop nectar sweetened with honey from apis mellifera. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 27, n. 4, p. 216-225, out./dez. 2014.

SANTOS, M. D. S. et al. Antioxidant and fatty acid profile of gabiropa seed (Campomanesia Xanthocarpa Berg). **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 234-238, abr./jun. 2012.

SANTOS, S. B. et al. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from jatropha curcas l. using ethanol as a solvent. **International Journal of Chemical Engineering**, New York, p. 01-09, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijce/2015/871236/>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, Essex, v. 62, n. 1, p. 662-670, Aug. 2014.

SETH, S. et al. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropanol e hexane. **Food and Bioprocess Technology**, Nova York, v. 3, n. 1, p. 121-127, Feb. 2010.

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, Londres, v. 97, n. 2, p. 209-217, June 2007.

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

SILVA, E. M.; ROGEZ, H.; LARONDELLE, Y. Optimization of extraction of phenolics from Inga edulis leaves using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 381-387, July 2007.

SILVA, E. P. et al. Developing fruit-based nutritious snack bars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 52-56, Jan. 2014.

SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, Barking, v. 134, n. 1, p. 381-386, Sept. 2012b.

SOUZA, V. R. et al. Multivariate approaches for optimization of the acceptance: optimization of a brazilian cerrado fruit jam using mixture design and parallel factor analysis. **Journal of Sensory Studies**, Westport, v. 27, n. 6, p. 417-424, Dec. 2012a.

SPIGNO, G.; FAVERI, D. M. de. Antioxidants from grape stalks and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 78, n. 3, p. 793-801, Feb. 2007.

TABTABAEI, S.; DIOSADY, L. L. Aqueous and enzymatic extraction processes for the production of food-grade proteins and industrial oil from dehulled yellow mustard flour. **Food Research International**, Essex, v. 52, n. 1, p. 547-556, July 2013.

TELIS-ROMERO, J. et al. Effect of apparent viscosity on the pressure drop during fluidized bed drying of soursop pulp. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 46, n. 7, p. 684-694, July 2007.

TELLES, M. P. C. et al. Caracterização genética de populações naturais de araticunzeiro (*Annonacrossiflora* Mart. - *Annonaceae*) no Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, mar. 2003.

TERIGAR, B. G. et al. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 104, n. 2, p. 208-217, May 2011.

THOO, Y. Y. et al. Effects of binary solvent extraction system, extraction time and extraction temperature on phenolic antioxidants and antioxidant capacity from mengkudu (*Morinda citrifolia*). **Food Chemistry**, Barking, v. 120, n. 1, p. 290-295, May 2010.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA. **Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives**. 6. ed. Genebra: Pergamon Press, 1979. 184 p.

VOLF, I. et al. Thermal stability, antioxidant activity, and photo-oxidation of natural polyphenols. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 68, n. 1, p. 121-129, Jan. 2014.

WAN, P. J. et al. Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 72, n. 6, p. 653-659, June 1995.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. (Ed.). **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. p. 1-4.

WISNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics Of Jojoba Meal. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 64, n. 9, p. 1352-1354, Sept. 1987.

WROLSTAD, R. E.; DURST, R. W.; LEE, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. **Trends in Food Science & Tecnology**, Cambridge, v. 16, n. 9, p. 423-428, Sept. 2005.

ZHOU, K.; YU, L. Total phenolic contents and antioxidant properties of commonly consumed vegetables grown in Colorado. **Lwt-Food Science and Technology**, Londres, v. 39, n. 10, p. 1155-1162, 2006.

ZUORRO, A. et al. Optimization of polyphenol recovery from espresso coffee residues using factorial design and response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 64-69, Sept. 2015.

**ARTIGO 3 - EXTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DAS SEMENTES
DE MAROLO (*Annona CRASSIFLORA MART*) E GRAVIOLA (*Annona
muricata*) UTILIZANDO ETANOL: EFEITO DO USO COSSOLVENTE E
TEMPERATURA**

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES¹

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003), adaptado para
versão final da UFLA.**

¹ Engenheiro de Alimentos – UFLA. Mestre em Ciência dos Alimentos – UFLA. Doutor em Ciência dos Alimentos – UFLA. Professor da Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba.

RESUMO

As sementes dos frutos marolo (*Annona crassiflora* Mart) e graviola (*Annona muricata*) possuem elevados teores de óleos e compostos bioativos, tendo potencial para aplicação nas indústrias farmacêuticas e alimentícias. A extração de óleo normalmente é realizada por hexano, que tem desvantagens relacionadas a questões ambientais, à inflamabilidade e toxicidade. Solventes alternativos têm sido pesquisados para substituição do hexano, por exemplo, o etanol. O etanol é produzido em larga escala no Brasil, provém de uma fonte renovável e é menos tóxico que o hexano, mas extrai menor quantidade de óleo que o hexano. O objetivo deste estudo é melhorar o desempenho das extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo e graviola, utilizando etanol adicionado de cossolventes, em diferentes temperaturas, avaliando o efeito no rendimento de extração de sólidos solúveis, ácidos graxos livres, de compostos fenólicos totais e no índice de retenção da solução na fase refinado. O aumento da concentração de hexano no solvente proporcionou maior extração de sólidos solúveis e menores extrações de fenólicos totais e ácidos graxos livres. A temperatura afetou de forma significativa as extrações, maiores temperaturas favoreceram as extrações de sólidos solúveis e ácidos graxos livres. Ao analisar em conjunto as variáveis respostas, vimos que as extrações realizadas, utilizando 10 % de hexano, 10% de isopropanol, 80 % de etanol a 45 °C apresentaram as maiores eficiências de extrações para ambas as sementes.

Palavras-chave: Hexano. Isopropanol. DCCR. Fenólicos. Ácidos graxos livres

Soluble solids extraction of marolo (*Annona crassiflora* Mart) and soursop (*Annona muricata*) seeds using ethanol: effect of use co-solvent and temperature

ABSTRACT

The seeds of marolo (*Annona crassiflora* Mart) and soursop (*Annona muricata*) fruits have high levels of oil and bioactive compounds with potential for application in the pharmaceutical and food industries. Oil extraction is usually accomplished by solvent hexane, which has disadvantages related to environmental issues, the flammability and toxicity. Alternative solvents have been investigated for replacement of hexane, for example, ethanol. The solvent ethanol is produced in large scale in Brazil, come from a renewable source and is less toxic than the hexane extract but smaller amount of oil hexane. The aim of this study is to improve the performance of soluble solids extraction of seed marolo and soursop using ethanol solvent added co-solvents. To optimize the extraction process using ethanol as a solvent base was made a central composite design (CCD) with independent variables concentration of hexane concentration of isopropanol and temperature. To evaluate the effect on soluble solids extraction yield, free fatty acids, total phenolic compounds in seeds and marolo soursop and solution retention ratio in the raffinate phase. Increasing the concentration of hexane in proportional solvent greater extraction of soluble solids and lower total phenolic and free fatty acids extractions. The temperature affected significantly the extraction, higher temperatures favored the soluble solids and free fatty acids extractions. By analyzing together the response variables seen that the extractions performed using 10 % hexane, 10 % isopropanol, 80 % ethanol at 45 °C had the highest extraction efficiencies for both seed.

Keywords: Hexane. Isopropanol. CCD. Phenolic. Free fatty acids

1 INTRODUÇÃO

O Cerrado brasileiro possui uma das mais ricas biodiversidades do mundo, com diversas espécies produtoras de frutos comestíveis que se destacam em termos de potencial agrícola, econômico e nutricional. Esse bioma contribui de forma significativa para o fornecimento de frutos exóticos, os quais o interesse tem aumentado no mundo inteiro devido ao seu valor nutricional e sabores incomuns (ROESLER et al., 2007). Muitos destes frutos produzidos no cerrado brasileiro apresentam características sensoriais únicas e elevadas concentrações de nutrientes e compostos bioativos e, por esses fatores, o consumo tem aumentado ao longo dos anos (RUFINO et al., 2010; SOUZA et al., 2012a). Há o aumento do consumo dos frutos exóticos na forma de geleias (SOUZA et al., 2012b), sorvetes (SANTOS; SILVA, 2012), polpa congelada (DAMIANI et al., 2013; HIANE ET AL., 2011). Ao ser processado, o fruto gera uma quantidade muito grande de subprodutos ainda pouco explorados, como as sementes, cascas e restos de polpas.

As sementes geradas durante o processamento dos frutos exóticos produzidos no Brasil apresentam características interessantes como, por exemplo, consideráveis concentrações óleos e compostos bioativos (ROESLER et al., 2006; ROESLER et al., 2007; SANTANA et al., 2015; SANTOS et al., 2016). Em razão dessas características, a extração dos óleos das sementes mostra-se uma possível alternativa de aproveitamento desses subprodutos. Dentre as sementes podemos destacar as sementes de marolo (*Annona crassiflora* Mart) e graviola (*Annona muricata*), as quais foram estudadas por Luzia e Jorge (2013) e Silva e Jorge (2014), apresentando consideráveis concentrações de lipídeos e compostos bioativos.

Os métodos mais utilizados para a extração da fração lipídica presente nas sementes são prensagem e/ou extração por solvente. O método de extração do óleo com base na matriz sólida quer por meio da extração mecânica ou por

solvente e a escolha do solvente usado, são determinantes para a qualidade do óleo bruto obtido e da quantidade de compostos minoritários presentes no mesmo (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

A extração do óleo por prensagem mecânica é um método largamente utilizado industrialmente quando o material tem elevado teor de óleo, no entanto, a fração sólida resultante do processo de extração (torta) contém quantidades apreciáveis de óleo que posteriormente pode ser ou não recuperada por extração com solvente (SANTOS et al., 2015).

A extração com solvente normalmente apresenta maiores rendimentos de extrações e produz um óleo menos turvo (LIAUW et al., 2008; PRADHAN et al., 2010). O solvente hexano é o mais utilizado atualmente para a extração de se óleos vegetais, devido às suas vantagens como, baixa temperatura de ebulição (69 °C), elevada estabilidade, baixa corrosão, baixo resíduo nas tortas e apresenta elevada capacidade de dissolver o óleo (BECKER, 1983; JOHNSON; LUSAS, 1983). Contudo, também, há desvantagens associadas, principalmente, em relação a questões ambientais, de segurança operacional e de saúde (DAGOSTIN; CARPINE; CORAZZA, 2015; TIR; DUTTA; AHMED, 2012).

A substituição do hexano por solventes biorenováveis tem se tornado uma alternativa interessante, especialmente, se o substituto está disponível em grande quantidade, apresenta baixo custo e possui a capacidade extrair lipídeos neutros e compostos bioativos (ABRAHAM; HRON; KOLTUN, 1988; JAVED et al., 2015; LIAUW et al, 2008; RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010; SANTOS et al., 2015;).

O etanol parece ser um solvente promissor para extração de óleos vegetais, porque o Brasil produz uma grande quantidade de etanol com a cana de açúcar, além de apresentar baixa toxicidade e ser menos inflamável que o hexano. Face à sua natureza polar, o etanol é um solubilizante mais fraco de triacilgliceróis que o hexano e é capaz de solubilizar outros componentes

presentes na célula como água e outros componentes polares (DAGOSTIN et al., 2015). A solubilidade dos óleos vegetais em etanol é dependente da temperatura e do conteúdo de água presente no solvente (FRANCO et al., 2007; JHONSON; LUSAS, 1983; OLIVEIRA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2011). A fim de aumentar a solubilidade do óleo neutro em etanol, alguns artifícios termodinâmicos podem ser utilizados, como o aumento da pressão e da temperatura de operação ou uma adição de cossolvente na mistura do solvente. De acordo com Dagostin et al. (2015), um cossolvente é uma substância que apresenta solubilidade completa em ambos soluto e solvente e melhora a solubilidade global do sistema.

O isopropanol, também, tem sido proposto como um substituto atrativo do hexano (SETH et al., 2007). De acordo com Tir, Dutta e Ahmed (2012), pesquisas sugerem que o isopropanol é um melhor solvente que o etanol, o óleo obtido por isopropanol é considerado mais estável que o óleo obtido com hexano por apresentarem compostos que inibem ou retardam a oxidação lipídica, como a vitamina E. No entanto, Oliveira, Barros e Gimenes (2013) mostraram que o etanol extraiu maior quantidade de sólidos solúveis das sementes de maracujá quando comparado ao isopropanol. O calor latente de vaporização do isopropanol (159 cal/g) e do etanol (200cal/g) é superior ao do hexano (80 cal/g), requerendo mais energia para separar o óleo do solvente, por evaporação, quando se empregam estes álcoois.

O objetivo deste trabalho foi estudar a substituição de parte do etanol (solvente base) por hexano e/ou isopropanol, avaliando, também, o efeito da temperatura, utilizando a metodologia de superfície de resposta, verificando as condições operacionais que permitem maximizar a extração de sólidos solúveis e compostos minoritários e reduzir o índice de retenção.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de graviola (*Annona muricata*) e marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) foram adquiridos no comércio local de Lavras-MG, safra de 2014. Inicialmente, os frutos foram selecionados, lavados, sanitizados (solução de hipoclorito de sódio 200 g/kg) e despolidos manualmente. As sementes obtidas foram armazenadas em sacos plásticos de PVC a -18,0 °C até a secagem e posterior processo de extração. As sementes foram secas em estufa a vácuo, durante 48 horas, sob temperatura de 45 °C (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil). Posterior à secagem, as sementes foram moídas, obtendo-se tamanhos de partículas entre 10 a 100 mesh (2 mm e 0,149 mm).

Foram utilizados para extração os solventes etanol (ponto de ebulição = 78 °C, massa específica = 0,79 g cm⁻³, 99 % pureza), isopropanol (ponto de ebulição = 82 °C, massa específica = 0,79 g cm⁻³, 99 % de pureza) e hexano (ponto de ebulição = 69 °C, massa específica = 0,66 g cm⁻³, 99 % de pureza) todos fabricados pela Dinâmica LTDA (Diadema, Brazil).

2.1 Caracterização das sementes

2.1.1 Análises físico-químicas das sementes

As sementes dos frutos secas e moídas foram analisadas quanto ao teor de umidade, proteína, extrato etéreo (Soxhlet e éter de petróleo como solvente) utilizando metodologias propostas por AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL, 2005) e as análises foram realizadas em triplicata. Também foram realizadas as análises de fenólicos totais, capacidade antioxidante por DPPH e ácidos graxos livres presentes nas sementes de graviola e marolo.

2.1.2 Obtenção do extrato, determinação de fenólicos totais e atividade antioxidante total pelo método de DPPH

Os extratos utilizados para determinação das concentrações de fenólicos totais e atividade antioxidante das sementes foram obtidos por metodologia proposta Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), adaptada por Rufino et al. (2007). Adicionaram -se 20 mL de álcool metílico 50 % em 2 g das amostras de sementes secas e trituradas. A mistura resultante foi deixada em repouso por 1 hora à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi centrifugada a 14.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi coletado e adicionados 20 mL de acetona 70 % ao resíduo, que foi homogeneizado e deixado em repouso por 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, centrifugado a 14.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi coletado, adicionado ao primeiro sobrenadante e o volume foi completado para 50 mL com água destilada. Este extrato foi utilizado para determinação da concentração de fenólicos totais presentes nas sementes de graviola e marolo.

2.1.3 Determinação de fenólicos totais

O conteúdo fenólico total foi determinado de acordo com o método adaptado de Folin-Ciocalteu (WATERHOUSE, 2002). Os extratos obtidos no item 2.1.3 (caracterização das sementes) e 2.2 (processo de extração sólido-líquido) foram diluídos (de acordo com a concentração de fenólicos) e misturados com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10 %) e 2 mL de solução a 20 % de carbonato de sódio (4 %). A mistura resultante foi agitada e mantida no escuro, à temperatura ambiente, durante 2 horas. Para construção da curva padrão soluções aquosas de ácido gálico foram utilizadas. A absorbância foi medida a 750 nm em espectrofotômetro. Para as sementes, os resultados foram expressos como g equivalente em ácido gálico (EAG)/100 g de sementes

seca e, para os processos de extrações sólido-líquido, os resultados foram expressos em porcentagem de extração (% Tft).

2.1.4 Atividade antioxidante total pelo método de DPPH

Para determinação da capacidade antioxidante, utilizou-se a metodologia baseada na extinção da absorção do radical 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH 60 μ M), proposta por Rufino et al. (2007), calculando-se o percentual de sequestro do radical livre DPPH com base no controle (equação 1).

Para a determinação da capacidade antioxidante, foram adicionados 0,1 mL de cada extrato (obtidos no item 2.1.3 e item 2.2) a 3,9 mL de solução de DPPH. Para a obtenção do controle, foram adicionados 0,1 mL de metanol juntamente ao DPPH. As leituras foram realizadas, após 30 minutos, em espectrofotômetro a 515 nm e os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radical livre (%AA).

$$AA(\%) = 100 - \left[\frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \right] * 100 \quad (1)$$

2.1.5 Ácidos graxos livres

Para determinação da concentração de ácidos graxos livres presentes sementes foram pesados 2 g em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea até persistir por 30 segundos. A concentração mássica de ácido graxo foi calculada segundo a equação (2):

$$AGL(\%) = \frac{V_{NaOH} M_{NaOH} M_{AGL}}{10 M_{amostra}} \quad (2)$$

Em que: V_{NaOH} (mL) é o volume de NaOH gasto na titulação da amostra, M (mol/L) é a molaridade do titulante, MM (g/gmol) é a massa molar média dos ácidos graxos, M (g) é a massa da amostra.

2.2 Processos de extração dos sólidos solúveis das sementes

A extração das sementes de marolo e graviola com solvente foi realizada até o sistema atingir o equilíbrio. As extrações foram realizadas em erlenmeyer de vidro de 125 mL, os frascos foram tampados com rolhas de borracha para evitar a perda do solvente. Para cada tratamento foram utilizados 6 gramas de sementes secas e trituradas sendo adicionados 30 gramas de solvente (razão semente:solvente de 1:5 m/m). O sistema foi incubado (incubadora Marconi MA830/A), a temperatura constante (temperatura do tratamento), sob agitação de 150 rpm durante 16 horas (tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio). As massas utilizadas das sementes moídas e dos solventes foram pesadas em uma balança analítica com uma capacidade de leitura de 0,0001 gramas. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Após 16 horas de incubação, uma amostra da fase extrato foi retirada utilizando microseringa conectada ao septo (tomando-se cuidado para não modificar a temperatura do sistema). A concentração do solvente na fase extrato foi determinada por meio de evaporação até massa constante a 60 °C em estufa a vácuo (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil) da amostra. Com os valores da massa da amostra da fase extrato e a massa de solvente na amostra, calculou - se a fração mássica do solvente (2) na fase extrato (FE), $w_{2\text{FE}}$, e a fração mássica dos outros componentes de interesse na fase extrato, designado por ($w_{i\text{FE}}$). Em que i são os componentes de interesse a serem quantificados na fase extrato e $w_{i\text{FE}}$ representa as frações mássicas das variáveis respostas analisadas no estudo sendo: teores de sólidos solúveis, compostos fenólicos totais e concentração de ácidos graxos livres. No estudo, foi

considerado não existir inerte no extrato, portanto a fração mássica do inerte (3), presente na fase extrato (w_{3FR}), foi igual a zero. Após a retirada de uma fração da fase extrato, o restante da solução contida nos erlenmeyers foi centrifugado (Fanem, modelo 206) a 5000 rpm, durante 1 minuto e, posteriormente, incubado sob temperatura constante (temperatura do tratamento) até atingir o equilíbrio térmico. Após essa etapa a fase extrato foi separada da fase refinado. Uma amostra da fase refinado foi submetida à secagem nas mesmas condições da amostra da fase extrato, determinando-se a fração mássica do solvente (3) na fase refinado (w_{3FR}).

As frações mássicas dos demais componentes foram obtidas por balanço de massa. As variáveis conhecidas são a massa da mistura da semente e solvente ($M_{mistura}$), fração mássica de cada componente na mistura ($w_{imistura}$), fração mássica dos componentes na fase extrato (w_{iFE}). As demais variáveis massa da fase extrato (M_{FE}), massa da fase refinado (M_{FR}), fração mássica do componente de interesse (i) na fase refinado (w_{iFR}) e a fração mássica do inerte (3) na fase refinado (w_{3FR}) foram determinadas por balanço de massa global e, para cada componente de interesse, empregando o sistema formado pelas equações 3 a 6.

O balanço de massa global:

$$M_{mistura} = M_{semente} + M_{solvente} = M_{FE} + M_{FR} \quad (3)$$

O balanço de massa para os componentes analisados:

$$w_{imistura} M_{mistura} = w_{iFE} M_{FE} + w_{iFR} M_{FR} \quad (4)$$

O balanço de massa para o solvente (2):

$$w_{2mistura} M_{mistura} = w_{2FE} M_{FE} + w_{2FR} M_{FR} \quad (5)$$

O balanço de massa para o inerte (3):

$$w_{3\text{mistura}}M_{\text{mistura}} = w_{3\text{FE}}M_{\text{FE}} + w_{3\text{FR}}M_{\text{FR}} \quad (6)$$

Em que:

M_{mistura} , M_{FR} , M_{FE} : massa da mistura (sementes + solventes), da fase refinado e da fase extrato, respectivamente;

$w_{i,\text{mistura}}$, $w_{i,\text{FR}}$, $w_{i,\text{FE}}$: fração mássica do componente i na mistura, na fase refinado e na fase extrato, respectivamente.

$i,2,3$: i representa os componentes de interesse analisados (sólidos solúveis, fenólicos totais, ácidos graxos livres), 2 o solvente e 3 o inerte.

Os valores da transferência de sólidos solúveis (% T_{ss}), transferência de acidez livre (% T_{agl}) e transferência de fenólicos totais (% T_{ft}), no processo de extração, foram calculados empregando a equação (7) (Rodrigues e Oliveira, 2010).

$$T_i (\%) = 100 \left(\frac{w_{i\text{FE}}M_{\text{FE}}}{w_{i\text{semente}}M_{\text{semente}}} \right) \quad (7)$$

Em que:

M_{semente} : massa da semente utilizada na extração

$w_{i\text{semente}}$: fração mássica do componente i na semente antes do processo de extração.

A capacidade antioxidante DPPH do óleo obtido, também, foi determinada para a fase extrato. Em adição a estas variáveis, foi calculado o índice de retenção (IR) que é definido como a massa da solução retida na matriz

sólida para a massa de sólido inerte presente (massa de solução aderida/massa de sólido inerte ou fibras).

2.2.1 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Os delineamentos experimentais foram utilizados para possibilitar os ajustes dos modelos quadráticos para as diferentes repostas. A equação 8 apresenta, na forma genérica, as respostas em função dos coeficientes lineares, quadráticos e de interações entre os efeitos.

$$y_i = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (8)$$

Em que y_i são as variáveis respostas, X_i e X_j são as variáveis independentes, β_0 é o termo constante e β_i é o coeficiente dos termos lineares, β_{ii} é o coeficiente dos termos quadráticos e β_{ij} é o coeficiente dos termos da interação.

Para a otimização dos tratamentos, foram realizados para as sementes dos dois frutos planejamentos fatoriais completos de ordem 2^k (níveis +1 e -1), dois pontos axiais (níveis $-\alpha$ e $+\alpha$), e três pontos centrais (nível zero), com 3 variáveis independentes, portanto, foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), fatorial completo 2^3 , incluindo os 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Foram avaliados os efeitos de três variáveis independentes: fração mássica de hexano (X_1 ; % m/m) no solvente, fração mássica do isopropanol (X_2 ; % m/m) no solvente e temperatura de extração (X_3). Na Tabela 1, são apresentados os valores das variáveis codificadas utilizadas no planejamento do DCCR. Nos tratamentos do DCCR, o etanol foi utilizado como solvente base, ou seja, os demais solventes, quando presentes, substituem parte do etanol presente do sistema.

Tabela 1 - Variáveis independentes do DCCR para cada semente.

Variável	-1,6818	-1	0	1	1,6818
X ₁ ^a	0	4,05	10	15,95	20
X ₂ ^b	0	4,05	10	15,95	20
X ₃ ^c	30	36,08	45	53,92	60

^aPorcentagem mássica de hexano no solvente (etanol); ^bfração mássica de isopropanol no solvente (etanol); ^c temperatura (°C)

Neste planejamento, foram avaliadas como variáveis respostas a transferência de sólidos solúveis (%T_{ss}), transferência de acidez livre (%T_{AGL}) e transferência de fenólicos totais (%T_{ft}), o índice de retenção (IR) e a capacidade antioxidante utilizando o método do DPPH (índice de extinção por DPPH).

O software Statistica 8.0 (STATISTICA..., 2008) foi utilizado para a análise estatística dos resultados, a 5% de significância.

2.3 Análises da fase extrato

Para a fase extrato foram realizadas as análises de acidez (Item 2.1.6), fenólicos totais (Item 2.1.4) e capacidade antioxidante por DPPH (Item 2.1.5). As análises da fase extrato foram realizadas de forma semelhante às análises da matéria-prima, utilizando para determinação o extrato obtido no equilíbrio sólido-líquido.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterizações das sementes

Os resultados presentes na Tabela 2 indicam que as sementes de marolo e graviola apresentam consideráveis teores de extrato etéreo e compostos fenólicos totais, podendo ser utilizadas nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Os resultados estão de acordo com os trabalhos publicados por Luzia e Jorge (2013), Roesler et al. (2007), Silva et al. (2014) e Silva e Jorge (2014). As sementes foram secas, antes dos processos de extrações, com isso, pode-se considerar a transferência de água da semente para o solvente igual a zero.

Tabela 2 - Composição centesimal das sementes de marolo e graviola.

	Graviola*	Marolo*
Umidade ^a	12,63±1,22	14,78±1,02
Extrato Etéreo ^b	29,51±1,28	31,13±1,21
Proteína ^b	14,99±1,09	18,87±1,52
Cinza ^b	1,31±0,03	2,01±0,11
Fibra ^b	42,67±1,91	35,11±1,05
Fração não nitrogenada ^b	11,52	12,88
Ácidos graxos livres ^b	4,33±0,31%	2,16±0,25%
Fenólicos Totais ^c	819,98±4,25	3.204,31±6,87
DPPH ^a	77,34±1,19	91,25±1,01

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

^a Valores expressos em %.

^b Valores em base seca expressos em %.

^c Valores expressos em base seca expresso em mg de EAG/100g de sementes.

As composições de ácidos graxos presentes nas frações lipídicas das sementes de marolo e graviola são apresentadas na Tabela 3. Os ácidos graxos nas sementes dos dois frutos são, em sua maioria, de cadeias insaturadas. Com

base nos resultados, pode-se calcular a massa molar média dos ácidos graxos presentes nas frações lipídicas das sementes de marolo que foi 277,91 g/mol e nas sementes de graviola que foi 278 g/mol.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos presentes nos óleos das sementes de marolo e graviola

Nomenclatura		MM (g/mol)	Marolo* (%)	Graviola* (%)
Ácido palmítico	C16:0	256,43	16,45±0,25	17,92±0,76
Ácido palmitoleico	C16:1	254,41	0,85±0,07	0,99±0,01
Ácido esteárico	C18:0	284,49	12,02±0,11	6,56±0,35
Ácido oleico	C18:1	282,47	48,54±0,25	40,35±1,34
Ácido linoleico	C18:2	280,45	18,25±0,02	31,09±1,15
Ácido linolênico	C18:3	278,44	0,44±0,01	1,13±0,15
Ácido araquídico	C20:0	315,54	1,98±0,01	0,5±0,01
Ácido behênico	C22:0	340,59	1,06±0,02	1,46±0,04

*Resultados expressos pela média e desvio padrão

3.2 Extrações de compostos das presentes nas sementes de graviola e marolo

Delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) foram realizados com o objetivo de melhorar o desempenho de extração de compostos presentes nas sementes dos dois frutos, utilizando etanol por intermédio do estudo do efeito da utilização do hexano (X_1) e do isopropanol (X_2) como cossolventes e da temperatura de extração (X_3). Para efeito de comparação, foram realizadas extrações utilizando etanol PA nas temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C, esses tratamentos foram denominados de Tratamento 18, 19 e 20, respectivamente. Estes experimentos foram executados para uma razão mássica semente/solvente de 1:5 e num tempo suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio

Na Tabela 4, são apresentadas as variáveis respostas transferência de sólidos solúveis (% T_{ss}), índice de retenção (IR), transferência de acidez livre

(%T_{agl}), transferência de fenólicos totais (%T_{ft}) e atividade antioxidante por DPPH do extrato para a extração das sementes da graviola. Os dados, presentes na Tabela 4, foram analisados, estatisticamente, a 5% de significância, utilizando um delineamento composto central rotacional e os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis respostas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 - Variáveis respostas do DCCR para extração de compostos das sementes de graviola

Ensaio	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₃ ^c	%Tss	IR	%Tagl	%Tft	DPPH
1	+1	+1	+1	71,18	1,34	26,44	91,73	27,82
2	+1	+1	-1	63,44	1,43	14,64	69,39	17,36
3	+1	-1	-1	63,49	1,42	14,69	69,37	19,61
4	+1	-1	+1	66,65	1,40	25,41	86,89	27,45
5	-1	-1	-1	52,37	1,45	17,92	115,62	35,09
6	-1	-1	+1	63,49	1,36	30,512	92,35	34,74
7	-1	+1	-1	54,25	1,57	18,051	105,75	32,24
8	-1	+1	+1	60,76	1,42	33,34	96,84	30,34
9	0	0	+1,6818	66,52	1,37	35,47	102,02	28,29
10	0	0	-1,6818	52,77	1,60	21,69	91,74	10,78
11	0	1,6818	0	63,67	1,48	24,43	97,94	32,86
12	0	-1,6818	0	62,91	1,44	32,32	114,17	32,27
13	1,6818	0	0	66,49	1,34	19,75	78,94	12,54
14	-1,6818	0	0	55,74	1,56	40,92	135,07	66,64
15	0	0	0	62,40	1,48	22,34	112,47	33,33
16	0	0	0	63,86	1,49	25,30	118,88	32,30
17	0	0	0	62,37	1,52	24,74	113,16	32,74
18	-1,6818	-1,6818	-1,1212	54,66	2,01	33,11	97,55	61,01
19	-1,6818	-1,6818	0	61,95	1,81	39,36	106,36	63,98
20	-1,6818	-1,6818	1,1212	64,18	1,50	45,23	99,36	59,36

^aX₁= fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^bX₂= fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

^cX₃ = temperatura (°C)

Para a porcentagem de transferência de sólidos solúveis (%Tss), foram significativos a 5% de probabilidade os termos lineares da concentração de

hexano e termo linear da temperatura (Tabela 5), ambos os termos são positivos, o que indica que, com aumento da concentração do hexano no solvente e da temperatura, proporcionam aumento do rendimento de extração de sólidos solúveis das sementes de graviola.

Rodrigues e Oliveira (2010) mostraram que a polaridade do solvente influencia no rendimento de extração de sólidos solúveis do farelo de arroz. Ao aumentar o conteúdo de água presente no etanol, ocorreu diminuições no valor da variável resposta, obtendo-se valores de %Tss na temperatura de 50 °C que variam de 35,7 3% de extração sólidos solúveis, utilizando solvente com 20,04 % de água até 73,64 % de extração de sólidos solúveis, utilizando solvente 0,04% de água. No presente estudo, a adição do cossolvente hexano proporcionou o aumento da variável resposta transferência de sólidos solúveis para o extrato, pois foi adicionado um solvente apolar.

Tabela 5 - Efeitos sobre as variáveis respostas das extrações das sementes de graviola

Efeito	Tss(%)*	IR*	%Tag1*	%Tft*	DPPH*
Média	62,83	1,503	24,564	115,59	32,945
X_1^a	7,611	-0,086	-7,945	-27,472	-19,207
X_2^b	0,719ns	0,028ns	-1,382ns	-4,071ns	-1,191ns
X_3^c	7,564	-0,108	10,77	3,656ns	6,646ns
X_1^2	-0,935ns	-0,054ns	1,368ns	-10,698ns	3,768ns
X_2^2	0,599ns	-0,045ns	-0,005ns	-11,371ns	-1,195ns
X_3^2	-1,977ns	-0,030ns	0,142ns	-17,86	-1,433ns
X_1X_2	1,332ns	-0,058ns	-0,498ns	2,558ns	1,341ns
X_1X_3	-1,686ns	0,028ns	-1,34ns	18,97	5,138ns
X_2X_3	-0,007ns	-0,038ns	0,944ns	4,798ns	0,265ns

* ns - Não significativo a 5 % de probabilidade pelo teste -t.

^a X_1 = fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^b X_2 = fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

^c X_3 = temperatura (°C)

A adição de hexano favoreceu a transferência de sólidos solúveis das sementes de graviola para o extrato. O hexano é um solvente apolar e possui elevados rendimentos de extrações de lipídeos apolares e muito pouco para lipídeos polares (BHATNAGAR; KRISHNA, 2013).

Para as sementes de graviola a adição de isopropanol não teve efeito sobre os rendimentos de extrações. Oliveira, Barros e Gimenes (2013), estudando as extrações de sólidos solúveis em sementes de maracujá em batelada (frascos incubados em shaker), utilizando solventes puros, mostraram que os rendimentos de extrações, utilizando etanol e isopropanol, não apresentaram diferenças significativas. Os mesmos autores, sob temperatura de 40 °C, agitação de 40 rpm e diluição de 1:4, após 8 horas de extração, obtiveram rendimentos de extração iguais a 18,2 g de óleo/100 g de sementes (73,3 9%) para etanol, 16,9 g de óleo/100 g de sementes (68,14 %) para isopropanol e 23,6 g de óleo/100 de sementes (95,16 %) para hexano, obtendo maior rendimento de extração ao utilizar o hexano como solvente.

O efeito da temperatura foi observado por Rodrigues, Aracava e Abreu (2010), os quais mostraram que, utilizando o mesmo solvente (solução alcoólica com 6 % de água), a porcentagem de transferência de sólidos solúveis aumentou de 53,92 % para 85,62 % ao aumentar a temperatura de 60 °C para 90 °C. Franco et al. (2007) mostraram que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do óleo de rosa rubiginosa em etanol, aumentando o rendimento de extração.

Oliveira et al. (2012), estudando a otimização de extração de sólidos solúveis de arroz com solução etanoica pela metodologia Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), observaram que a variável temperatura apresenta efeito linear positivo para a variável resposta % Tss. Em geral, o aumento da temperatura faz com que a solubilidade do óleo no solvente aumente e a viscosidade da solução diminua, o que facilita a transferência de massa do processo (AMARANTE et al., 2014).

A maior porcentagem de transferência de sólidos solúveis (%Tss) da semente de graviola (Tabela 4) foi observada no tratamento 1 (71,18 %), o qual apresentou substituição de 31,9 % do etanol (15,95 % de hexano e 15,95 % de isopropanol) e temperatura de 53,95 °C. As menores %Tss foram para os tratamentos 5 (52,37 %) e 10 (52,77 %), realizados sob temperatura de 36,08 °C (4,05 % de isopropanol e 4,05 % de hexano) e 30 °C (10 % de hexano e 10 % de isopropanol). Ao utilizar o etanol puro, obtemos %Tss igual a 64,18 % para a temperatura de 55 °C (Tratamento 20), resultado inferior aos 71,18 % de extração obtido com adição de hexano e isopropanol sob temperatura de 53,92 °C (Tratamento 1), portanto a adição de cossolventes aumentou a extração de sólidos solúveis. O efeito da temperatura, também, pode ser observado na Tabela 4 ao comparar os tratamento 9 (60 °C) com %Tss de 66,25 % e o tratamento 10 (30 °C), com %Tss de 66,25 %, sendo ambos realizados com % de cossolventes iguais (10 % de hexano e 10 % de isopropanol).

Para o índice de retenção, os termos lineares para a temperatura e para concentração de hexano foram significativos a 5 % de probabilidade e negativos (Tabela 5). Os coeficientes de interação não foram significativos, o que implica que cada um dos fatores exerceu o seu efeito independentemente dos outros fatores. Deste modo o aumento da porcentagem de hexano no solvente e a elevação da temperatura diminui o valor do índice de retenção da solução nas fibras de graviola.

O índice de retenção é uma variável importante, por seu impacto direto no volume de solvente utilizado para extração, quantidade de extrato obtido e perdas de solução na corrente refinado. Em geral, a quantidade de solução aderida ao inerte depende da viscosidade da solução, tamanho de partícula e da afinidade físico-química entre a solução e a matriz oleoginosa (WISNIAK; HILLEL; KATZ, 1987). Ao aumentar concentração de etanol no solvente, ocorreu o aumento do valor da variável resposta índice de retenção. Álcoois

polares possuem uma grande afinidade pela matriz do sólido, tendendo a ficar mais aderido e aumentar o índice de retenção (RITTNER, 1992). Wisniak, Hillel e Katz (1987) mostraram que o hexano apresenta menores índices de retenções que o isopropanol para extrações realizadas em torta de jojoba.

Ao utilizar temperatura de 50 °C, Rodrigues e Oliveira (2010), para extrações de farelo de arroz, encontraram valores de índices de retenções entre 0,77 g de solução aderida/g de inerte para solução de etanol com 0,04 % de água e 1,12 g de solução aderida/g de inerte para solução de etanol com 20,01 % de água. Ao adicionar água, aumentou a polaridade do solvente aumentando a sua afinidade com a matriz sólida.

Abraham, Hron e Koltun (1988), estudando extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de algodão, observaram que o hexano proporcionou menor quantidade de solução aderida à matriz que o etanol e isopropanol.

O aumento da temperatura proporciona a diminuição da viscosidade da solução (AMARANTE et al., 2014), proporcionando a diminuição da quantidade de solução aderida na matriz inerte.

O maior índice de retenção foi obtido para o tratamento 10 (1,60 g de solução aderida/g de fibra da semente de graviola), tratamento que apresenta a menor temperatura estudada (30°C) e concentrações de 10 % de hexano e 10 % de isopropanol (Tabela 4). Em geral, a diminuição da temperatura aumenta a viscosidade da solução, favorecendo a retenção de solução na matriz inerte. O tratamento 13, com valor de IR de 1,34 g de solução aderida/g de inerte para a extração de compostos da semente de graviola, apresentou o menor índice de retenção, o solvente utilizado neste tratamento possui porcentagem de substituição de etanol por hexano de 20 %, o solvente hexano, sendo apolar, apresenta menor afinidade pela matriz do sólido que o etanol. O tratamento 20, utilizando etanol sem adição de cossolvente e 55 °C, apresentou índice de

retenção igual a 1,5 g de solução aderida/g de inerte de semente de graviola, valor este bastante superior ao 1,34 g de solução aderida/g de inerte de graviola, obtido no tratamento 13 (20 % de hexano), que foi realizado a 45 °C, mostrando que o efeito da adição do cossolvente foi importante para redução do índice de retenção.

A transferência de ácidos graxos livres apresentou como fatores significativos a 5 % de probabilidade a concentração de hexano e a temperatura (Tabela 5), a concentração de hexano apresentou valor negativo o que indica que o aumento da concentração de hexano diminui a porcentagem de transferência de ácidos graxos livres para o extrato. Por sua vez, a temperatura apresentou valor do efeito positivo, indicando que o aumento de temperatura favorece a extração de AGL. Os dados experimentais para %Tagl não se ajustaram ao modelo, com isso, não foi gerada uma equação.

De acordo com Danlami, Arsad e Zaine (2015), os ácidos graxos livres apresentam certa polaridade devido ao grupo carboxila, portanto, eles se dissolvem melhor em etanol. Li et al. (2014) observaram maiores concentrações de ácidos graxos livres presentes no óleo de canola extraído com isopropanol, quando comparado com ao extraído com hexano, isso ocorreu pela menor capacidade do isopropanol em extrair lipídeos polares como ácidos graxos livres. Priamo et al. (2009), analisando o equilíbrio líquido-líquido de óleo de arroz, ácido oleico, etanol e hexano, mostraram que, ao aumentar a concentração de hexano no solvente, ocorrem diminuições nas concentrações de ácidos graxos livres presentes na fase solvente.

O aumento da temperatura proporciona aumento da transferência de ácidos graxos livres para o extrato. Rodrigues e Oliveira (2010) mostraram que a extração de ácidos graxos livres presentes no farelo de arroz foi afetada pelo efeito linear da temperatura, ao aumentar a temperatura de 40 °C para 60 °C e aumentou o rendimento de extração de ácidos graxos livres de 24,51 % para

34,80 %; neste mesmo estudo, o efeito quadrático da temperatura não foi significativo.

A transferência de ácidos graxos livres (%Tagl) presentes nas sementes de graviola (Tabela 4) para os extratos teve como maior valor 40,92 %, obtidos para condições de 0 % de hexano, 10% de isopropanol e 50 °C (Tratamento 14). Os menores %Tagl foram iguais a 14,64 % e 14,69 % obtidos para os tratamentos 2 (15,95% de hexano, 15,95% de isopropanol e 36,08 °C) e tratamento 3 (15,95 % de hexano, 15,95 % de isopropanol e 36,08 °C), respectivamente. As extrações com maiores adições de hexano apresentaram os menores valores de rendimentos de extrações de ácidos graxos livres.

Compostos fenólicos são considerados antioxidantes, as extrações de seus compostos apresentaram como efeitos significativos a 5% de probabilidade à concentração de hexano, o efeito quadrático da temperatura e sua interação com a concentração de hexano (Tabela 5). O efeito linear da concentração de hexano é negativo, mostrando que o aumento da concentração deste cossolvente diminuiu a porcentagem de extração de fenólicos totais. De acordo com Kuk e Hron (1998), as extrações de compostos polares (gossipol- componente fenólico) aumentam, quando se utilizam maiores concentrações de álcoois de cadeias curtas como, por exemplo, o cossolvente do hexano. O efeito quadrático da temperatura é negativo, sendo assim, a temperatura proporciona um ponto de máximo da variável %Tft. Já a interação entre a concentração de hexano e a temperatura foi positiva, mostrando um efeito sinérgico entre as duas variáveis. Spigno, Tramelli e Faveri (2007) observaram que as extrações de fenólicos presentes nos bagaços de uva, utilizando etanol absoluto nas 5 primeiras horas de extração, apresentaram maiores rendimentos, ao utilizar temperatura de 60 °C em comparação a 45 °C, ao analisar em 20 horas de extração, a temperatura de 60 °C não apresentou maior rendimento de extração. O aumento da temperatura favoreceu a extração de compostos fenólicos presentes no bagaço de uva, no

entanto, muitos polifenóis são sensíveis à temperatura em torno de 60 °C, diminuindo os rendimentos de extrações (CACASE; MAZZA, 2003; SPIGNO; TRAMELLI; FAVERI, 2007).

A escolha do solvente ou sua mistura influenciam fortemente a quantidade de compostos fenólicos totais extraídos. Um grande número de compostos pertence aos fenólicos totais, podendo estes apresentarem características, variando entre polar até não polar, assim, uma grande variedade de solventes, tais como hexano, acetato de etila, metanol, etanol, acetona, água e suas misturas têm sido utilizados para a extração destes compostos (LIYANA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005; MADHUIJITH; SHAHIDI, 2006). Zuorro, Maffei e Lavecchia (2014), estudando as extrações de fenólicos de haste de alcachofra, encontraram rendimentos de extrações iguais a 48% utilizando etanol como solvente e 5% utilizando hexano.

Os valores das porcentagens de transferências de fenólicos totais (%Tft-Tabela 4) variaram entre 69,37 % (Tratamento 3- 15,95 % de hexano, 4,05 % de isopropanol e 36,08 °C) a 135,07 % (Tratamento 14 – 4,05 % de hexano, 15,95 % de isopropanol e 45 °C). Ao comparar o maior resultado, obtido no DCCR (Tratamento 14) com o maior valor obtido quando utilizado solvente etanol puro (Tratamento 19), ambos realizados a 45 °C, o tratamento 14 (135,07 %) apresentou maiores rendimentos de extrações de fenólicos totais que o tratamento 19 (106,36 %). Esse fato pode ser explicado em consequência de possível composição diferenciada dos fenólicos presentes nas sementes de graviola, sendo a extração favorecida pela presença de uma pequena quantidade de hexano.

Com relação à capacidade antioxidante, apenas o efeito linear da concentração de hexano foi significativo a 5% de probabilidade (Tabela 5), esse efeito foi negativo mostrando que o aumento da concentração de hexano no solvente diminui a porcentagem de extração de fenólicos totais.

O maior valor da atividade antioxidante de um extrato foi obtido no tratamento 14 (4,05 % de hexano, 15,95 % de isopropanol e 45 °C) com valor igual a 66,64 %. Os resultados obtidos (Tabela 2) indicam que a atividade antioxidante foi influenciada, negativamente, pela adição de solvente hexano.

Diante da análise de variância (Tabela 6) para o rendimento de extração, verifica-se que o $F_{calculado}$ é maior do que o F_{tab} e a porcentagem de variação explicada pelo modelo é boa ($R^2=95,84$). Para o índice de retenção, o $F_{calculado}$ é maior que o F_{tab} e a porcentagem de variação explicada pelo modelo é elevada ($R^2=88,38$), o que demonstra que os dados experimentais, para as duas variáveis repostas, ajustam-se bem ao modelo.

Para a porcentagem de extração de fenólicos totais (%Tft), os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto (Tabela 6), apresentando $F_{calculado}$ maior que o F_{tab} . Além do mais, os dados apresentaram um coeficiente de ajuste igual a 87,42%.

Tabela 6 - ANOVA para as variáveis respostas %Tss, IR e %Tft.

Fonte de variação	SQ	g.l.	QM	$F_{calculado}$	P
Tss(%)					
Regressão	420,7260	9	46,7473	17,947	$P<0,05$
Resíduos	18,2331	7	2,6047		
Total	538,9592	16			
IR					
Regressão	0,090417	9	0,010046	5,916	$P<0,05$
Resíduos	0,011886	7	0,001698		
Total	0,102304	16			
%Tft					
Regressão	4453,643	9	494,8492	5,405	$P<0,05$
Resíduos	640,830	7	91,54708		
Total	5094,472	16			

$F_{Tabelado}$ ($F_{9;7;0,05}$) igual a 3,68.

Os modelos com as variáveis codificadas, concentração de hexano (x_1), concentração de isopropanol (x_2) e temperatura (x_3), para as variáveis respostas, rendimento de extração e índice de retenção, são dados pelas Equações 9, 10 e 11:

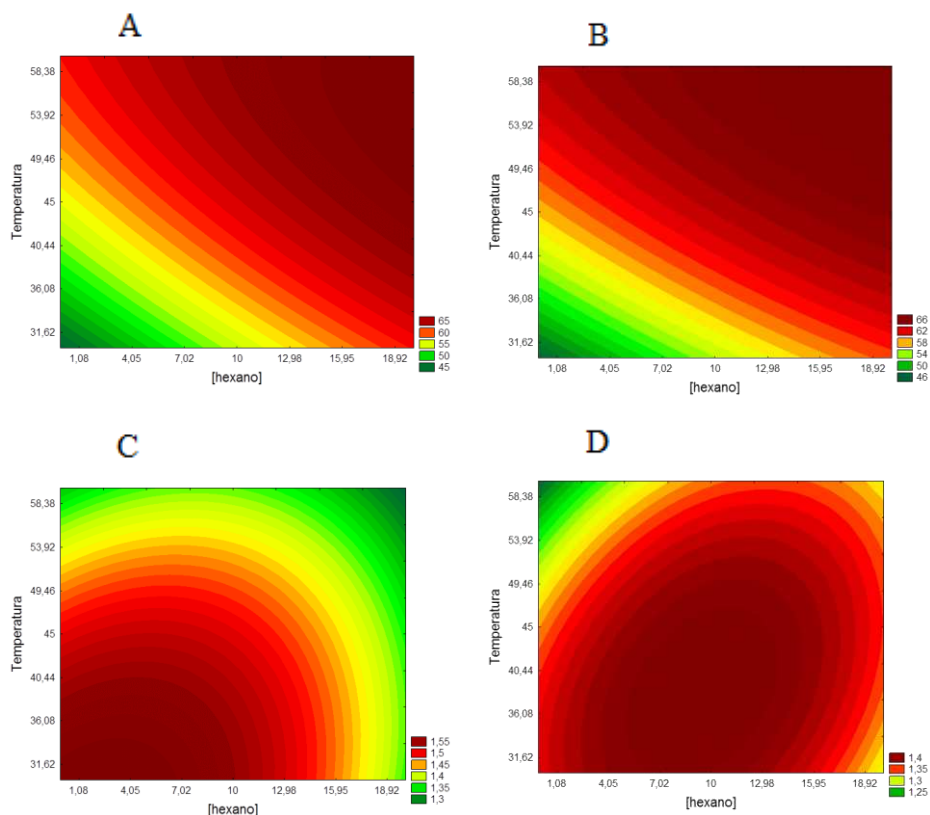
$$\begin{aligned} \text{Tss}(\%) = & 62,83 + 3,805X_1 - 0,468X_1^2 + 0,359X_2 + 0,299X_2^2 \\ & + 3,782X_3 - 0,988X_3^2 + 0,666X_1X_2 - 0,843X_1X_3 - 0,003X_2X_3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{IR} = & 1,503 + -0,043X_1 - 0,027X_1^2 + 0,014X_2 - 0,023X_2^2 \\ & - 0,054X_3 - 0,015X_3^2 - 0,029X_1X_2 + 0,014X_1X_3 - 0,019X_2X_3 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Tft}(\%) = & 115,59 - 13,736X_1 - 5,349X_1^2 - 2,035X_2 - 5,685X_2^2 \\ & + 1,828X_3 - 8,931X_3^2 + 1,279X_1X_2 + 9,005X_1X_3 - 2,398X_2X_3 \end{aligned} \quad (11)$$

Visto que os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos, podemos, com base nas equações acima, gerar curvas de contornos. A Figura 1 apresenta as porcentagens de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola. Ao analisar as Figuras de 1a até 1d, observa-se a influência da temperatura e da % de hexano na porcentagem de transferência de sólidos solúveis para o extrato das sementes de graviola (FIGURAS 1a e 1b) e no índice de retenção da solução nas fibras da semente de graviola (FIGURAS 1c e 1d).

Figura 1 - Curvas de contorno para %Tss e índice de retenção das sementes de graviola.



Legenda: A. variável dependente %Tss e variáveis independentes temperatura versus % de hexano são a % de isopropanol fixada no ponto central (10 %); B. curva de contorno para variável dependente %Tss e variáveis independentes Temperatura versus % de hexano, considerando 0% de isopropanol; C. curva de contorno para variável dependente IR e variáveis independentes temperatura versus % de hexano, sendo a % de isopropanol fixada no ponto central (10 %); D. curva de contorno para variável dependente IR e variáveis independentes temperatura versus % de hexano, considerando 0 % de isopropanol.

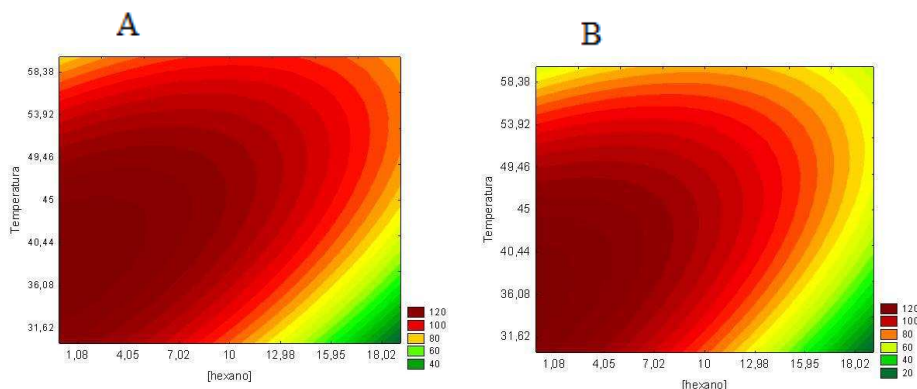
Na Figura 1a, pode ser observado que o rendimento de extração é influenciado pela temperatura e pela porcentagem de substituição de etanol por hexano, o aumento dos valores dessas variáveis independentes aumenta o rendimento de extração. Nesta figura, a concentração de isopropanol é mantida

no ponto central (10 % de substituição). A Figura 1b mostra a concentração de isopropanol mantida, no ponto axial mínimo (-1,6818), que corresponde a 0 % deste solvente.

Na Figura 1c, gerada utilizando 10 % de isopropanol (ponto central), observa-se que o aumento da temperatura e da concentração de hexano diminuiu o índice de retenção. A Figura 1d mostra que o aumento da concentração de hexano em menores temperaturas proporciona um aumento no índice de retenção e, posteriormente, uma diminuição. Esse fato pode ser explicado pela substituição de parte do etanol por hexano e faz com que aumente o rendimento de extração; ao aumentar a extração dos sólidos solúveis presentes na matriz ocorre o aumento da viscosidade da solução, tendo o efeito de aumentar a quantidade de solução aderida em baixas temperaturas. Outro efeito possível é de que a o aumento do rendimento de extração de sólidos solúveis libera mais espaços vazios para a incorporação do solvente (principalmente o etanol) à matriz. Zhang, Rhee e Koseoglu (2002) observaram que o IR tende a aumentar levemente quando os teores de óleo residual na fase refinado diminuem, isso ocorre porque existe o aumento da viscosidade da solução e a liberação de espaços para a ocupação do solvente.

As curvas de contornos, geradas para variável resposta porcentagem de extração de compostos fenólicos das sementes de graviola, podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2 - Curvas de contorno para %Tft das sementes de graviola.



Legenda: A. curva de contorno para variáveis independentes temperatura versus % de hexano, sendo a % de isopropanol fixado no ponto central (10 %); B. curva de contorno para variáveis independentes temperatura versus % de hexano, considerando 0 % de isopropanol

Na Figura 2a, construída fixando a concentração de isopropanol em 10%, verifica-se que menores concentrações de hexano favorecem a extração de fenólicos totais. Nas temperaturas mais baixas estudadas, existiu uma menor transferência de fenólicos totais, a elevação da temperatura até certo ponto favoreceu a extração (até aproximadamente 45 °C) e elevações maiores de temperaturas provocaram diminuições nas %Tft. O aumento da temperatura eleva a solubilidade dos compostos fenólicos no solvente e diminui a viscosidade da solução, aumentando a extração desses compostos, no entanto o aumento excessivo da temperatura provoca a degradação térmica dos polifenóis principalmente, os menos resistentes ao aquecimento (AJILA et al., 2011; SILVA; ROGEZ; LARONDELLE, 2007; SPIGNO; TRARNELLI; FAVERI, 2007; VOLF et al., 2014). Pela Figura 2a, também, pode-se observar o efeito positivo da interação entre as variáveis independentes concentração de hexano e temperatura, baixos níveis das variáveis temperatura e hexano proporcionaram o aumento da %Tft. Valores mais elevados da %Tft foram encontrados utilizando

baixas concentrações de hexano (próximos de 0% de hexano) e temperaturas em torno de 40,44°C.

Na Figura 2b (concentração de isopropanol fixada em 0 %), fica evidente que, em menores concentrações de hexano, podemos obter maiores rendimentos de extrações de fenólicos em menores temperaturas.

Os valores médios das variáveis respostas do delineamento composto central rotacional (DCCR), para as sementes de marolo, estão na Tabela 7. Tratamentos utilizando etanol puro nas temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C, também, foram adicionados na Tabela 7 (Tratamento 18, 19 e 20). Os efeitos para as variáveis respostas da extração das sementes de marolo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 7 - Delineamento Composto Central Rotacional da extração de compostos das sementes de marolo.

Ensaio	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₃ ^c	%Tss	IR	%Tagl	%Tft	DPPH
1	+1	+1	+1	76,01	1,56	54,43	69,80	86,13
2	+1	+1	-1	69,16	1,65	38,39	71,01	91,90
3	+1	-1	-1	69,02	1,78	41,63	71,44	91,32
4	+1	-1	+1	79,93	1,66	55,54	69,24	89,65
5	-1	-1	-1	65,02	2,02	49,55	86,30	92,70
6	-1	-1	+1	68,07	1,78	68,48	85,23	90,28
7	-1	+1	-1	65,25	1,75	45,36	85,08	92,28
8	-1	+1	+1	71,26	1,73	59,09	82,36	89,84
9	0	0	+1,6818	75,21	1,67	68,31	73,99	88,96
10	0	0	-1,6818	61,52	1,77	24,72	86,20	92,15
11	0	1,6818	0	68,67	1,70	35,29	82,26	88,52
12	0	-1,6818	0	65,01	1,80	42,35	83,55	91,29
13	1,6818	0	0	86,63	1,54	23,76	71,76	70,84
14	-1,6818	0	0	76,99	1,82	48,06	100,07	91,25
15	0	0	0	74,37	1,68	31,95	87,26	89,41
16	0	0	0	76,21	1,66	32,53	87,38	88,26
17	0	0	0	76,31	1,65	32,43	88,25	89,26
18	-1,6818	-1,6818	-1,1212	56,28	1,81	46,36	84,92	89,54
19	-1,6818	-1,6818	0	71,25	1,78	61,48	99,25	91,12
20	-1,6818	-1,6818	1,1212	75,80	1,69	71,25	83,23	88,61

^aX₁= fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^bX₂= fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

^cX₃ = temperatura (°C)

Para a variável resposta porcentagem de extração sólidos solúveis (%Tss) das sementes de marolo, foram significativos os efeitos linear e quadrático para concentração de hexano, o efeito quadrático para concentração de isopropanol e os efeitos linear e quadrático para a temperatura (Tabela 8). O efeito linear da concentração de hexano foi positivo indicando que, ao aumentar

a concentração deste solvente, aumenta-se a extração de sólidos solúveis, o efeito quadrático positivo indica que existe uma região de mínimos valores de extração de sólidos solúveis relacionados à adição de hexano. O efeito quadrático negativo, para a concentração de isopropanol, mostra que, ao adicionar este solvente, ocorre o favorecimento do processo de extração até uma dada concentração e elevações posteriores desta concentração provocariam uma diminuição da extração de sólidos solúveis. A temperatura apresentou efeito linear positivo, com isso, o aumento da temperatura favorece a extração de sólidos solúveis, já o efeito quadrático significativo negativo da temperatura indica que existe um ponto de máximo correlacionado a esta variável independente. Rodrigues e Oliveira (2010), também, obtiveram efeito quadrático significativo e negativo para a variável independente temperatura nas extrações de farelo de arroz. Ao extrair sólidos solúveis presentes na soja, utilizando soluções alcoólicas, Rodrigues, Aracava e Abreu (2010) encontraram efeitos quadráticos significativos para a temperatura e concentração de água na solução, sendo o primeiro negativo e o segundo positivo, no mesmo estudo os efeitos lineares das variáveis independentes, também, foram significativos.

Tabela 8 - Efeitos das variáveis respostas para extrações das sementes de marolo.

Efeito	Tss(%)	IR	%Tagl	%Tft	DPPH
Média	75,736	1,661	31,6193	87,9619	88,75194
X_1	5,966	-0,163	-10,7431	-15,3903	-5,92032
X_2	0,848ns	-0,108	-4,3656ns	-0,8973ns	-1,24011ns
X_3	7,298	-0,095	19,9078	-4,0598ns	-2,58773ns
X_1^2	3,628	0,023 ns	7,2793ns	-3,4924ns	-4,07349ns
X_2^2	-6,957	0,0715	9,3380ns	-5,6217ns	2,19104ns
X_3^2	-5,878	0,051ns	14,7769	-7,6045	2,65242ns
X_1X_2	-1,804ns	0,026ns	2,3091ns	1,0572ns	-0,51997ns
X_1X_3	2,176ns	0,014ns	-0,6771ns	0,0966ns	-0,64392ns
X_2X_3	-0,277ns	0,063ns	-0,7680ns	-0,1673ns	-1,03038ns

* ns - Não significativo a 5 % de probabilidade pelo teste -t.

^a X_1 = fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^b X_2 = fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

^c X_3 = temperatura (°C)

A Tabela 7 mostra que a maior %Tss foi observada no tratamento 13 (86,63 %). Neste tratamento houve a substituição do etanol por 30 % de cossolventes (20 % de hexano e 10 % de isopropanol) e temperatura de 45 °C. Já a menor %Tss foi de 61,52 % (tratamento 10) obtida na menor temperatura de extração (30°C) e substituição de 20 % do etanol 20 %, sendo 10 % de hexano e 10% de isopropanol. As extrações utilizando etanol sem a adição de cossolvente apresentaram porcentagens de transferências de sólidos solúveis que variam de 56,28 % de extração de sólidos solúveis a 35 °C (Tratamento 18) até 75,80 % de extração de sólidos solúveis a 55 °C (Tratamento 20), mostrando que a temperatura e a adição de hexano influenciaram os rendimentos de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo.

Para o índice de retenção, foram significativos os efeitos lineares da concentração de hexano, concentração de isopropanol e temperatura, esses

efeitos foram negativos indicando que ao aumentar os seus valores proporcionam diminuição do índice de retenção. O índice de retenção é influenciado pelas três variáveis independentes (Tabela 8). O efeito quadrático da adição de isopropanol foi significativo e negativo mostrando que existe um ponto de máximo correlacionado a esta variável.

O menor valor para o índice de retenção foi de 1,54 g de solução/g da fibra de marolo obtido no tratamento 13 (45 °C, 10 % de isopropanol e 20 % de hexano) e o maior foi de 2,03 g de solução aderida/g de inerte obtido no tratamento 5 (36,08 °C, 4,05 % de isopropanol e 4,05 % de hexano). O Tratamento 20 apresentou índice de retenção igual a 1,69 g de solução aderida/g de inerte, este tratamento foi realizado a 55 °C e solvente etanol sem a adição de cossolvente, valor superior ao encontrado no Tratamento 13, sendo assim, a utilização de hexano proporcionou a diminuição da variável resposta índice de retenção (Tabela 7).

Para as porcentagens de extração de ácidos graxos livres, foram significativos a 5% de probabilidade o efeito linear da concentração de hexano (negativo) e os efeitos linear (positivo) e quadrático (positivo) para variável temperatura (Tabela 8). De modo geral, ao aumentar a porcentagem de hexano no solvente, obtém-se uma menor extração de ácidos graxos livres. O efeito linear positivo e o efeito quadrático positivo mostram que existe uma região de mínimos valores da variável resposta correlacionada ao efeito da temperatura. Rodrigues et al. (2011), estudando a extração de óleo de soja, utilizando como solvente solução etanoica, também, obtiveram efeito quadrático da temperatura, significativo e positivo, para porcentagem de transferência de ácidos graxos livres para o extrato.

As extrações de ácidos graxos livres de marolo foram influenciadas pela adição de cossolvente hexano e pela temperatura, as maiores %Tagl foram 68,48 % (Tratamento 6- 4,05 % de hexano, 4,05 % de isopropanol e 53,92 %) e

68,31 % (Tratamento 9 – 10 % de hexano, 10 % de isopropanol e 60 °C). O menor valor obtido para a variável resposta porcentagem de extração de ácidos graxos livres foi 23,75 % (Tratamento 13 – 20 % de hexano, 10 % de isopropanol e 45 °C), pode-se notar que este valor é bastante inferior aos 71,25 % de extração obtida no Tratamento 19 (100 % de etanol e 45 °C). Elevadas concentrações de ácidos graxos presentes nos óleos servem como um bom indicador da degradação do óleo causada por hidrólise.

A porcentagem de transferência de extração de fenólicos totais (%Tft) apresentou o efeito linear da concentração de hexano significativo e negativo, mostrando que a adição de hexano diminui a extração de fenólicos totais (Tabela 8). A mesma variável resposta, também, apresentou o efeito quadrático da temperatura, significativo e negativo, esse valor negativo indica que existe uma temperatura que corresponde à máxima extração de fenólicos, valores mais baixos e mais elevados da temperatura diminuíram o rendimento de extração de compostos fenólicos.

O tratamento 14 (0 % de hexano, 10 % de isopropanol e 45 °C) apresentou o maior rendimento de extração de compostos fenólicos totais (100,07 % de extração de fenólicos) dentre os tratamentos do delineamento composto central rotacional-DCCR (Tabela 7). Ao comparar com o tratamento 19 (100% de etanol e 45°C), nota-se que, praticamente, não existiu diferença entre os dois. O menor valor obtido para a variável resposta %Tft foi de 69,80 % no tratamento 1 (15,95 % de hexano, 15,95 % de isopropanol e 53,92 °C). Pelos resultados presentes na Tabela 7 pode-se observar que a adição de hexano diminuiu a porcentagem de transferência dos compostos fenólicos totais presentes nas sementes para o extrato.

Para a variável resposta capacidade antioxidante apenas o efeito linear da concentração de hexano foi significativo e negativo (Tabela 8). Ao analisar em conjunto a extração de fenólicos e a atividade antioxidante em ambos os

casos, a variável independente concentração de hexano apresentou efeito significativo de valor negativo, portanto, ao aumentar a concentração de hexano, ocorre a diminuição da extração dos fenólicos e de outros compostos com capacidade antioxidante.

A capacidade antioxidante apresentou valores entre 92,70 % (Tratamento 5- 4,05 % de hexano, 4,05 % de isopropanol e 36,08 °C) e 70,84 % (Tratamento 13- 20 % de hexano, 10 % de isopropanol e 45 °C) (Tabela 7).

Os dados experimentais da variável resposta %Tss ajustaram bem ao modelo (Tabela 9), pois apresentou $F_{\text{calculado}}$ maior que o F_{tab} e coeficiente de ajuste de regressão de 96,4 %. O índice de retenção apresentou coeficiente de ajuste e $F_{\text{calculado}}$ iguais a 92,44 % e 9,51, respectivamente, com isso os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo.

A extração de fenólicos apresentou coeficiente de ajuste igual a 90,3 % e $F_{\text{calculado}}$ de 7,22, valores esses que indicam que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo matemático proposto (Tabela 9). O rendimento de extração de ácidos graxos livres apresentou razoável ajuste com $F_{\text{calculado}}$ (4,02) e coeficiente de ajuste igual a 83,7 %.

Tabela 9 - ANOVA para as variáveis respostas % Tss, IR e %Tft.

Fonte de variação	SQ	g.l.	QM	Fcalculado	P
Tss(%)					
Regressão	643,369	9	71,48547	21,206	P<0,05
Resíduos	23,597	7	3,370998		
Total	666,966	16			
IR					
Regressão	0,188	9	0,0209	9,51	P<0,05
Resíduos	0,015	7	0,0022		
Total	0,204	16			
% Tagl					
Regressão	2527,100	9	280,788	4,02	P<0,05
Resíduos	488,911	7	69,844		
Total	3016,011	16			
%Tft					
	1068,93	9	118,7701	7,22	P<0,05
	115,200	7	16,45726		
	1184,131	16			

F Tabelado ($F_{9;7;0,05}$) igual a 3,68.

Os modelos para as variáveis, porcentagem de extração de sólidos solúveis (%Tss), índice de retenção (IR), porcentagem de extração de ácidos graxos livres (%Tagl) e porcentagem de extração de fenólicos totais (%Tft), representados pelas equações 12, 13, 14 e 15, sendo as variáveis independentes, concentração de hexano (X_1), concentração de isopropanol (X_2) e temperatura (X_3), são:

$$\begin{aligned} \text{Tss}(\%) = & 75,736 + 2,983X_1 + 1,813X_1^2 + 0,424X_2 - 3,478X_2^2 \\ & + 3,649X_3 - 2,938X_3^2 - 0,902X_1X_2 + 1,088X_1X_3 - 0,138X_2X_3 \end{aligned} \quad (12)$$

$$IR = 1,661 - 0,081X_1 + 0,011X_1^2 - 0,054X_2 + 0,036X_2^2 - 0,047X_3 + 0,026X_3^2 + 0,013X_1X_2 + 0,007X_1X_3 + 0,031X_2X_3 \quad (13)$$

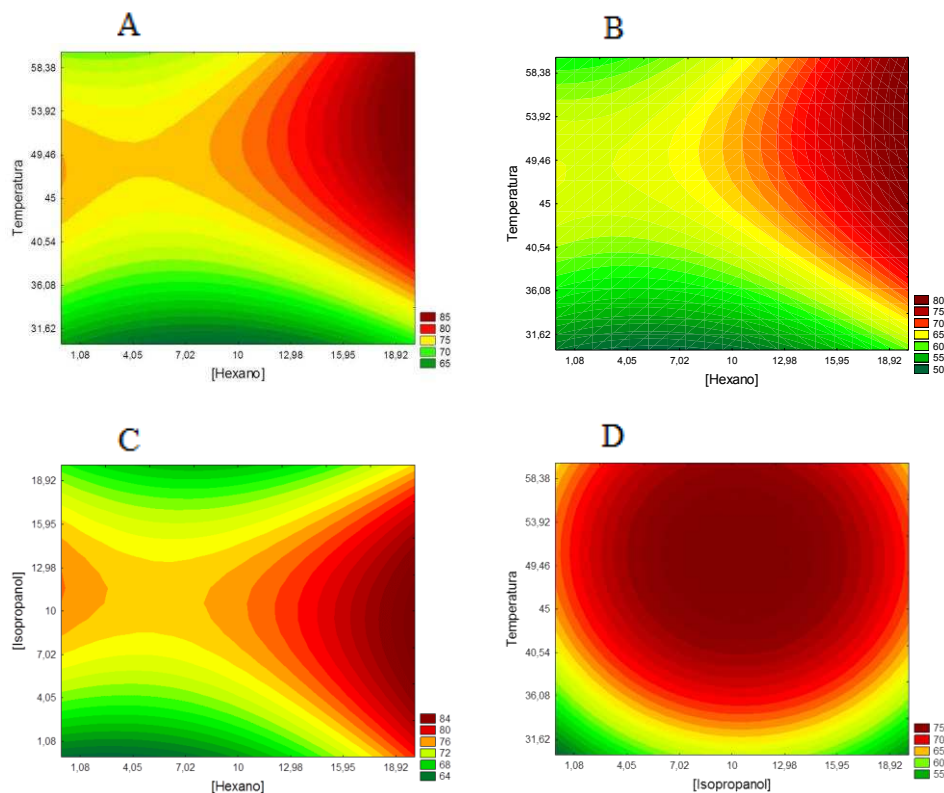
$$\%Tagl = 31,619 - 5,372X_1 + 3,639X_1^2 - 2,183X_2 + 4,669X_2^2 + 9,954X_3 + 7,388X_3^2 + 1,155X_1X_2 - 0,338X_1X_3 - 0,384X_2X_3 \quad (14)$$

$$Tft(\%) = 87,962 - 7,695X_1 - 1,746X_1^2 - 0,449X_2 - 2,811X_2^2 - 2,029X_3 - 3,802X_3^2 + 0,528X_1X_2 + 0,048X_1X_3 - 0,084X_2X_3 \quad (15)$$

Baseadas nessas equações, foram geradas curvas de contornos para cada uma das variáveis respostas que ajustaram-se ao modelo, Figuras 3 a 7.

A Figura 3 apresenta os resultados de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo.

Figura 3 - Curvas de contorno para %Tss das sementes de marolo



Legenda: A. curva de contorno para variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, sendo a % de isopropanol fixada no ponto central (10%); B. curva de contorno para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando 0% de isopropanol; C. curva de contorno para as variáveis independentes % de isopropanol versus % de hexano, sendo a temperatura fixada no ponto central (45°C); D. curva de contorno para variáveis independentes % de isopropanol versus Temperatura, considerando a concentração de hexano no ponto central (10% de hexano).

Na Figura 3a, observa-se o efeito da temperatura e porcentagem de hexano no rendimento de extração de sólidos solúveis, sendo a curva gerada mantendo a concentração de isopropanol no ponto central (10%). Observa-se que os aumentos da porcentagem de hexano e da temperatura favorecem a extração de sólidos solúveis (%Tss). Nesta mesma figura, a extração de sólidos solúveis atingiu valores de até 85%, utilizando temperaturas próximas a 60 °C e

adição de 20 % de hexano. Para temperaturas baixas, a influência da elevação da porcentagem do hexano no rendimento foi menor, esse fato pode ser explicado em virtude da diminuição da solubilidade do óleo na solução alcoólica.

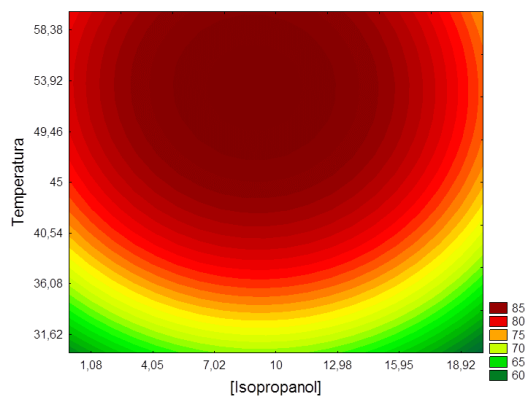
Mesmo o efeito quadrático da concentração de isopropanol sendo significativo, uma curva (FIGURA 3b), utilizando 0% de isopropanol, foi gerada, o objetivo foi confirmar a dependência da %Tss em relação às variáveis independentes, temperatura e a concentração de hexano.

Podemos observar, na Figura 3c, que, para os diversos níveis de substituição de etanol por hexano, a presença de isopropanol aumenta a %Tss até próximo ao ponto central (10% de isopropanol), maiores elevações da % de isopropanol reduzem o rendimento da extração de sólidos solúveis. A região de maior rendimento da extração de sólidos solúveis encontra-se empregando elevadas porcentagens de hexano e porcentagens de isopropanol próximas ao ponto central. Este fato pode ser explicado pela elevação da concentração de isopropanol, conseqüentemente, ocorre a diminuição da concentração de etanol, o que diminui as extrações de compostos polares presentes nas sementes de marolo.

A Figura 3d ilustra o efeito da temperatura e porcentagem de isopropanol (fixando 10% de hexano) no rendimento da extração de sólidos solúveis. Observa-se, nesta Figura, que a região de maior rendimento está localizada próximo ao ponto central da concentração de isopropanol.

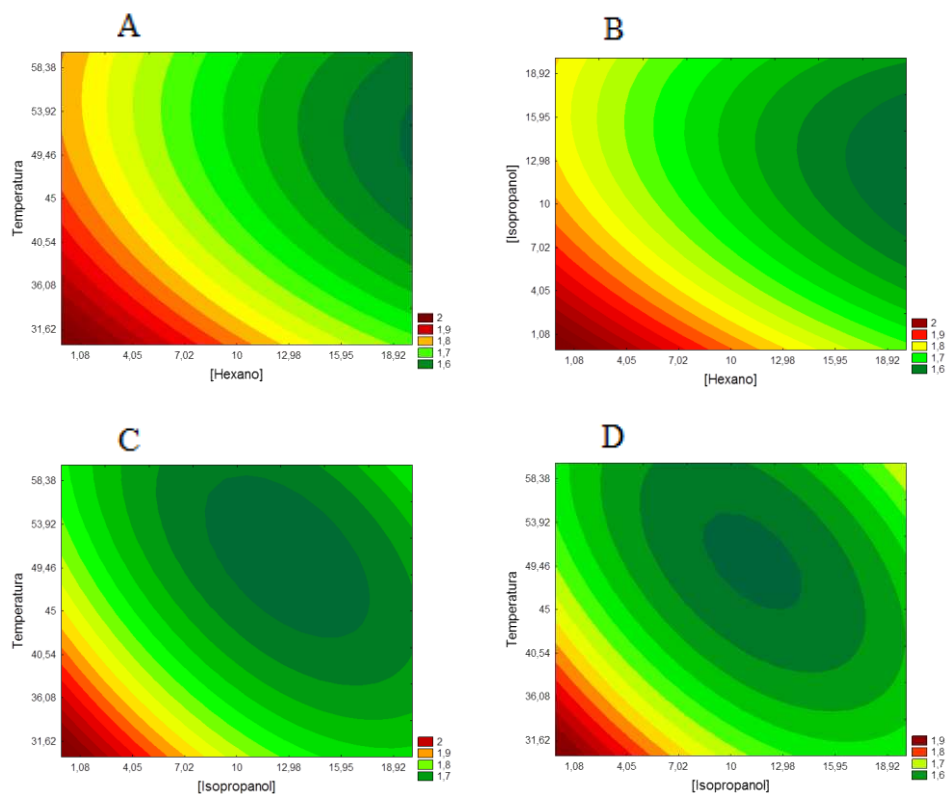
Na Figura 4, na qual a curva de contorno para a %Tss foi gerada utilizando o ponto axial máximo de substituição de etanol por hexano (1,6818 que corresponde 20 % de hexano), obtém-se rendimento máximo de 85 % de extração de sólidos solúveis em temperatura igual ou superior a 49,46 °C e 7,02 % de substituição de etanol por isopropanol, resultado este superior à extração utilizando apenas etanol como solvente (75,80 %) na temperatura de 55 °C e diluição de 1:5.

Figura 4 - Curva de contorno para variáveis independentes porcentagem de isopropanol versus Temperatura, considerando a concentração de hexano no axial máximo (20 % de hexano).



A Figura 5 mostra a influência da temperatura e do uso dos cossolvente hexano e isopropanol no índice de retenção para as extrações das sementes do marolo. Os índices de retenções, neste caso, são fortemente influenciados pela temperatura e tipo de cossolvente.

Figura 5 - Curvas de contorno para IR das sementes de marolo.



Legenda: A. curva de contorno para variáveis independentes % hexano versus Temperatura, sendo a % de isopropanol fixada no ponto central; B. curva de contorno para as variáveis independentes % hexano versus % isopropanol, considerando a temperatura fixada no ponto central; C. curva de contorno para as variáveis independentes % isopropanol versus temperatura, sendo a % hexano fixada no ponto central; D. curva de contorno para variáveis independentes % isopropanol versus Temperatura, considerando a concentração de hexano fixada no ponto axial máximo (20 % de hexano).

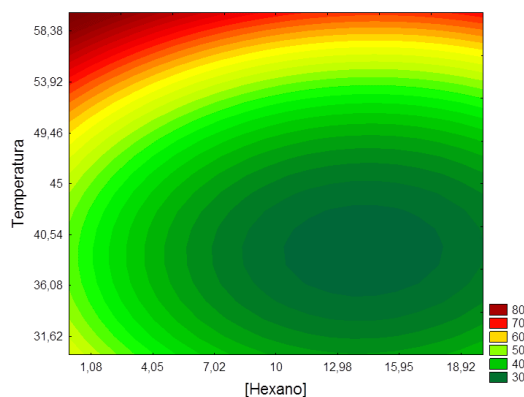
As Figuras 5a a 5c mostram que o índice de retenção diminui com o aumento da temperatura para as regiões de baixa concentração do cossolvente. Já, na região de maiores concentrações do cossolvente, com a elevação da temperatura, observa-se uma redução do valor do índice de retenção até atingir um mínimo e elevações posteriores da temperatura provocam uma elevação do

índice de retenção. Esse fato pode estar correlacionado à elevação da extração de sólidos solúveis proporcional ao aumento da viscosidade e de espaços vazios que facilitam a interação do etanol com a matriz.

A Figura 5b mostra que o índice de retenção diminui com a elevação da concentração de hexano e de isopropanol. Os menores valores para o índice de retenção (1,6 g de solução aderida/g de inerte), apresentados na Figura 5d, foram obtidos utilizando concentração de 20 % de hexano, 10% de isopropanol e 70 % de etanol sob temperatura de extração igual a 49,46 °C.

A porcentagem de extração de ácidos graxos livres (%Tagl) é apresentada na Figura 6, nela pode-se observar o efeito das variáveis independentes, concentração do hexano e temperatura na variável resposta %Tagl.

Figura 6 - Curva de contorno para %Tagl das sementes de marolo, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).



O aumento da concentração de hexano proporcionou a redução da %Tagl (FIGURA 6). A adição de hexano em substituição ao etanol reduz a polaridade da solução. Solventes polares apresentam maiores capacidades de

extrair lipídeos polares, como os ácidos graxos livres (LI et al., 2014). Bhatnagar e Krishna (2013), estudando o efeito de diferentes solventes (etanol, hexano, éter de petróleo e metanol) na extração de sementes de *niger indiana* mostraram que a extração de ácidos graxos livres aumentou com o aumento da polaridade do solvente, porque os ácidos graxos livres apresentam maiores solubilidades em solventes polares. Com relação à temperatura, o efeito linear e quadrático, significativo e positivo, indica que no aumento da temperatura observa-se uma leve diminuição do rendimento da extração de ácidos graxos livres e posterior aumento. O efeito quadrático significativo e positivo da temperatura faz com que exista um ponto mínimo de extração de ácidos graxos livres, esse ponto ocorre quando utilizamos concentrações de hexano superiores a 10 %. Para obtenção do extrato etanoico com menor quantidade de ácidos graxos livres, sugere-se operar em faixas de temperaturas intermediárias (36,08 °C a 40,54 °C) e concentrações mais elevadas de hexano (acima de 10 %), obtendo valores em torno de 30 % de extração de ácidos graxos livres (FIGURA 6).

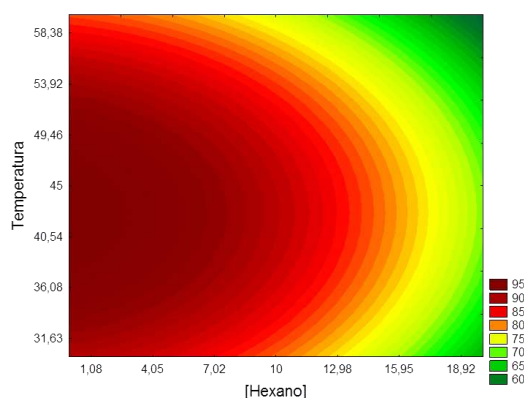
Liauw et al. (2008) mostraram que o aumento da temperatura influenciou as extrações de ácidos graxos livres, presentes nas sementes de algodão, quando o solvente utilizado foi o etanol. Ao utilizar o solvente hexano não existiram diferenças das quantidades extraídas de ácidos graxos livres nas diferentes temperaturas, mostrando que o comportamento das extrações de ácidos graxos livres depende da escolha do solvente.

Rodrigues, Aracava e Abreu (2010), extraíndo óleo de soja, encontraram as menores porcentagens de extrações de ácidos graxos livres (35 %) em temperaturas próximas a 45 °C, sendo os maiores valores (53 %) encontrados em temperatura de 60 °C.

A Figura 7, para a porcentagem de transferência de fenólicos totais, foi construída fixando a concentração de isopropanol em 10%, em que se pode

observar a influência da temperatura e da porcentagem de hexano na transferência de fenólicos presentes nas sementes de marolo para o extrato.

Figura 7 - Curva de contorno para %Tft das sementes de marolo, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).



A elevação da porcentagem de hexano influencia de forma negativa na extração dos compostos fenólicos, ou seja, reduz a sua quantidade no extrato. A temperatura apresenta efeito quadrático significativo e negativo (Tabela 9), observando, assim, que, ao aumentar a temperatura em torno do ponto central (45 °C), existiu o favorecimento da extração dos compostos fenólicos com a elevação da temperatura; já, para temperaturas superiores a esta, faixa a elevação da temperatura prejudica a extração dos compostos fenólicos. Uma possível explicação seria a degradação dos fenólicos presentes no extrato em elevadas temperaturas e os tempos de extração longos empregados (16 h).

Zuorro et al. (2015), extraindo polifenóis presentes na borra do café, verificaram que o rendimento máximo (97,8 %) foi obtido entre as temperaturas 45 °C e 50 °C, acima das quais declinou bastante acentuado.

Com o objetivo de verificar a região de operação que apresenta maiores rendimentos de extrações de fenólicos e sólidos solúveis e menores valores do índice de retenção uma função eficiência de extração das sementes de graviola e marolo foi criada (equação 16) (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010):

$$Ef = T_{ss} * T_{ft} / IR \quad (16)$$

Os valores das variáveis respostas para as sementes de graviola e marolo estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Variáveis respostas de eficiências de extrações de compostos das sementes de graviola e marolo

Ensaio	X ₁ ^a	X ₂ ^b	X ₃ ^c	Ef Graviola	Ef Marolo
1	+1	+1	+1	0,81	0,79
2	+1	+1	-1	0,51	0,69
3	+1	-1	-1	0,52	0,65
4	+1	-1	+1	0,69	0,78
5	-1	-1	-1	0,69	0,65
6	-1	-1	+1	0,72	0,76
7	-1	+1	-1	0,61	0,74
8	-1	+1	+1	0,69	0,79
9	0	0	+1,6818	0,82	0,77
10	0	0	-1,6818	0,50	0,70
11	0	1,6818	0	0,70	0,78
12	0	-1,6818	0	0,83	0,71
13	1,6818	0	0	0,65	0,94
14	-1,6818	0	0	0,80	0,99
15	0	0	0	0,79	0,90
16	0	0	0	0,85	0,94
17	0	0	0	0,77	0,95

^aX₁= fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^bX₂= fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

^cX₃ = temperatura (°C)

Os efeitos da variável resposta Ef para as sementes de graviola e marolo são apresentados na Tabela 11. A análise estatística para a eficiência de extração foi realizada a 10% de significância.

Tabela 11 - Efeitos das variáveis respostas de eficiências de extração das sementes de marolo e graviola

Efeito	Ef graviola	Ef marolo
Média	0,807	0,935
X_1	-0,063	-0,017*
X_2	-0,032*	0,042*
X_3	0,164	0,074
X_1^2	-0,081	-0,009*
X_2^2	-0,052*	-0,165
X_3^2	-0,126	-0,172
X_1X_2	0,055*	-0,017
X_1X_3	0,09	0,017
X_2X_3	0,045*	-0,022

* ns - Não significativo a 10% probabilidade pelo teste -t.

^a X_1 = fração mássica de hexano no solvente (etanol);

^b X_2 = fração mássica de isopropanol no solvente (etanol);

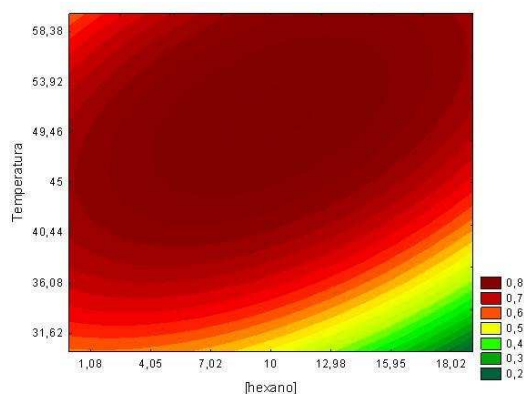
^c X_3 = temperatura (°C)

Apenas não foram significativos os efeitos relacionados à concentração de isopropanol para os processos de extrações das sementes de graviola. O efeito quadrático da temperatura e da concentração de hexano foi significativo e negativo, indicando que existe uma região de máximo para a variável resposta eficiência de extração das sementes de graviola.

A eficiência de extração de sementes de marolo apresentam como efeitos significativos os efeitos quadrático e linear da concentração de isopropanol e o efeito quadrático da temperatura. Os efeitos quadráticos foram negativos mostrando que existiu uma região de mínimo para a variável resposta correlacionada as variáveis independentes concentração de isopropanol e temperatura.

Os valores obtidos para a variável resposta eficiência de extração das sementes de graviola se ajustaram bem ao modelo ($R^2=89,18\%$ e $F_{cal} = 6,35$) e a curva de contorno foi gerada (FIGURA 8).

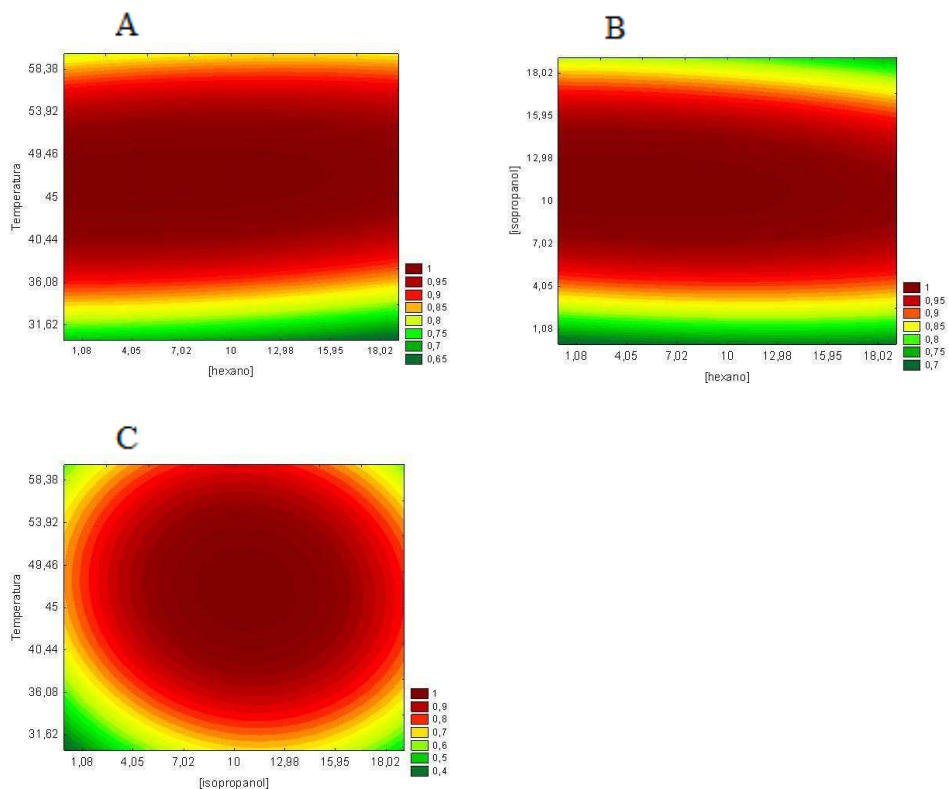
Figura 8 - Curva de contorno para Efg das sementes de graviola, para as variáveis independentes % de hexano versus Temperatura, considerando a concentração de isopropanol no ponto central (10 % de isopropanol).



Pela Figura 8, podemos observar que, utilizando 10 % de hexano e temperaturas de 45°C, foram encontrados valores máximos para a eficiência do processo de extração ($E_f = 0,8$) das sementes de graviola. O ponto 10 % de hexano, 10 % de isopropanol e 45 °C apresentou valores das variáveis respostas iguais a 115,59 % para transferência de fenólicos totais, 62,83 % para transferência de sólidos solúveis e 1,503 g de solução aderida/g de inerte.

Os dados experimentais, obtidos pela equação 16, para as sementes de marolo, apresentaram coeficiente de ajuste ao modelo igual a 87,72 % e $F_{calculado}$ igual a 6, mostrando que se ajustaram bem ao modelo. A figura 9 mostra as curvas de contornos para eficiência de extração das sementes de marolo.

Tabela 12 - Curvas de contorno para eficiência das sementes de marolo.



Legenda: A. curva de contorno para variáveis independentes [hexano] versus Temperatura, sendo a [isopropanol] fixada no ponto central; B. curva de contorno para as variáveis independentes [hexano] versus [isopropanol], considerando a temperatura no ponto central; C. curva de contorno para as variáveis independentes [isopropanol] versus temperatura, sendo a [hexano] fixada no ponto central.

Analisando as figuras acima, podemos mostrar que os maiores valores da eficiência de extração ($E_{fm} = 1$) das sementes de marolo foram obtidos utilizando 10 % de hexano, 10 % de isopropanol, 80 % de etanol e temperatura de 45 °C. Nestas condições, as variáveis respostas apresentaram resultados iguais a 87,96 % de transferência de fenólicos, 75,73 % de extração de sólidos solúveis e 1,66 g de solução aderida/g de inerte.

4 CONCLUSÕES

Os resultados do delineamento composto central rotacional para as sementes de graviola mostraram que o isopropanol não influenciou nenhuma das variáveis respostas estudadas. Com relação à porcentagem de extração de sólidos solúveis, os aumentos da concentração de hexano e da temperatura proporcionaram aumento na variável resposta. Para o índice de retenção, a concentração de hexano e a temperatura apresentaram efeitos negativos, ou seja, aumentando os valores das variáveis independentes ocorreu diminuição do índice de retenção. As extrações de fenólicos totais presentes nas sementes de graviola diminuíram com o aumento da concentração de hexano no solvente, a temperatura em torno de 45 °C apresentou maiores rendimentos de extrações.

Para semente de marolo, as variáveis respostas porcentagens de transferência de sólidos solúveis e o índice de retenção foram influenciados por todas as variáveis independentes. Para a extração dos fenólicos presentes nas sementes de marolo, as variáveis concentrações de hexano e temperatura influenciaram os resultados e o aumento de concentração de hexano diminuiu a %Tft e o aumento da temperatura até o 45 °C favoreceu a %Tft.

A fim de encontrar a condição operacional que extrai maior quantidade de sólidos solúveis e fenólicos totais e apresentam menores valores de índice de retenção, a variável resposta eficiência foi criada. Para as sementes graviola, a condição que apresentou maior eficiência foi 10 % de hexano, 10 % de isopropanol e 45 °C, com valores das variáveis respostas iguais a 115,59 % para transferência de fenólicos totais, 62,83 % para transferência de sólidos solúveis e 1,503 g de solução aderida/g de inerte. Para marolo foi 10 % de hexano, 10 % de isopropanol, 80 % de etanol e temperatura de 45 °C, apresentando resultados iguais a 87,96 % de transferência de fenólicos, 75,73 % de extração de sólidos solúveis e 1,66 g de solução aderida/g de inerte.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. Modeling the solvent-extraction of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 65, n. 1, p. 129-135, Jan. 1988.

AJILA, C. M. et al. Extraction and analysis of polyphenols: recent trends. **Critical Reviews in Biotechnology**, Boca Raton, v. 31, n. 3, p. 227-249, Sept. 2011.

AMARANTE, R. C. A. et al. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824-6829, Apr. 2014.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 3. ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1998. 1410 p.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 17. ed. Washington: AOAC, 2005. 1410 p.

BAKER, E. C.; SULLIVAN, D. A. Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl-alcohol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 7, p. 1271-1277, July 1983.

BECKER, W. Solvent extraction of soybean. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 55, n. 11, p. 754-761, Nov. 1978.

BHATNAGAR, A. S.; KRISHNA, A. G. G. Effect of extraction solvent on oil and bioactives composition of commercial Indian Niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 90, n. 8, p. 1203-1212, Aug. 2013.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911-917, Aug. 1959.

BRANDWILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology-**

Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, Londres, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 1, p. 240-248, Jan./Feb. 2003.

DAGOSTIN, J. L.; CARPINE, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, Nov. 2015.

DAMIANI, C. et al. Changes in the physicochemical and microbiological properties of frozen araca pulp during storage. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, supl. 1, p. 19-27, fev. 2013.

DANLAMI, J. M.; ARSAD, A.; ZAINI, M. A. A. Characterization and process optimization of castor oil (*Ricinus communis* L.) extracted by the soxhlet method using polar and non-polar solvents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Taiwan**, v. 47, p. 99-104, Feb. 2015.

FRANCO, D. et al. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 79, n. 1, p. 150-157, Mar. 2007.

HIANE, P. A. et al. Chemical characterization of fresh and frozen guariroba palm. **Ciencia Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 6, p. 1082-1087, jun. 2011.

JAVED, F. et al. Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 357-362, Aug. 2015.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229-242, Feb. 1983.

KUK, M. S.; HRON, R. J. Cottonseed extraction with a new solvent system: isohexane and alcohol mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 75, n. 8, p. 927-930, Aug. 1998.

LI, Y. et al. Optimization of ethanol-ultrasound-assisted destabilization of a cream recovered from enzymatic extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 91, n. 1, p. 159-168, Jan. 2014.

LIAUW, M. Y. et al. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamica. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, Islamabad, v. 3, n. 3, p. 49-54, June 2008.

LIYANA-PATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 93, n. 1, p. 47-56, Nov. 2005.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.

MADHUIJITH, T.; SHAHIDI, F. Optimization of the extraction of antioxidative constituents of six barley cultivars and their antioxidant properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 21, p. 8048-8057, Oct. 2006.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D. de; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug 2013.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol-A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 22-31, Jan. 2012.

PRADHAN, R. C. et al. Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 98, n. 4, p. 393-397, June 2010.

PRIAMO, W. L. et al. Liquid-liquid equilibrium data for fatty systems containing refined rice bran oil, oleic acid, anhydrous ethanol, and hexane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 54, n. 8, p. 2174-2181, Aug. 2009.

RITTNER, H. Extraction of vegetable-oils with ethyl-alcohol. **Oleagineux**, Paris, v. 47, n. 1, p. 39-42, Jan. 1992.

RODRIGUES, C. E. C. et al. Ethanol extraction of soybean oil: oil solubility equilibria and kinetic studies. **International Conference on Chemical and Process Engineering**, Florença, v. 24, p. 811-816, May 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, Nov. 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813-820, Apr. 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Pão, 2009. 358 p.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of cerrado fruits. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 53-60, jan./mar. 2007.

ROESLER, R. et al. Evaluation of the antioxidant properties of the Brazilian Cerrado fruit *Annona crassiflora* (Araticum). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 2, p. 102-107, Mar. 2006.

RUFINO, M. D. S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, Barking, v. 121, n. 4, p. 996-1002, Aug. 2010.

RUFINO, M. S. M, et al. **Metodologia científica**: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2007. 4 p.

SANTANA, F. C. et al. Chemical composition and antioxidant capacity of Brazilian passiflora seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 80, n. 12, p. 2647-2654, Dec. 2015.

SANTOS, G. G.; SILVA, M. R. Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomez) ice cream prepared with fat replacers and sugar substitutes. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 621-628, jul./set. 2012.

SANTOS, P. et al. Supercritical CO₂ extraction of cumbaru oil (*Dipteryx alata* Vogel) assisted by ultrasound: Global yield, kinetics and fatty acid composition. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 107, p. 75-83, Jan. 2016.

SANTOS, S. B. et al. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha curcas* L. using ethanol as a solvent. **International Journal of Chemical Engineering**, New York, p. 01-09, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijce/2015/871236/>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, Londres, v. 97, n. 2, p. 209-217, June 2007.

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

SILVA, E. M.; ROGEZ, H.; LARONDELLE, Y. Optimization of extraction of phenolics from *Inga edulis* leaves using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 381-387, July 2007.

SILVA, L. M. R. et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, Barking, v. 143, p. 398-404, Jan. 2014.

SOUZA, V. R. et al. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, Barking, v. 134, n. 1, p. 381-386, Sept. 2012a.

SOUZA, V. R. et al. Multivariate approaches for optimization of the acceptance: optimization of a Brazilian cerrado fruit jam using mixture design and parallel factor analysis. **Journal of Sensory Studies**, v. 27, n. 6, p. 417-424, Dec. 2012b.

SPIGNO, G.; TRARNELLI, L.; FAVERI, D. M. de. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 81, n. 1, p. 200-208, July 2007.

STATISTICA analysis. Data analysis software system 8.0. Tulsa: Stat-Soft, 2008.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; AHMED, B. H A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

VOLF, I. et al. Thermal stability, antioxidant activity, and photo-oxidation of natural polyphenols. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 68, n. 1, p. 121-129, Jan. 2014.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. (Ed.). **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. p. 1-4.

WISNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics of Jojoba Meal. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 64, n. 9, p. 1352-1354, Sept. 1987.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 9, n. 2, p. 147-160, June 2002.

ZUORRO, A. et al. Optimization of polyphenol recovery from espresso coffee residues using factorial design and response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 64-69, Sept. 2015.

ZUORRO, A.; MAFFEI, G.; LAVECCHIA, R. Effect of solvent type and extraction conditions on the recovery of phenolic compounds from artichoke waste. In: CONFERENCE ON PROCESS INTEGRATION, MODELLING AND OPTIMISATION FOR ENERGY SAVING AND POLLUTION REDUCTION, 17., 2014, Praga. **Proceedings...** Praga: [s.n.], 2014. p. 463-468.

**ARTIGO 4 - TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE
ÓLEO DE SEMENTES DE GRAVIOLA (*Annona muricata*)
E MAROLO (*Annona crassiflora*, MART.) UTILIZANDO
DIFERENTES SOLVENTES**

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES¹

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003), adaptado para
versão final da UFLA.**

¹ Engenheiro de Alimentos – UFLA. Mestre em Ciência dos Alimentos – UFLA.
Doutor em Ciência dos Alimentos –UFLA. Professor da Universidade Federal de
Viçosa – Campus Rio Paranaíba

RESUMO

Neste experimento, foram realizadas extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo e graviola, utilizando diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona), três diferentes relações semente-solvente (1:5, 1:7.5 e 1:10) e três temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C). Por meio dos dados do equilíbrio, pode-se notar que o hexano foi o solvente que extraiu maior quantidade de sólidos solúveis presentes nas sementes. Já o isopropanol foi o solvente com menor rendimento de extração dos sólidos solúveis presentes na semente de graviola, enquanto o etanol foi o de menor rendimento para extração destes sólidos nas sementes de marolo. Efeitos da temperatura e da escolha do solvente foram estudados nas cinéticas de extrações, utilizando o modelo de So e MacDonald, obtendo resultados coerentes ao equilíbrio sólido-líquido. Também foi mostrado que o processo de lavagem controla os processos de extrações de sólidos solúveis para as sementes dos dois frutos. As análises termodinâmicas dos dados mostraram que as ΔH e ΔS foram positivas e as ΔG foram negativas indicando que os processos são endotérmicos e espontâneos.

Palavras-chave: Sólidos solúveis. So e MacDonald. Entalpia. Entropia. Energia livre de Gibbs.

Thermodynamics and kinetics of oil extraction from soursop (*Annona muricata*) and marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) seeds using different solvents

ABSTRACT

In this essay it was performed extraction of soluble solids from the seed of marolo and soursop using different solvents (ethanol, hexane, and acetone isopropanol), three different rates seed-solvent (1:5, 1:7.5 and 1:10) and three temperatures (35 °C, 45 °C and 55 °C). Balance data showed that hexane was the best solvent since it extracted a greater amount of soluble solids present in the seeds among the others solvents. In turn, the isopropanol was the solvent that showed a lower extraction yield of soluble solids in the soursop seed, while ethanol has lower yield for extracting the soluble solids in marolo seeds. The effects of the temperature and choice of the solvent were studied in extraction kinetics using So and MacDonald Model. Data showed consistent results to the solid-liquid equilibrium, and the results also showed that the washing process is important in controlling the process of extraction of soluble solid for both seeds. Finally, the thermodynamic analysis of data showed that ΔH and ΔS were positive and ΔG , negative indicating that the processes are endothermic and spontaneous.

Keywords: Soluble solids. So and MacDonald. Enthalpy. Entropy. Gibbs free energy.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta inúmeras espécies frutíferas, e o aproveitamento consciente das polpas e sementes dos frutos garante a preservação das espécies e o desenvolvimento das regiões produtoras. Graviola (*Annona muricata* L.) e araticum ou marolo (*Annona classiflora* Mart.) são frutos que possuem sementes com elevadas concentrações de óleo e de compostos bioativos (LUIZA; JORGE, 2013; SILVA; JORGE, 2014), podendo essas frações serem extraídas para uso farmacêutico ou alimentício.

Óleos vegetais podem ser extraídos de diversas maneiras, porém as extrações mais comuns são por prensagem e a extração por solvente. Extração por solvente é uma técnica eficiente na extração de óleo vegetal, que envolve a transferência de uma fração de sólido solúvel do material a um solvente líquido. Existem três etapas principais neste processo: (1) a penetração do solvente na célula, (2) formação de miscela intracelular, e (3) difusão do material extraído ao meio externo (SCHNEIDER, 1980).

O hexano é o solvente amplamente utilizado para a extração de óleos de sementes, comercialmente o solvente é formado por uma mistura de 65 % de n-hexano e 35 % de ciclopentano e isômeros do hexano, apresentando ponto de ebulição entre 65-69 °C. O hexano apresenta alta estabilidade e elevada capacidade de dissolver o óleo, no entanto, esse solvente proporciona a obtenção de uma torta que não pode ser utilizada na alimentação humana, além de ser considerada como uma substância nociva e altamente inflamável (JOHNSON; LUSAS, 1983; LI et al., 2014; RODRIGUES; ARACAVAL; ABREU, 2010). Perdas de hexano em decorrência do vazamento, durante a extração e na recuperação, foram identificadas como uma fonte de poluente do ar, uma vez que pode reagir com outros poluentes para produzir ozônio e oxidantes fotoquímicos (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000).

Ao longo dos anos, tem - se estudado a substituição do hexano por outros solventes devido às preocupações relacionadas ao meio ambiente e à saúde pública (Oliveira et al., 2013; LI et al., 2014). Vários solventes alternativos têm sido propostos para substituir o hexano na extração de óleos vegetais, incluindo o uso de tricloroetileno, n-heptano, etanol, isopropanol e acetona, entre outros (DAGOSTIN; CARPINE; CAROZZA, 2015; GANDHI et al., 2003; LEE; FU; CHONG, 2015; LIAUW et al., 2008; SETH et al., 2007). Solventes biodegradáveis são bastante interessantes, pois apresentam baixo custo e semelhantes eficiências de extração de lipídeos neutros e compostos bioativos (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

Entre os solventes alternativos, encontram-se álcoois de cadeia curta, principalmente, o etanol e isopropanol, que têm como vantagens maior segurança ambiental e à saúde e menor probabilidade de ocorrência de problemas operacionais (RODRIGUES; ARACAIVA; ABREU, 2010; RUSSIN et al., 2010). O etanol e o isopropanol quando utilizados melhoram a qualidade da torta, porque os resíduos deixados nas tortas são menos tóxicos (KUK; HRON, 1998). Outro solvente bastante utilizado é a acetona, cujas características de solubilidade de cetonas são semelhantes às dos álcoois, sendo estes interessantes substitutos do hexano, além de possuir calor latente de vaporização inferior ao do isopropanol (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012).

Em razão de sua natureza polar, estes solventes apresentam a capacidade de solubilizar menos óleo que hexano, porque eles apresentam uma solubilidade limitada em relação a triacilgliceróis, sendo capaz de solubilizar, além do óleo, também a água e outros componentes polares presentes na matriz. A fim de aumentar a solubilidade, alguns artifícios termodinâmicos podem ser utilizados, como o aumento da pressão e/ou da temperatura ou uma adição de

cossolvente para a mistura (DAGOSTIN; CARPINE; CAROZZA, 2015; DAGOSTIN et al., 2015).

Durante a procura de um solvente alternativo ao hexano é necessário o estudo cinético e termodinâmico do processo de extração, buscando a otimização das extrações utilizando solventes alternativos. A modelagem cinética é importante por ser uma poderosa ferramenta de engenharia que é útil na concepção, simulação, otimização e controle de produtos (AMENDOLA; FAVERI; SPIGNO, 2010).

O estudo cinético de extração sólido-líquido depende de inúmeros fatores, incluindo, natureza do solvente e do soluto, temperatura, o tamanho da partícula, a estrutura interna das partículas e a concentração de solvente utilizada (SAYYAR et al., 2009).

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo cinético e termodinâmico das extrações de sólidos solúveis de marolo e da graviola, utilizando diferentes solventes (hexano, etanol, isopropanol, acetona), em três diferentes temperaturas (35°C, 45°C e 55°C). Para isto, foi utilizado um modelo amplamente difundido na literatura, sendo possível avaliar o efeito da temperatura e do solvente no processo de extração. Os coeficientes de distribuição do óleo no equilíbrio foram utilizados para o cálculo da entalpia, entropia e energia de Gibbs.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados como solventes: acetona (ponto de ebulição = 56 °C, densidade = 0,79 g cm⁻³, 99 % de pureza), etanol (ponto de ebulição = 78 °C, densidade = 0,79 g cm⁻³, 99 % pureza), isopropanol (ponto de ebulição = 82 °C, densidade = 0,79 g cm⁻³, 99 % de pureza) e hexano (ponto de ebulição = 69 °C, densidade = 0,66 g cm⁻³, 99 % de pureza) todos fabricados pela Dinâmica LTDA (Diadema, Brazil).

Os frutos de graviola (*Annona muricata*) e marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) foram adquiridos no comércio local de Lavras-MG. Eles foram lavados, sanitizados (200 mg/kg) e despolidos manualmente. As sementes foram armazenadas a -18,0 °C para evitar a degradação enzimática até o momento do processo de extração. Para extração as sementes foram secas em estufa a vácuo, durante 48 horas, em temperatura de 45 °C. As sementes secas foram moídas obtendo tamanhos de partículas que variaram entre 0,149 mm e 2 mm.

As sementes dos frutos foram caracterizadas em relação ao teor de umidade, conteúdo de extrato etéreo em base seca (b.s) e proteína (b.s) de acordo com métodos oficiais (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL, 1998).

Os valores da composição centesimal das sementes de graviola foram: 12,63±1,22 % de umidade, 29,5±1,28 % de extrato etéreo (b.s) e 14,99±1,09 % de proteínas (b.s). A composição centesimal das sementes de marolo foi: 14,78±1,02 % de umidade, 31,1±1,21 % de extrato etéreo (b.s) e 18,87±1,52 % de proteínas (b.s). Os elevados valores de lipídeos destas sementes, além da presença de compostos bioativos, demonstram o seu potencial como fonte na obtenção de óleos que poderão ser utilizados nas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos, agregando valor à semente que é descartada no processamento destes frutos.

2.1 Processo de extração

As extrações foram realizadas com 6 gramas de amostra de sementes e quantidades de solventes de acordo com o tratamento. As massas das amostras e dos solventes após pesagem (0,0001g) foram mantidas à temperatura de extração. Após atingir a temperatura de extração foram adicionados em erlenmeyers de vidro de 125 mL, os frascos foram tampados com rolhas para evitar a perda do solvente. Os erlenmeyers foram incubados (Marconi MA830/A) à temperatura constante sob agitação de 150 rpm. Para o estudo termodinâmico, as extrações foram realizadas por 16 h, em três temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C), três relações sólido-solvente (1:5, 1:7,5 e 1:10) e quatro solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona). O tempo de equilíbrio (16 h) foi determinado em experimentos preliminares e as extrações para o estudo termodinâmico foram realizadas em triplicata. No estudo da cinética de extração, foi empregada apenas a relação de sólido-solvente de 1:5, sendo realizada nas três temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C), para os quatro solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona) e nos tempos de extração de 10, 20, 30, 60 e 120 e 960 minutos. Estes experimentos foram realizados em duplicata.

Atingido o tempo de extração, uma amostra da fase extrato foi retirada utilizando microseringa conectada ao septo (tomando-se cuidado para não modificar a temperatura do sistema). A concentração total de solvente foi determinada por meio de evaporação até massa constante a 60°C em estufa a vácuo (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil). Após a retirada da fase extrato foi realizada a centrifugação (Fanem, modelo 206) a 5000 rpm durante 1 minuto.

Por esse procedimento, pode - se determinar a fração mássica do solvente no extrato (w_{2FE}) e a concentração de sólidos solúveis no extrato (w_{1FE}). A concentração de inerte presente na fase extrato (w_{3FE}) foi considerada igual a

zero. Uma amostra da fase refinado foi seca nas mesmas condições da fase extrato, determinando-se a fração mássica do solvente na fase refinado (w_{2FR}).

Com as grandezas determinadas experimentalmente (w_{1FE} ; w_{2FE} ; w_{2FR}) e as variáveis conhecidas; a massa da mistura e as frações mássicas dos componentes na mistura; M_{sistema} , $w_{1\text{sistema}}$, $w_{2\text{sistema}}$, $w_{3\text{sistema}}$, e considerando a fase extrato isenta de fibras ($w_{3FE}=0$), determinaram -se as demais variáveis (M_{FE} , M_{FR} e w_{1FR} e w_{3FR}) pelo balanço de massa (equações 1-4).

O balanço de massa global:

$$M_{\text{mistura}} = M_{\text{semente}} + M_{\text{solvente}} = M_{FE} + M_{FR} \quad (1)$$

O balanço de massa para os componentes analisados:

$$w_{\text{imistura}} M_{\text{mistura}} = w_{iFE} M_{FE} + w_{iFR} M_{FR} \quad (2)$$

O balanço de massa para o solvente:

$$w_{2\text{mistura}} M_{\text{mistura}} = w_{2FE} M_{FE} + w_{2FR} M_{FR} \quad (3)$$

O balanço de massa para o inerte:

$$w_{3\text{mistura}} M_{\text{mistura}} = w_{3FE} M_{FE} + w_{3FR} M_{FR} \quad (4)$$

Em que:

M_{mistura} , M_{FR} , M_{FE} : massa da mistura (sementes + solventes), fase refinado, fase extrato, respectivamente;

$w_{i,\text{mistura}}$, $w_{i,FR}$, $w_{i,FE}$: fração mássica do componente i na mistura, fase refinado e fase extrato, respectivamente.

i,2,3: i representa os componentes de interesse analisados (sólidos solúveis, fenólicos e acidez livre), 2 é o solvente e 3 o inerte.

O rendimento da extração em porcentagem foi calculado pela equação (5).

$$Y_1(\%) = 100 \left(\frac{w_{1FE} M_{FE}}{M_{semente} w_{1semente}} \right) \quad (5)$$

Em que as variáveis Y_1 e w_{1FE} são calculadas pela equação (3); Y_1 é o rendimento de extração de sólidos solúveis (1) (g de sólidos solúveis extraído/ g de sólidos solúveis totais nas sementes) e $w_{1semente}$ é a fração mássica de sólidos solúveis das sementes (fração inicial), determinado por extração em Soxhlet, utilizando éter de petróleo como solvente, e M_{FE} é a massa da fase extrato, determinada por balanço de massa e $M_{semente}$ refere-se à massa de semente do processo de extração.

Para o estudo cinético, o rendimento de extração de sólidos solúveis foi calculado, utilizando a equação (6), em que o resultado foi expresso em g de sólidos solúveis/100g de sementes.

$$Y_1(g/100g) = 100 \left(\frac{w_{1FE} M_{FE}}{M_{semente}} \right) \quad (6)$$

2.2 Modelo cinético

O estudo cinético foi realizado apenas na relação sólido-solvente de 1:5 para todos os solventes e temperaturas estudadas, o modelo a ser utilizado considera a resistência à transferência de massa externa desprezível.

O modelo utilizado proposto por So e Macdonald (1986) considera que a extração corresponde a dois mecanismos de extração: (1) lavagem do óleo na

superfície sólida e (2) e a retirada do óleo remanescente na matriz por difusão (equação 7).

$$Y_t = Y_e - (Y_e^w) \cdot e^{-k_w t} - (Y_e^{d1}) \cdot e^{-k_{d1} t} \quad (7)$$

Em que Y_t é o rendimento de extração de óleo (g de óleo/100g de sólidos) em certo tempo t , Y_e é o rendimento de extração de óleo no equilíbrio (16 horas de extração) valor este obtido experimentalmente, Y_e^w e Y_e^{d1} são os rendimentos hipotéticos de equilíbrio para lavagem e difusão, respectivamente. Os parâmetros k_w e k_{d1} são os coeficientes de transferência de massa por diferentes mecanismos de extração. O método Quase-Newton foi utilizado para a estimação dos parâmetros cinéticos. Todos os cálculos foram realizados utilizando o software Statistica 8.0 (Statsoft, EUA).

2.3 Parâmetros termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos dos processos de extrações são necessários para concluir se os processos são espontâneos ou não. Por meio deles é possível determinar em que condições de temperatura, razão semente/solvente e outros parâmetros favorecem o processo de extração. Nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, os sólidos solúveis presentes nas sementes dos frutos foram extraídas até o sistema atingir o equilíbrio (16h de extração), avaliando tipo de solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona), nível de temperatura (35 °C, 45 °C e 55 °C) e as razões sólido:solvente (1:5, 1:7,5 e 1:10), os demais parâmetros foram mantidos constantes.

Os coeficientes de distribuição dos compostos solúveis (K_e) para as sementes de cada um dos frutos calculados pela equação 8.

$$K_e = \left(\frac{w_{1FE} M_{FE}}{w_{1FR} M_{FR}} \right) = \left(\frac{m_{1FE}}{m_{1FR}} \right) \quad (8)$$

em que: k_e : constante de distribuição dos sólidos solúveis;

$m_{1,FE}$: massa de óleo na fase extrato;

$m_{1,FR}$: massa de óleo na fase refinado.

Os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG) para o processo de extração foram calculados utilizando a equação de van't Hoff, equações 9 e 10:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (10)$$

em que: ΔH : variação da entalpia do processo de extração (kJ/kmol);

R: constante universal dos gases (8,3145 kJ/(kmol K));

ΔS : variação da entropia do processo de extração (kJ/(kmol K));

ΔG : energia livre de Gibbs do processo de extração (kJ/kmol);

T: temperatura (K).

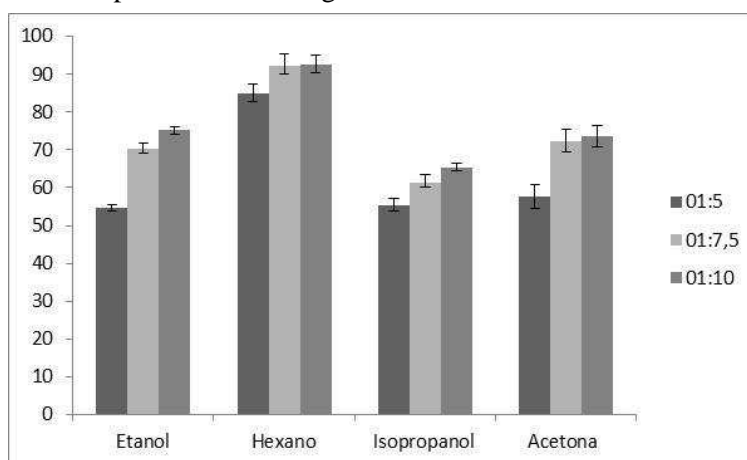
O valor de k_e foi calculado empregando a equação 8 e os valores de ΔH e ΔS foram obtidos da regressão linear dos dados experimentais empregando a equação 9, e a ΔG a equação 10.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Efeito da relação sólido-solvente (RS)

Neste trabalho, o efeito da razão mássica semente-solvente (RSL) na extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo e graviola foi medido à temperatura de 35 °C. As razões mássicas semente-solvente (RSL) utilizadas foram 1:5, 1:7,5 e 1:10 e os resultados apresentados nas Figura 1, para as sementes de graviola; e, na Figura 2, para as sementes de marolo.

Figura 1 - Efeito da relação sólido-solvente na extração de sólidos solúveis a 35 °C para sementes de graviola.



Pode-se notar, na Figura 1, que as extrações utilizando a RSL de 1:5 apresentaram os menores rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola para todos os solventes; ao aumentar a RSL de 1:5 para 1:7,5, aumentaram os rendimentos de extrações. No caso de extração com etanol na RS de 1:5, o rendimento de extração, após 16 horas de processo, foi de apenas 54,66 %, enquanto os valores de RS de 1:7,5 foram de 70,25 % e de SR de 1:10 foram de 75,11 %. Os maiores rendimentos de extração foram obtidos na extração com hexano, sendo os valores do rendimento de extração de sólidos

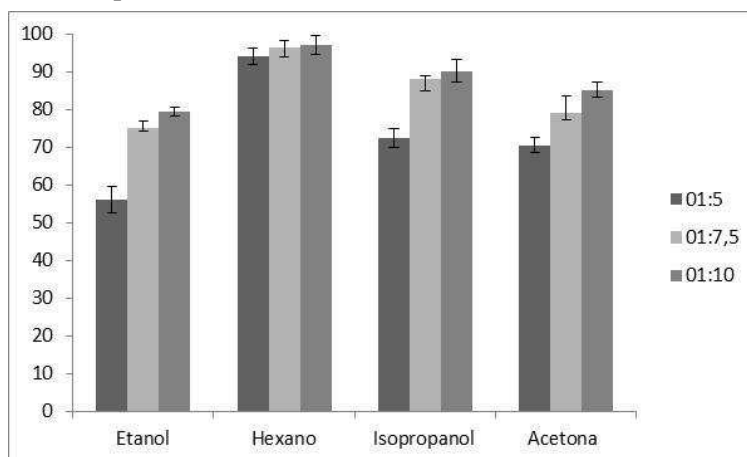
solúveis, para RSL de 1:5, iguais a 85,02 %, para RSL de 1:7,5 iguais a 92,25 % e, na RSL de 1:10, iguais a 92,66 %. As extrações utilizando solvente isopropanol apresentaram os menores rendimentos de extrações de sólidos solúveis, quando comparado aos demais solventes, com exceção da extração na RSL de 1:5 a qual foi semelhante às extrações utilizando os solventes etanol e acetona.

Saxena, Sharma e Sambhi (2011), extraindo óleo de sementes de algodão, utilizando etanol como solvente a 35 °C, extraíram apenas 57,7 % de óleo na RSL de 1:5 (m/m) aumentando o rendimento de extração para 82,31 % quando a 1:10.

A razão sólido-solvente é um dos parâmetros importantes na extração, em que uma diluição mais elevada (menores valores de RSL) proporciona aumento na transferência de massa da matriz oleaginosa para o solvente, produzindo maior extração de óleos (SETH et al., 2007). O aumento da percentagem de extração de óleo com o aumento da relação sólido-solvente pode ser explicado com base na disponibilidade da superfície do sólido em contato com o solvente menos concentrado e pela diminuição da viscosidade da solução.

O hexano foi o solvente que mais extraiu sólidos solúveis, este fato ocorreu em decorrência da maior solubilidade dos componentes presentes nos sólidos solúveis neste solvente. A influência da RSL foi muito pequena no rendimento de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola, possivelmente, a alta solubilidade do hexano faz com que todo o óleo seja extraído e, quando aumentou o valor da RSL de 1:5 para 1:7,5 o rendimento de extração aumentou em virtude da solução do extrato estar numa concentração menor e proporcionar menor retenção na matriz oleaginosa.

Figura 2 - Efeito da relação sólido-solvente na extração de sólidos solúveis a 35 °C para sementes de marolo.



As extrações das sementes de marolo apresentaram menores rendimentos de extrações utilizando a RSL de 1:5 para os solventes: etanol, isopropanol e acetona. Ao extrair os sólidos solúveis presentes nas sementes utilizando hexano, pouca diferença foi observada entre as diferentes RSL. As extrações utilizando etanol foram as únicas que apresentaram diferenças entre as três RSL estudadas, ou seja, ao aumentar RSL de 1:7,5 para 1:10, ocorreu o aumento do rendimento de extração de sólidos solúveis. Para os demais solventes (hexano, isopropanol e acetona) não existiram diferenças entre as RSL de 1:7,5 e 1:10 na temperatura de 35 °C. O etanol obteve rendimentos de extrações iguais a 56,28 %, 75,29 % e 79,49 % para as razões mássicas de 1:5, 1:7,5 e 1:10, respectivamente. Para o hexano, ao modificar a RS de 1:5 para 1:10, apresentou mudança no rendimento de extração de 94,15 % para 96,36 %. O isopropanol apresentou rendimento máximo de extração igual a 90,29 % na RS de 1:10 (90,01 % na RS de 1:7,5).

O hexano apresentou os maiores rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo dentre os solventes estudados. O

hexano é um solvente apolar sendo utilizado para a extração de lipídeos apolares e muito pouco para polares (BHATNAGAR; KRISHNA, 2013).

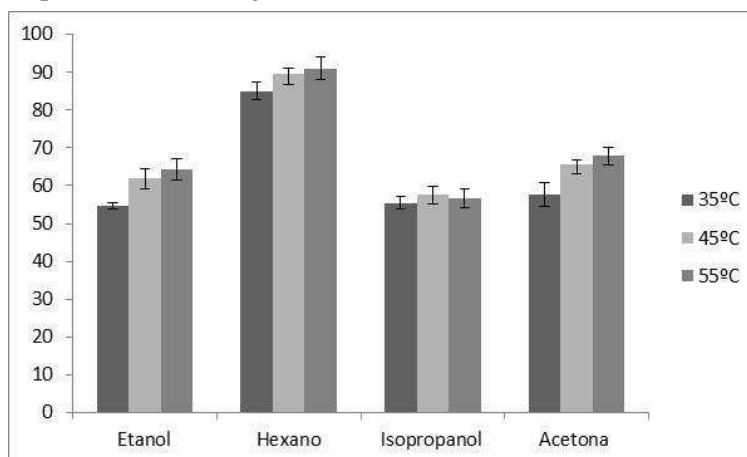
O etanol apresentou os menores rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo na temperatura de 35 °C. O baixo rendimento de extração pode ser explicado devido à baixa solubilidade dos componentes lipídicos em etanol, por ser um solvente de alta polaridade (LEE; FU; CHONG, 2015).

Oliveira, Barros e Gimenes (2013), extraindo óleo das sementes de maracujá em batelada (frascos incubados em shaker), utilizando solventes puros sob temperatura de 40 °C, agitação de 40 rpm e diluição de 1:4 (m/m), após 8 horas de extração, obtiveram rendimentos de extração iguais a 20,5 g de óleo/100 de sementes (82,66 %) para acetona, 18,2 g de óleo/100 de sementes (73,39 %) para etanol, 16,9 g de óleo/100 de sementes (68,14 %) para isopropanol e 23,6 g de óleo/100 de sementes (95,16 %) para hexano, obtendo menor rendimento de extração ao utilizar o isopropanol e maior rendimento de extração ao utilizar o hexano como solvente.

3.2 Efeito da temperatura na extração

Os efeitos da temperatura nos rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola e marolo, apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente, foram estudados mantendo-se a relação sólido-solvente de 1:5.

Figura 3 - Efeito da temperatura na extração de sólidos solúveis com RS de 1:5 para sementes de graviola.



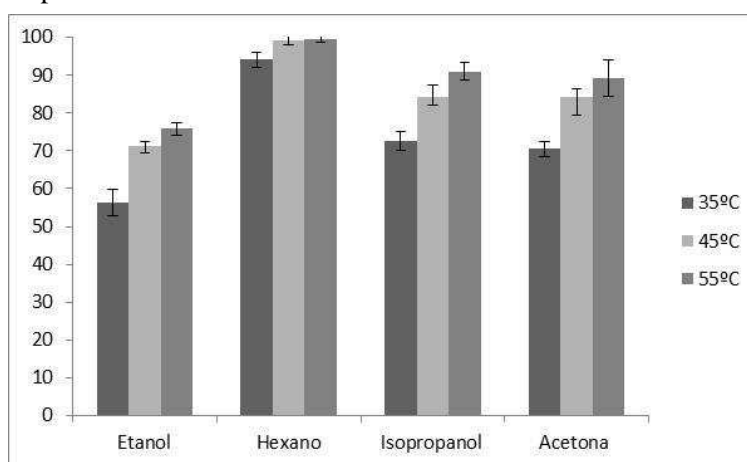
Pode-se verificar pela Figura 3 que um aumento na temperatura tem um efeito direto sobre a quantidade de sólidos solúveis extraídos das sementes de graviola. Mais uma vez, para semente de graviola, o hexano, seguido do etanol e acetona, foi o solventes que mais extraiu sólidos solúveis. Ao aumentar a temperatura de extração de 35 °C para 45 °C o rendimento de extração aumentou de 54,66 % para 61,95 % utilizando o etanol. As extrações realizadas, utilizando hexano como solvente na RSL de 1:5, apresentaram aumento de rendimento de extração ao aumentar a temperatura de 35°C (85,02%) para 45 °C (89,69 %), todas as extrações com este solvente apresentaram rendimentos de extrações superiores a 85 %. O isopropanol foi o solvente que menos extraiu sólidos solúveis das sementes de graviola, apenas na temperatura de 35°C os rendimentos de extrações foram semelhantes aos obtidos pelos solventes etanol e acetona. A acetona apresentou rendimentos de extrações semelhantes ao solvente etanol.

Hexano é um solvente apolar que apresenta elevada solubilidade em óleos vegetais, além de ser capaz de penetrar facilmente na matriz da semente durante processo de extração (NWABUEZE; OKOCHA, 2008).

Javed et al. (2015), extraíndo óleo de farelo de arroz utilizando diluição 1:5 (m/v) e temperatura igual a 50 °C, obtiveram rendimentos de extrações aproximadamente iguais a 76 % e 80 % para acetona e etanol, respectivamente.

O aumento da temperatura faz com que a solubilidade de óleo no solvente aumente e a viscosidade diminua o que facilita a transferência de massa no processo (AMARANTE et al., 2014). Outro fator importante é que o aumento da temperatura pode aumentar a energia cinética das moléculas, o que proporciona uma maior extração (JAVED et al., 2015).

Figura 4 - Efeito da temperatura na extração de sólidos solúveis com RS de 1:5 para sementes de marolo.



As extrações realizadas com etanol (FIGURA 4) apresentaram aumentos nos rendimentos de extrações ao aumentar a temperatura de 35 °C (56,28 %) para 45 °C (71,25 %) e desta para 55 °C (75,8 %). O hexano apresentou os maiores rendimentos de extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo,

atingindo valores superiores a 94 %, para hexano existiram diferenças apenas entre o tratamento a 35 °C e as demais temperaturas (45 °C e 55 °C). A acetona apresentou rendimento de extrações semelhantes ao isopropanol e menores que o hexano. O aumento da temperatura proporcionou aumento dos rendimentos de extrações, nos processos realizados com isopropanol, passando de 72,56 % a 35 °C para 90,97 % a 55 °C.

3.3 Cinética de extração dos sólidos solúveis

Dados cinéticos experimentais para a extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo são apresentadas na Figura 5. Com base nos dados experimentais presentes nas figuras, pode-se verificar que os sólidos solúveis migram rapidamente da semente de marolo para o solvente, portanto o processo de extração é dominado por um mecanismo de lavagem. Neste estágio, os solventes solubilizam rapidamente os sólidos solúveis que estão disponíveis nas superfícies das partículas. Podemos, também, observar nestas figuras uma segunda etapa de extração onde ocorre, possivelmente, à extração de sólidos solúveis por difusão. Em todos os tratamentos, mais de 75% do total de sólidos solúveis extraídos em cada tratamento foram obtidos, nos 10 primeiros minutos e, passados 100 minutos do início dos processos de extrações, os rendimentos ficaram praticamente constantes.

Os rendimentos de extrações e as cinéticas de extrações de sólidos solúveis das sementes são influenciados pela escolha do solvente, tamanho de partícula, temperatura, relação sólido-líquido, pré-tratamento realizado na semente, umidade presente na semente e tempo de extração (ALLAWZI; ABU-ARABI; AL-TAHER, 2005; SANTOS et al., 2015; SAXENA; SHARMA; SAMBI, 2011; SO; MACDONALD, 1986;).

A temperatura influenciou as extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo (FIGURA 5). Temperaturas maiores aumentaram os rendimentos de

extrações, principalmente, para o etanol, isopropanol e acetona. As extrações realizadas utilizando hexano apresentaram aumento nos rendimentos de extrações ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C. Estes resultados estão em concordância com os resultados do equilíbrio sólido-líquido (Item 3.2).

Com relação aos diferentes solventes utilizados, podemos notar que o hexano apresenta maiores rendimentos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo, a acetona e o isopropanol apresentaram rendimentos de extrações semelhantes e superiores ao etanol. O efeito da escolha do solvente, também, está de acordo com os dados obtidos para o equilíbrio sólido-líquido (Item 3.2).

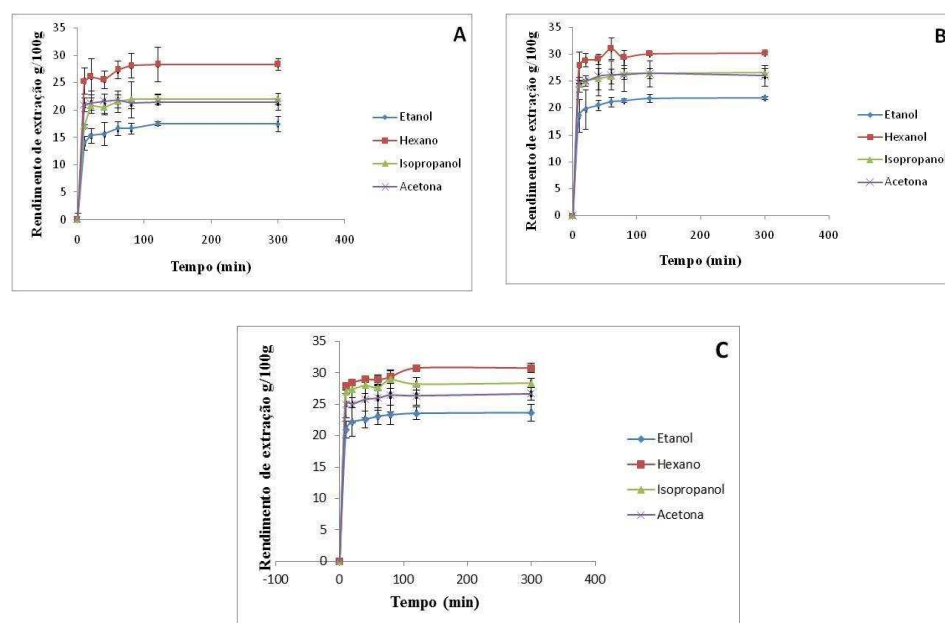
Meziane e Kadi (2008), estudando a cinética de extração de torta de oliva com diâmetro de partículas iguais a 1,65 mm, utilizando etanol na relação sólido-solvente de 1:4 (g de amostra/mL de solvente) e temperatura de 25 °C, mostraram que 50 % do óleo tinham sido extraídos após 4 minutos. Neste mesmo estudo, os autores mostraram que, ao aumentar a temperatura de 20 °C para 50 °C, resultou em aumento nos rendimentos de extrações. As mudanças de rendimento ocorreram em razão do aumento da solubilidade e diminuições na viscosidade das soluções.

Santos et al. (2015), ao estudarem a cinética de extração a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas L*), em três diferentes tamanhos de partículas (0,94, 1,87, e 2,8 mm), utilizando etanol como solvente na RSL de 1:8 (g de semente/mL solvente), observaram que, para todas as condições experimentais avaliadas, a percentagem de óleo extraído aumentou rapidamente dentro dos 20 minutos após o início do processo. Os mesmos autores mostraram que a temperatura, o teor de água na semente e a escolha do solvente apresentaram efeitos significativos sobre as extrações de sólidos solúveis.

A rápida extração dos componentes solúveis presentes nas matrizes das sementes pode ser explicada pelo tamanho reduzido das partículas. De acordo

com Meziane e Kadi (2008), os aumentos da área de superfície da fração sólida podem contribuir para maiores taxas de extração na etapa de lavagem, que ocorre nos minutos iniciais do processo. Outro fator importante a considerar é que tamanhos pequenos de partículas diminuem o percurso que o óleo tem que percorrer até a superfície em contato com o solvente (SANTOS et al., 2015).

Figura 5 - Curvas das cinéticas de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo.



Legenda: A. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 35°C; B. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 45°C ; C. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 55°C.

Os parâmetros de equilíbrio (óleo extraído no estado de equilíbrio) e o coeficiente de transferência de massa estimada pelo ajuste do modelo de cinética para as diferentes temperaturas, e solventes utilizados nas extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo são mostrados na Tabela 1. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo matemático, proposto por So e

MacDonald, (1986), apresentando elevados coeficientes de determinações (maiores que 99%).

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos das extrações a partir das sementes de marolo.

Solvente	Temperatura (°C)	Y_e^w *	Y_e^{d1} *	k_w **	k_d^{1**}	R^2
Etanol	35	13,972	3,49	0,313	0,021	99,8
Etanol	45	18,46	3,55	0,338	0,023	99,9
Etanol	55	21,47	2,27	0,348	0,025	99,9
Hexano	35	24,52	3,83	0,422	0,021	99,7
Hexano	45	26,48	3,68	1,58	0,047	99,7
Hexano	55	27,54	3,24	2,28	0,069	99,9
Isopropanol	35	20,35	1,18	0,37	0,016	99,7
Isopropanol	45	23,97	2,63	0,503	0,023	99,9
Isopropanol	55	26,37	2,01	0,98	0,035	99,8
Acetona	35	17,98	3,43	0,412	0,019	99,9
Acetona	45	23,12	2,88	0,531	0,062	99,5
Acetona	55	25,11	1,98	0,781	0,092	99,2

* Resultados expressos em g de sólidos solúveis/100g de semente

** Resultados expressos em min^{-1}

Os valores dos coeficientes de transferência de massa (k_w , k_d^1) e os rendimentos de extração de sólidos solúveis, para as etapas de lavagem (Y_e^w) e de difusão (Y_d^1), mostram a predominância do processo de lavagem, sendo o coeficientes de lavagem no mínimo 15 vezes superior aos coeficientes de difusão. O aumento da temperatura aumentou os coeficientes cinéticos de lavagem (k_w) em todos os tratamentos. Hexano apresentou os maiores coeficientes cinéticos de lavagem passando de $0,422 \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 35 °C para $2,28 \text{ min}^{-1}$ na temperatura de 55 °C . Etanol e isopropanol apresentaram

os coeficientes de lavagem máximos iguais a $0,348\text{min}^{-1}$ e $0,98\text{min}^{-1}$, respectivamente, ambos na temperatura de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para todos os solventes estudados, os valores dos coeficientes cinéticos de difusão (k_{d1}) aumentaram com a elevação da temperatura na faixa $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo o menor efeito para o etanol.

Todavia, Toda, Sawada e Rodrigues (2016), estudando a cinética de extrações de sólidos solúveis de soja (diâmetro entre 1,19 mm e 1,68 mm), utilizando etanol absoluto como solvente na relação sólido:líquido de 1:3 e temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, encontraram valores iguais a $0,3\text{ min}^{-1}$ para k_w e $0,02\text{ min}^{-1}$ para o k_{d1} , sendo o primeiro coeficiente 15 vezes maior que o segundo.

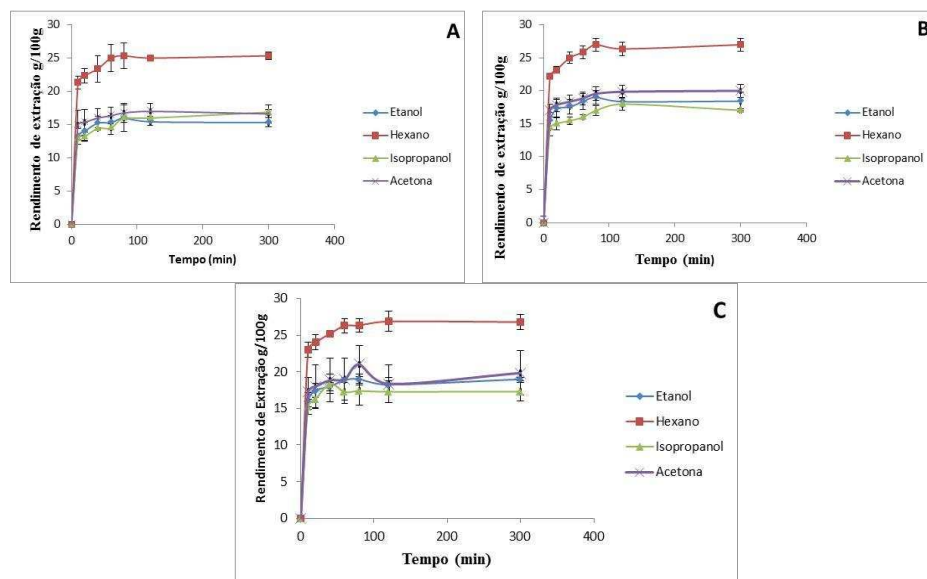
Pelos resultados presentes na Tabela 1, observa-se que, ao aumentar a temperatura, os coeficiente de transferência de massa por lavagem (k_w) e os coeficientes de transferência de massa por difusão (k_d^1) aumentaram. Em geral, o aumento da temperatura faz com que a solubilidade do óleo no solvente aumente e a viscosidade da solução diminua o que facilita a transferência de massa do processo (AMARANTE et al., 2014; JOHNSON; LUSAS, 1983; SULAIMAN; AZIZ; AROUA, 2013).

Meziane e Kadi (2008), estudando a cinética pelo modelo de So e MacDonald da extração de sólidos solúveis da torta de oliva com diâmetro de partículas iguais a 1,65 mm, utilizando etanol como solvente na relação sólido-solvente de 1:4 (g de amostra/mL de solvente), obtiveram valores de K_w que variam entre $2,01\text{ min}^{-1}$ para a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $2,82\text{ min}^{-1}$ para temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. So e MacDonald (1986), estudando extrações de sólidos solúveis de sementes de canola, utilizando hexano, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e RSL de 1:4 (m/m)) e diâmetro de partícula variando de 0,06 mm a 0,76 mm, encontraram K_w de $2,62\text{ min}^{-1}$ a $1,00\text{ min}^{-1}$ e k_d^1 de $0,33\text{ min}^{-1}$ a $0,06\text{ min}^{-1}$.

As cinéticas de extrações das sementes de graviola são apresentadas na Figura 6, para os diferentes solventes e temperaturas de extrações. Os resultados

apresentam coerência com os resultados encontrados no equilíbrio sólido-líquido das extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola. O solvente que apresentou os maiores rendimentos de extrações foi o hexano, já os solventes: etanol, isopropanol e acetona apresentaram rendimentos de extrações semelhantes. A acetona apresentou maiores erros experimentais, quando utilizada a 55 °C, este fato pode ter ocorrido devido a maior volatilidade deste solvente.

Figura 6 - Curvas das cinéticas de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola



Legenda: A. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 35°C; B. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 45°C; C. Curvas das cinéticas de extrações para os diferentes solventes a 55°C.

Os dados experimentais das extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola foram utilizados para ajustar ao modelo de So e MacDonald (1986) e os parâmetros cinéticos calculados (Tabela 2). Pelos dados, pode-se observar que os coeficientes de transferências de massa por lavagem

para o hexano apresentaram maiores valores. Etanol e acetona tiveram comportamentos semelhantes.

Para as extrações dos sólidos solúveis presentes nas sementes da graviola o solvente isopropanol foi o que apresentou os menores rendimentos de extrações e menores coeficientes de transferência de massa.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a partir das extrações das sementes de graviola.

Solvente	Temperatura (°C)	Y_e^{w*}	Y_e^{d1*}	k_w^{**}	k_{d1}^{**}	R2
Etanol	35	12,97	2,34	0,301	0,044	99,8
Etanol	45	15,29	3,17	0,314	0,048	97,9
Etanol	55	15,51	3,74	0,335	0,052	98,6
Hexano	35	20,55	4,69	0,512	0,021	98,2
Hexano	45	21,59	5,37	0,614	0,027	97,1
Hexano	55	21,61	5,41	0,622	0,036	97,5
Isopropanol	35	14,21	2,52	0,201	0,032	95,2
Isopropanol	45	14,03	2,95	0,291	0,042	98,3
Isopropanol	55	15,11	2,15	0,326	0,039	97,1
Acetona	35	14,89	1,95	0,307	0,019	98,9
Acetona	45°C	16,99	2,97	0,331	0,031	97,1
Acetona	55	16,75	3,13	0,339	0,039	97,8

* Resultados expressos em g de sólidos solúveis/100g de semente

** Resultados expressos em min^{-1}

3.4 Parâmetros termodinâmicos

Os valores dos coeficientes de partições (k_e) determinados experimentalmente, empregando a equação 7, para as extrações de sólidos solúveis das sementes de graviola e marolo, são apresentados na Tabela 3. Por esta tabela, podemos observar o efeito da escolha do solvente, da relação sólido-

líquido e da temperatura nos coeficientes de partições e, conseqüentemente, nas extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola e marolo.

Tabela 3 - Coeficientes de partição dos tratamentos envolvendo as sementes de graviola e marolo.

Tratamento	Solvente	Diluição (solvente:sólido)	Temperatura (°C)	K _e	
				Graviola	Marolo
1	Etanol	5:1	35	1,290±0,062	1,292±0,123
2	Etanol	5:1	45	1,629±0,151	2,475±0,205
3	Etanol	5:1	55	1,793±0,112	3,261±0,250
4	Etanol	7,5:1	35	1,792±0,151	3,751±0,425
5	Etanol	7,5:1	45	2,331±0,212	5,116±0,399
6	Etanol	7,5:1	55	3,034±0,521	10,361±0,955
7	Etanol	10:1	35	3,105±0,125	4,072±0,785
8	Etanol	10:1	45	4,705±0,231	6,642±0,871
9	Etanol	10:1	55	5,936±0,325	14,111±0,741
10	Hexano	5:1	35	4,257±0,689	4,362±0,365
11	Hexano	5:1	45	8,154±0,368	14,356±0,798
12	Hexano	5:1	55	17,002±0,955	32,652±0,369
13	Hexano	7,5:1	35	7,885±0,975	5,698±0,778
14	Hexano	7,5:1	45	20,111±0,852	16,225±0,912
15	Hexano	7,5:1	55	46,351±1,352	50,961±1,685
16	Hexano	10:1	35	12,025±1,02	6,0894±0,235
17	Hexano	10:1	45	36,179±0,865	18,342±0,369
18	Hexano	10:1	55	74,943±1,123	66,009±0,895
19	Isopraponal	5:1	35	1,051±0,185	2,644±0,352
20	Isopropanol	5:1	45	1,356±0,262	5,345±0,298
21	Isopraponal	5:1	55	1,398±0,235	9,203±0,782
22	Isopraponal	7,5:1	35	1,096±0,236	5,023±0,896
23	Isopropanol	7,5:1	45	1,612±0,125	10,698±0,682
24	Isopraponal	7,5:1	55	1,731±0,210	26,35±1,025
25	Isopropanol	10:1	35	1,253±0,121	5,652±0,852
26	Isopraponal	10:1	45	1,994±0,097	12,84±0,369
27	Isopropanol	10:1	55	2,088±0,101	31,269±1,395
28	Acetona	5:1	35	1,351±0,253	2,394±0,682
29	Acetona	5:1	45	1,501±0,125	5,309±0,236
30	Acetona	5:1	55	2,112±0,232	9,001±0,952

Os valores de coeficiente de partição, apresentados na Tabela 3, foram utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (variação de entalpia, variação de entropia e energia livre de Gibbs), por meio da regressão linear pela

equação 9. Os dados experimentais ajustaram bem a equação linear (acima de 90% de ajuste). Os valores das variações de entalpia e entropia, obtidos pela regressão linear dos dados $\ln(k_e)$ versus $1/T$ (kelvin), são apresentados na Tabela 4, para os diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona) e diferentes relações sólidos-líquidos (1:5, 1:7,5 e 1:10) utilizados nas extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola.

Para todas as condições experimentais estudadas para as extrações dos sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola, os valores encontrados das ΔH e de ΔS foram positivos. Os valores positivos de ΔH (Tabela 4) mostram que os tratamentos avaliados foram endotérmicos, sendo influenciados tanto pelo tipo de solvente como pela razão mássica semente/solvente, estes resultados indicam que os processos de extrações requerem energia (AMIN et al., 2010; TOPALLAR; GEÇGEL, 2000).

Os valores das ΔH encontrados variam de 12.085,95J/mol para a extração utilizando isopropanol na RSL de 1:5 até 77.056,29 J/mol para a extração utilizando solvente hexano na RSL de 1:10. As extrações utilizando hexano apresentaram maiores valores para as variações de entalpia que as demais extrações realizadas utilizando etanol, isopropanol e acetona como solventes (Tabela 4). Com relação ao aumento da RSL, podemos visualizar que ocorreram maiores aumentos da ΔH quando a RSL muda de 1:5 para 1:7,5 (Tabela 4).

De acordo com a Tabela 4, o hexano apresenta os maiores valores para entalpia. Seria esperado que os solventes polares apresentassem os maiores valores das variações de entalpia. Segundo a teoria da dissolução, as extrações de sólidos solúveis compreendem três etapas, sendo duas endotérmicas e uma exotérmica. A primeira etapa consiste na separação das moléculas de soluto, sendo este processo endotérmico. Nesta etapa, se os solutos são apolares, a quantidade de energia requerida é pequena. Na segunda etapa, as moléculas de

solventes precisam dissociar para acomodar o soluto, esta etapa, também, é endotérmica. A terceira etapa é um processo exotérmico, as moléculas de soluto interagem com os solventes e a quantidade de energia liberada é baixa quando o soluto e o solvente são apolares (JOHNSON; LUSAS, 1983; RODRIGUES; ARACAVA; ABREU, 2010).

Dagostin, Carpine e Carozza (2015), extraindo óleo de soja, utilizando etanol com adição de ésteres alquílicos (biodiesel) na RSL de 1:4 (m:m) e 40 °C, obtiveram rendimentos superiores de extrações de óleo no tratamento com adição de 10 % de biodiesel em comparação com o tratamento sem adição de biodiesel. Ao calcular os parâmetros termodinâmicos, o tratamento com adição de biodiesel apresentou maior entalpia (109,86 kJ/mol) e maior entropia (377,36 kJ/molK) que o tratamento sem adição de biodiesel (entalpia igual 95,01 kJ/mol e entropia igual 320,02 kJ/molK). Os resultados descritos neste estudo apresentam a mesma característica que as encontradas por Dagostin, Carpine e Carazza (2015) em que os solventes que apresentaram maiores extrações, também, apresentaram maiores variações de entalpia e entropia.

Liauw et al. (2008) encontraram valores para variação de entalpia entre 75 kJ/mol a 115 kJ/mol para extrações de óleos de sementes de *neem* utilizando solução alcoólica como solvente na RSL de 1:5 (m:v).

As variações de entropia foram positivas para todos solventes e RSL utilizados, estes valores variaram entre 39,92 J/mol.K para a extração utilizando isopropanol na RSL de 1:5 até 271,16 J/mol.K para a extração utilizando hexano. Diversos autores como Santos et al. (2015), Saxena, Sharma e Sambhi (2011) e Sulaiman, Aziz e Aroua (2013); encontraram valores positivos para a entropia.

As variações de entropias dos processos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola foram maiores para o hexano. Os menores valores de ΔS foram encontrados para as extrações realizadas com isopropanol.

Para todos os solventes, nas mudanças na RSL de 1:5 para 1:7,5 ocorreram aumentos nas variações de entropia; ao mudar a RSL de 1:7,5 para 1:10, o efeito observado foi menor. De acordo com Johnson e Lusas (1983), o processo de extração envolve a dissolução de uma ou mais substâncias em um solvente ocasionando um aumentando na desordem, maiores extrações de sólidos solúveis proporcionam maiores variações de entropia. Sulaiman, Aziz e Aroua (2013) observaram que o aumento das extrações de sólidos solúveis presentes em resíduos de coco aumentou a variação da entropia.

Rodrigues; Aracava e Abreu (2010), ao estudar as extrações de sólidos solúveis de soja utilizando a RSL de 1:2,8, obtiveram valores da ΔS entre 296,27 J/mol.K e 136,85 J/mol.K para as extrações utilizando etanol com adição de 0,06 % de água e etanol com adição de 12,56 % de água, respectivamente. Dessa forma, seus resultados mostram que os solventes contendo menores conteúdos de água são mais eficientes nas extrações de sólidos solúveis de soja. Estes autores consideraram que as diferenças entre os resultados encontrados na literatura para as variações de entalpia e entropia podem ser pela utilização de diferentes relações sólido-líquido.

Meziane e Kadi (2008), extraindo óleo de torta de oliva utilizando etanol (96%), encontraram valores de variação de entalpia e entropia iguais a 12,91 kJ/kmol e 59,33 J/mol.K, respectivamente.

Todos os valores calculados da energia livre de Gibbs foram negativos. Valores negativos da ΔG que as extrações são espontâneas (LIAUW et al., 2008). Com os resultados, pode-se inferir que a ΔS controla o processo de extração. Saxena, Sharma e Sambhi (2011) encontraram valores negativos para as energias livres de Gibbs das extrações de óleo de sementes de algodão utilizando os solventes etanol e hexano.

Os valores da energia livre de Gibbs diminuíram com o aumento da temperatura (Tabela 4), esses resultados indicam que o processo de extração é

favorecido pelo aumento da temperatura (AMARANTE et al., 2014; AMIN et al., 2010; MEZIANE; KADI, 2008; SANTOS et al., 2015).

Santos et al. (2015), extraindo óleo de sementes e *Jatropha* utilizando etanol adicionado de 8,73% de água, obtiveram valores positivos para energia livre de Gibbs, portanto esse processo de extração não é termicamente favorável.

Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos das extrações de sólidos solúveis das sementes de graviola

Solvente	Diluição	Temperatura (°C)	ΔG J/mol	ΔH (J/mol)	ΔS J/mol*K
Etanol	1:5	35	-708,4	13.703,13	46,79
		45	-1.176,3		
		55	-1.644,2		
	1:7,5	35	-1.475,7	22.119,06	76,61
		45	-2.241,8		
		55	-3.007,8		
	1:10	35	-2.965,5	27.298,79	98,26
		45	-3.948,1		
		55	-4.930,7		
Hexano	1:5	35	-3.629,4	58.156,60	200,60
		45	-5.635,4		
		55	-7.641,5		
	1:7,5	35	-3.830,7	74.452,69	258,83
		45	-6.324,3		
		55	-8.817,9		
	1:10	35	-6.461,2	77.056,29	271,16
		45	-9.172,8		
		55	-11.884,4		
Isopropanol	1:5	35	-210,5	12.085,95	39,92
		45	-6.09,7		
		55	-1.009		
	1:7,5	35	-98,3	19.607,25	63,97
		45	-738,1		
		55	-1.377,9		
	1:10	35	-711,0	21.644,54	72,58
		45	-1.436,8		
		55	-2.162,7		
Acetona	1:5	35	-660,7	18.707,62	62,884
		45	-1.289,5		
		55	-1.918,4		

Os parâmetros termodinâmicos das extrações das sementes de marolo são apresentados na Tabela 5. Os valores das ΔH encontrados variam de 38.689,5 J/mol para a extração utilizando etanol na RSL de 1:5 até 93046,1 J/mol para a extração utilizando hexano na RSL de 1:10. Os maiores valores da ΔH foram para as extrações realizadas utilizando hexano, enquanto o etanol apresentou os menores valores de entalpia. Podemos notar que o aumento da RSL de 1:5 para 1:7,5 proporcionou aumento na variação da entalpia para todos os solventes utilizados.

Os valores das ΔS para as extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo variam de 128,92 J/molK para a extração utilizando etanol na RSL de 1:5 até 337,06 J/mol para a extração utilizando solvente hexano na RSL de 1:10. Os maiores valores das variações de entropia foram para o hexano, seguido da acetona e isopropanol. Baseado nesses resultados, pode-se dizer que os solventes hexano, isopropanol e acetona são mais eficientes nas extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo que o etanol. O aumento da RSL aumentou a ΔS .

Sulaiman, Aziz e Aroua (2013), extraíndo óleo de resíduos de coco (0,5mm) com hexano utilizando diluições de 1:10, encontraram variações de entalpia e entropia iguais a 13 kJ/mol e 38,24 J/molK, respectivamente. Os mesmos autores encontraram valores negativos para energia livre de Gibbs em diferentes temperaturas.

Os valores das energias livres de Gibbs foram negativos para todas as extrações realizadas. Os processos de extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo são controlados pela entropia.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos das extrações de sólidos solúveis das sementes de marolo

Solvente	Diluição	Temperatura (°C)	ΔG J/mol	ΔH (J/mol)	ΔS J/mol
Etanol	1:5	35	-1.037,198	38.689,5	128,92
		45	-2.326,398		
		55	-3.615,598		
	1:7,5	35	-3.228,0435	42.221	147,49
		45	-4.702,9435		
		55	-6.177,8435		
	1:10	35	-3.523,2315	51.638,70	179,01
		45	-5.313,3315		
		55	-7.103,4315		
Hexano	1:5	35	-3.912,69	84.726,41	287,643
		45	-6.789,18		
		55	-9.665,67		
	1:7,5	35	-4.227,11	91.998,89	312,77
		45	-7.349,81		
		55	-1.0472,51		
	1:10	35	-1.0818,939	93.046,10	337,06
		45	-1.4189,539		
		55	-1.7560,139		
Isopropanol	5:1	35	-2.584,969	52.037,7	177,26
		45	-4.357,569		
		55	-6.130,169		
	7,5:1	35	-4.359,844	69.562,26	239,894
		45	-6.758,744		
		55	-9.157,643		
	10:1	35	-4.439,0735	71.270,31	245,69
		45	-6.895,9735		
		55	-9.352,8735		
Acetona	5:1	35	-2.385,954	55.287,40	187,16
		45	-4.257,554		
		55	-6.129,154		

4 CONCLUSÃO

As extrações realizadas utilizando o hexano apresentaram os melhores rendimentos de extrações dos sólidos solúveis presentes nas sementes de graviola e marolo. O efeito do aumento da temperatura e da relação sólido-líquido foi pequeno para as extrações utilizando hexano. O solvente que apresentou o menor rendimento de extração de sólidos solúveis das sementes de graviola foi o isopropanol e para as sementes de marolo foi o etanol.

O modelo de So e MacDonald deu bons ajustes aos dados experimentais das extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de marolo e graviola. Em todos os processos de extrações, o mecanismo de lavagem, que ocorre na superfície da partícula, prevaleceu.

As análises termodinâmicas mostraram valores positivos para as variações de entalpia e entropia. As extrações utilizando hexano apresentaram os maiores valores de ΔH e ΔS , os maiores valores da entropia para este solvente mostraram que ele apresentou maiores extrações de sólidos solúveis. Os valores da energia livre de Gibbs foram negativos para todos os tratamentos.

REFERÊNCIAS

ALLAWZI, M. A.; ABU-ARABI, M. K.; AL-TAHER, F. A. Parametric study on the batch leaching process of Jojoba oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 107, n. 7-8, p. 469-475, Aug. 2005.

AMARANTE, R. C. A. et al. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824-6829, Apr. 2014.

AMENDOLA, D.; FAVERI, D. M. de; SPIGNO, G. Grape marc phenolics: extraction kinetics, quality and stability of extracts. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 97, n. 3, p. 384-392, Apr. 2010.

AMIN, S. K et al. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from jatropha curcas in aqueous acidic hexane solutions. **Journal of American Science**, New York, v. 6, n. 11, p. 24-37, 2010.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 16. ed. Washington: AOAC, 1998. 1115 p.

BHATNAGAR, A. S.; KRISHNA, A. G. G. Effect of extraction solvent on oil and bioactives composition of commercial Indian Niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 90, n. 8, p. 1203-1212, Aug. 2013.

DAGOSTIN, J. L. A. et al. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil plus ethyl esters plus (ethanol plus water)}. **Fuel**, Londres, v. 141, p. 164-172, Feb. 2015.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINE, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, Nov. 2015.

GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 369-375, Mar 2003.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Extraction of rice bran oil using aqueous media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Chichester Sussex, v. 75, n. 5, p. 348-352, May 2000.

JAVED, F. et al. Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 38, n. 4, p. 357-362, Aug. 2015.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229-242, Feb. 1983.

KUK, M. S.; HRON, R. J. Cottonseed extraction with a new solvent system: isohexane and alcohol mixtures. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 75, n. 8, p. 927-930, Aug. 1998.

LEE, S. Y.; FU, S. Y.; CHONG, G. H. Ultrasound-assisted extraction kinetics, fatty acid profile, total phenolic content and antioxidant activity of green solvents' extracted passion fruit oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1831-1838, Aug. 2015.

LI, Y. et al. Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 17, n. 3, p. 242-251, Mar. 2014.

LIAUW, F. A. et al. Extraction of neem oil (*azadirachta indica* a. juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, Islamabad, v. 3, n. 3, p. 49-54, June 2008.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.

MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 85, n. 4, p. 391-396, Apr. 2008.

NWABUEZE, T. U.; OKOCHA, K. S. Extraction performances of polar and non-polar solvents on the physical and chemical indices of African breadfruit (*Treculia africana*) seed oil. **African Journal of Food Science**, Lagos, v. 2, n. 1, p. 119-125, 2008.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T.; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug. 2013.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, Nov. 2010.

RODRIGUES, C. E. C; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813-820, Apr. 2010.

RUSSIN, T. A. et al. Alternative techniques for defatting soy: a practical review. **Food and Bioprocess Technology**, Nova York, v. 4, n. 2, p. 200-223, Feb. 2011.

SANTOS, S. B. et al. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha curcas* L. using ethanol as a solvent. **International Journal of Chemical Engineering**, New York, p. 01-09, 2015. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijce/2015/871236/>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 62, n. 2, p. 198-205, Apr./June 2011.

SAYYAR, S. et al. Extraction of oil from *Jatropha* seeds-optimization and kinetics. **American Journal of Applied Sciences**, New York, v. 6, n. 7, p. 1390-1395, July 2009.

SCHNEIDER, F. H. Zur extraktiven lipid-freisetzung aus pflanzlichen Zellen. **Fette, Seifen, Anstrichmittel**, Leinfelden, v. 82, n. 1, p. 116-123, 1980.

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, Londres, v. 97, n. 2, p. 209-217, June 2007.

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

SO, G. C.; MACDONALD, D. G. Kinetics of oil extraction from Canola (RAPESEED). **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 64, n. 1, p. 80-86, Feb. 1986.

SULAIMAN, S.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 114, n. 2, p. 228-234, Jan. 2013.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 98, n. 1, p. 1-10, Apr. 2016.

TOPALLAR, H.; GEÇGEL, U. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions. **Turkish Journal of Chemistry**, Ankara, v. 24, n. 3, p. 247-253, 2000.

**ARTIGO 5 - OBTENÇÃO DE ÓLEO DAS SEMENTES DE GRAVIOLA
(*Annona muricata*) E MAROLO (*Annona crassiflora* MART.)
UTILIZANDO DIFERENTES PROCESSOS DE
EXTRAÇÃO**

EVANDRO GALVÃO TAVARES MENEZES¹

**Artigo formatado de acordo com a NBR 6022 (ABNT, 2003), adaptado para
versão final da UFLA.**

¹ Engenheiro de Alimentos – UFLA. Mestre em Ciência dos Alimentos – UFLA.
Doutor em Ciência dos Alimentos –UFLA. Professor da Universidade Federal de
Viçosa – Campus Rio Paranaíba

RESUMO

Diversos frutos possuem sementes ricas em óleos e compostos bioativos. Os processos mais empregados na extração de óleo de sementes são a prensagem e extração por solventes utilizando-se a hexano. O uso do hexano como solvente tem como vantagem o elevado rendimento de extração, no entanto ele pode ser prejudicial à saúde e ao meio ambiente, sendo assim, formas alternativas de extração de óleo têm sido estudadas. Este trabalho avaliou a extração do óleo das sementes de marolo e graviola, utilizando diferentes solventes (acetona, etanol, isopropanol e hexano), em três técnicas diferentes (ultrassom, shaker e Soxhlet) e a extração aquosa enzimática. Em temperaturas elevadas (45 °C e 55 °C), utilizando agitador do tipo “shaker”, foi possível elevar os rendimentos de extrações de sólidos solúveis para o etanol, isopropanol e acetona. Na extração com Soxhlet, o maior rendimento de extração foi obtido com o hexano (32,36 g/100 g de semente de marolo e 31,03 g/100g de sementes de graviola). Para os demais solventes não houve diferença significativa entre os valores dos rendimentos de extrações. Para o hexano, os valores de extrações de sólidos solúveis foram elavados (29,81 g/100g de sementes de marolo e 27,32 g/100g de sementes de graviola). As extrações enzimáticas apresentaram baixos rendimentos de extrações (8,82 g/100g de sementes de marolo e 11,15 g/100g de sementes de graviola).

Palavras-chave: Shaker. Ultrassom. Soxhlet. Enzimas.

Oil obtain soursop (*Annona muricata*) and marolo (*Annona crassiflora* Mart.) seeds using different processes extraction

ABSTRACT

Several fruits have seeds rich in oils and bioactive compounds. The processes most commonly used in seed oil extraction are pressing and solvent extraction using hexane. The use of hexane as a solvent has the advantage of a higher extraction yield, however it can be harmful to health and the environment. In this context, alternative ways of oil extraction have been studied. This study evaluated the oil extraction of marolo and soursop seeds using different solvents (acetone, ethanol, isopropanol and hexane) at three different techniques (Ultrasound, Shaker and Soxhlet) and the aqueous enzymatic extraction of the oil in these seeds. At high temperatures (45 °C and 55 °C) using shaker was possible to increase the yields of soluble solids extraction solvents for ethanol, isopropanol and acetone. In the extraction from Soxhlet, the highest extraction yield was obtained with the solvent hexane (32,36 g/100 g marolo seed and 31,03 g/100g soursop seed). For the other solvents no significant difference between the values the extraction yields were found. The extraction assisted by ultrasound was unfavorable when ethanol, isopropanol and acetone were used as solvent. For the hexane, the values of soluble solid extractions were high (29.81 g/100g of marolo seed and 27.32 g/100g soursop seed). Finally, the enzymatic extraction showed low yields of extractions (8,82 g/100g marolo seeds and 11,15g/100g soursop seeds).

Keywords: Shaker. Ultrasound. Soxhlet. Enzymes.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma vasta quantidade de frutos nativos de certas regiões e sazonais. O Cerrado é uma região que tem uma grande diversidade de espécies vegetais, sendo rica em espécies frutíferas. Muitos destes frutos têm sementes ricas em óleo e compostos bioativos, sendo sua exploração mais uma fonte de renda, para a região. Muitos dos frutos do cerrado se caracterizam por possuírem características sensoriais exóticas, muito apreciadas, além de possuírem propriedades nutricionais e funcionais. O processamento destas frutas na forma de sucos, polpas congeladas, doces, geleias e outros constitui uma importante fonte de geração de renda para a região. Durante a sua fabricação são gerados grandes quantidades de resíduos. Um dos resíduos gerados é a semente que pode ser explorada como fonte de extração de óleos (OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013). Alguns dos óleos obtidos das sementes dos frutos do cerrado se caracterizam pela presença de compostos bioativos tais como os fenólicos, carotenoides, vitaminas, entre outros, cuja quantidade no óleo é influenciada, também, pelo método de extração.

A extração de óleos vegetais utilizando solventes é um processo amplamente aplicado no processamento de oleaginosas. O solvente ideal deve ter as seguintes características: melhor solubilidade de óleos, maior seletividade, propriedades físicas e químicas estáveis, não corrosivo, não tóxico, baixo ponto de ebulição, de fácil recuperação, baixo custo, disponível o ano todo, entre outras. Não há um solvente ideal, uma variedade de solventes tem algumas vantagens e desvantagens (ZHANG; ZHAO, 2006).

O solvente mais utilizado industrialmente é o hexano, que possui cadeia alifática apolar, apresentando várias vantagens como: baixo calor latente de vaporização, elevada solubilidade do óleo e baixa corrosividade. Contudo, também, há desvantagens associadas, principalmente, em relação a questões

ambientais, de segurança operacional e de saúde (DAGOSTIN et al., 2015; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012).

Ao longo dos anos, diversos processos de extrações têm sido estudados como alternativas para substituição do hexano, tais como: extração assistida por ultrassom (KHOEI; CHEKI, 2016), extração utilizando fluido supercrítico (PORTO; DECORTI; NATOLINO, 2016; PRADO et al., 2012), pré-tratamento por microondas (REN et al., 2015), extração com água quente (RIBEIRO et al., 2012), extração aquosa enzimática (LATIF et al., 2011), extração empregando outros solventes tais como acetona, isopropanol, etanol (RODRIGUES; ARACAVAL; ABREU, 2010; OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013; ZHANG; RHEE; KOSEOGLU, 2002), entre outros.

A substituição do hexano por solventes alternativos pode ser interessante, principalmente, se o substituto é disponível em larga escala, tem um baixo custo e eficiência de extração adequada, para que o processo seja viável economicamente. Entre os substitutos, álcoois de cadeia curta, especialmente etanol e isopropanol, têm sido propostos como solventes de extração alternativos em razão de sua maior segurança e da extração de compostos bioativos junto com o óleo, de modo que os extratos obtidos possuem maiores quantidades de compostos antioxidantes e estabilidade. Estes dois solventes apresentam como desvantagem a menor solubilidade dos óleos e valores maiores de calores de vaporização quando comparados ao hexano. As características de solubilidade de cetonas são semelhantes aos álcoois de cadeias curtas e apresentam menores calores de vaporização que o isopropanol e etanol, sua desvantagem é que apresentam maior perigo de causar incêndios que os álcoois (RODRIGUES; ARACAVAL; ABREU, 2010; RUSSIN et al., 2011; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012).

A extração aquosa de óleo de sementes tem atraído cada vez mais interesse nos últimos anos (CAMPBELL et al., 2011). O processo de extração

aquoso é uma alternativa potencial, pois é menos prejudicial ao meio ambiente, mais seguro, barato e pode ser utilizado para a extração simultânea de óleo e proteína, além do óleo produzido por este processo ter melhor qualidade e a possibilidade de eliminar etapas do refino químico. A proteína, normalmente, pode ser utilizada diretamente sem preocupações com resíduos de solventes. No entanto, a principal desvantagem é a baixa recuperação de óleo e este processo pode ser melhorado empregando enzimas. A extração aquosa enzimática é uma tecnologia emergente e atraente para a indústria de óleo em comparação com o processo convencional de extração por hexano (LATIF et al., 2011). Durante a extração aquosa enzimática, uma emulsão rica em óleo é formada. Para obter um elevado rendimento de extração, os componentes formadores da emulsão devem ser separados. A emulsão é estabilizada por proteínas, fosfolipídios e carboidratos o que dificulta o processo de separação (CHABRAND; GLATZ, 2009; LI et al., 2014a).

A extração assistida por ultrassom, também, tem se tornado um método eficaz para extração de óleos e gorduras em alternativa à técnica de extração convencional. A eficiência deste método tem sido atribuída à propagação das ondas de alta pressão e aos efeitos da cavitação (VILKHU et al., 2008). De acordo com Mulet et al. (2003), quando as ondas de ultrassons de alta potência são aplicados a um sistema sólido-líquido, elas provocam compressão e expansão contínua das moléculas da matriz, estes criam um "efeito esponja", o que faz com que o solvente líquido movimente através de microcanais nas partículas sólidas. Esta técnica utiliza menores temperaturas e tempos de extrações podendo favorecer a melhoria de qualidade dos óleos obtidos (LI; PORDESIMO; WEISS, 2004; LOU et al., 2010).

O objetivo deste trabalho foi comparar o rendimento da extração do óleo de sementes de marolo e graviola, utilizando diferentes solventes, tais como hexano, acetona, etanol e isopropanol por diferentes processos de extração

(Sohxlet, em batelada e utilizando banho com ultrasson) e por meio da extração aquosa enzimática.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de graviola (*Annona muricata*) e marolo (*Annona crassiflora*, Mart.) foram adquiridos em Lavras-MG. Inicialmente eles foram lavados, sanitizados utilizando solução de hipoclorito (200 mg/kg) e despulpados manualmente. As sementes, então, foram armazenadas, congeladas a $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ em sacos de polietileno. Para extração as sementes foram secas em estufa a vácuo durante 48 horas sob temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pressão absoluta = 16,8 kPa; Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil). As sementes secas foram moídas obtendo tamanhos de partículas que variaram entre 10 a 100 mesh (2 mm e 0,149 mm).

Foram utilizados para extração os solventes etanol (ponto de ebulição = $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, massa específica = $0,79\text{ g cm}^{-3}$, 99 % pureza), isopropanol (ponto de ebulição = $82\text{ }^{\circ}\text{C}$, massa específica = $0,79\text{ g cm}^{-3}$, 99 % de pureza) e hexano (ponto de ebulição = $69\text{ }^{\circ}\text{C}$, massa específica = $0,66\text{ g cm}^{-3}$, 99 % de pureza) todos fabricados pela Dinâmica LTDA (Diadema, Brazil).

2.1 Caracterização das sementes

As sementes dos frutos foram caracterizadas em relação ao teor de umidade, conteúdo de extrato etéreo em base seca (b.s) e proteína (b.s) de acordo com métodos oficiais (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 1998). As análises foram conduzidas em triplicata.

Os valores da composição centesimal das sementes de graviola foram: $12,63\pm 1,22\%$ de umidade, $29,5\pm 1,28\%$ de extrato etéreo (b.s) e $14,99\pm 1,09\%$ de proteínas (b.s). A composição centesimal das sementes de marolo foi: $14,78\pm 1,02\%$ de umidade, $31,1\pm 1,21\%$ de extrato etéreo (b.s) e $18,87\pm 1,52\%$ de proteínas (b.s).

2.2 Extração Ultrassom

Três gramas de sementes foram colocados em tubos falcons e adicionados de 15 gramas de solventes puros. A extração assistida por ultrassom em banho Ultracleaner (São Paulo, Brasil) foi realizada na frequência de 44 kHz na temperatura ambiente (30 °C). O tempo de extração foi de 60 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores médios dos ensaios são apresentados neste estudo.

2.3 Extração Soxhlet

Para extração em Soxhlet (Tecnal, São Paulo, Brasil), foram utilizados 10 gramas de amostra para cada 50 gramas de solvente utilizando tempo de extração de 8 horas. A temperatura de extração de Soxhlet foi mantida constante em todos os ensaios, sendo de cinco graus centígrados acima do ponto de ebulição do solvente (OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013). O balão de extração foi acoplado a uma coluna, que foi operado em temperaturas mais baixas (por meio da circulação de água) para assegurar a condensação completa do solvente. Para cada solvente foram realizadas três extrações e a média dos resultados apresentados neste estudo

2.4 Extração Shaker

As extrações sólido-líquido com *shaker* foram realizadas em erlenmeyers de vidro de 125 mL, os fracos foram tampados com rolhas para evitar a perda do solvente. Após a mistura de 6 gramas de sementes com 30 gramas do solvente (relação sólido-líquido 1:5), o conjunto foi incubado (incubadora Tecnal, São Paulo, Brasil), à temperatura constante (35 °C, 45 °C e 55 °C), sob agitação de 120 rpm, durante 16 horas, tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio. Os ensaios foram conduzidos com três repetições.

2.5 Extração enzimática

Para a extração do óleo presente nas sementes utilizaram-se 5 g de sementes seca e moída para 23 g de água e 2 g de preparado enzimático contendo uma mistura de enzimas, o pH foi ajustado para 4,5 utilizando solução 0,5 N de NaOH e 0,5 N de HCl, os erlenmeyers foram incubados em estufa à temperatura constante de 45 °C e agitação de 150 rpm por 24h.

Quantidades iguais das enzimas foram utilizadas:

- Alcalase 2.4 FG: Enzima obtida da empresa Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Esta enzima é uma endoprotease alcalina com atividade declarada de 2.4 AU/g, apresentando atividade ótima em temperaturas de 50 °C a 55 °C e pH de 7,5 a 8,5.
- Viscozyme L: Enzima obtida da empresa Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Este produto comercial contém arabinase, celulase, betaglucanase, hemicelulase e xilanase, apresentando atividade declarada igual a 100 FBG/g. O pH ótimo da enzima é 3,3–5,5 e temperatura igual a 40-50 °C.
- Novozym 33095: Enzima produzida pela Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Esta enzima é uma pectina liase com pH e temperaturas ótimas iguais a 3,2-4,5 e 35-45 °C. Apresenta atividade declarada igual a 8620 PECTU/g.

Após o período de incubação, a fração líquida foi separada da torta por meio de centrifugação a 3500 rpm durante 10 minutos. As frações lipídicas presentes nas tortas, após passarem por secagem, foram determinadas em extrator Soxhlet por metodologia AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRAL, 1990). As frações de lipídeos no extrato foram obtidas pela diferença entre a concentração de presentes inicialmente nas sementes menos a concentração residuais na torta. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

2.6 Rendimento de extração

O rendimento de extração de óleos dos processos, utilizando o shaker, extrator Soxhlet, ultrassom e método enzimático, foi calculado usando fórmula abaixo (equação 1) e expresso em gramas de óleo extraído por 100 gramas de sementes secas:

$$\text{Rendimento} = 100 \frac{m_o}{m_s}$$

em que m_o é a massa de óleo extraído e m_s é a massa de sementes utilizadas.

2.7 Análise estatística

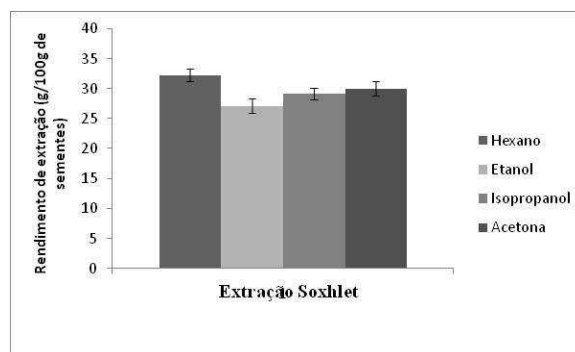
O delineamento experimental para os diferentes tratamentos foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os resultados obtidos foram analisados por análise de variância pelo programa SISVAR 5.1[®] (FERREIRA, 2008). Para efeito de comparação de médias, foi utilizado o teste Tukey, a 5% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração de óleos pelo Soxhlet

O teor médio e o desvio padrão do óleo, extraído das sementes, durante a extração, utilizando diferentes solventes em extrator do tipo Soxhlet para as sementes de marolo são apresentados na Figura 1, os valores são expressos em g de óleo/100 g de sementes secas. Pelo resultado apresentado, pode-se notar que o hexano extraiu maior quantidade de óleo (32,36 g/100g sementes secas de marolo), sendo superior ao valor da extração por Soxhlet utilizando éter de petróleo (31,1 g/100g de sementes secas de marolo). A moagem das sementes faz com que as paredes celulares sejam parcialmente destruídas e as extrações dos compostos presentes dentro das células dependam fortemente da afinidade com os solventes.

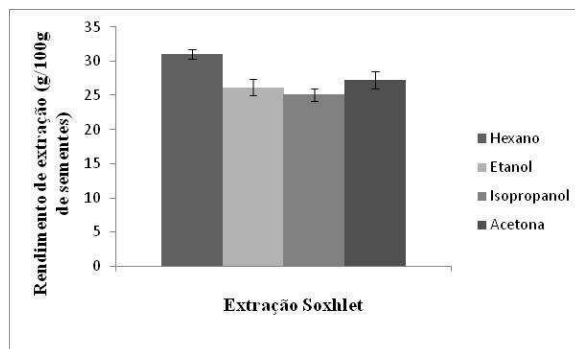
Figura 1 - Extração de óleo das sementes de marolo por extrator Soxhlet.



Os solventes isopropanol, acetona e etanol apresentaram rendimentos de extrações semelhantes. Ao comparar a extração utilizando hexano com a extração utilizando etanol, o primeiro extraiu uma maior quantidade de sólidos solúveis, mostrando que os compostos a serem extraídos apresentam maiores afinidades pelo hexano.

As extrações por Soxhlet utilizando os diferentes solventes para a sementes de graviola são apresentados na Figura 2. Nesta figura, podemos observar que o hexano (31,03 g/100g de sementes secas) apresentou maior rendimento de extração que os demais solventes. A acetona, etanol e isopropanol apresentaram médias semelhantes. O momento dipolo resultante do hexano é igual a zero, o que favorece a extração de compostos apolares como os óleos presentes nas sementes de marolo e graviola (OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013).

Figura 2 - Extração de óleos das sementes de graviola por extrator Soxhlet.



Olíveira, Barros e Gimenes (2013), extraindo óleo das sementes de maracujá por Soxhlet, após 8 horas de extrações, obtiveram como resultado concentrações de óleos iguais a 16,2 g/100 g de sementes para o solvente acetona, 14,4 g/100 g de semente para o etanol, 14,7 g/100 g de sementes para o solvente isopropanol e 24,9 g/100 g de sementes para o hexano. O comportamento obtido pelos autores apresenta a mesmas tendências que as deste trabalho.

Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012), extraindo óleos de sementes de gergelim utilizando Soxhlet apresentaram como resultado 43,75 g/100 g de sementes para hexano, 37,23 g/100 g de sementes para a acetona, 43,96 g/100 g

de sementes para o isopropanol e 30,32 g/100 g para o etanol. Em outro estudo, Yang et al. (2013), realizando extração de óleos das sementes de *Sapium sebiferum* por Soxhlet, mostraram que não existiram diferenças significativas quando se utilizou etanol, éter de petróleo e hexano como solventes. Ao observar os dados presentes na literatura, pode-se reparar comportamento distinto para cada matriz oleaginosa.

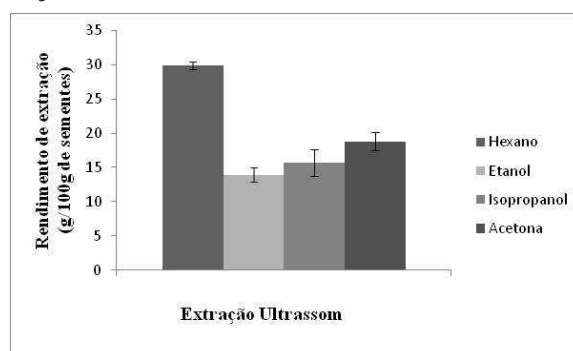
3.2 Extração de óleos utilizando Ultrassom

A extração de óleo assistida por ultrassom (FIGURA 3) para as sementes de marolo com hexano extraiu uma maior quantidade de óleo (29,82 g/100 g de sementes) que os demais solventes, os quais apresentaram baixos rendimentos de extrações, fato que pode ter ocorrido em consequência da menor solubilidade do óleo nos solventes sob temperatura ambiente (30 °C). Com relação aos solventes alternativos, a acetona (18,81 g/100 g de sementes) apresentou maior rendimento de extração que o etanol (13,92 g/100g de sementes). O isopropanol (15,72 g/100g de sementes) apresentou rendimento de extração semelhante à acetona. A menor solubilidade do óleo em etanol, acetona e isopropanol, possivelmente, proporcionou o menor rendimento de extração, esses solventes aparentam maior polaridade quando comparado ao hexano (TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012).

A viscosidade, tensão superficial e a pressão de vapor dos solventes podem afetar a cavitação e, conseqüentemente, o rendimento de extração. A intensidade da cavitação diminui com o aumento da tensão superficial e da viscosidade (LEE; FU; CHONG, 2012). O etanol e o isopropanol apresentam viscosidade (1.1 cP para o etanol e 2,05 cp para isopropanol) superiores quando comparado com o hexano e a acetona (0.36 cP para a acetona e 0.31 cP para a hexano). O maior valor da viscosidade prejudica a cavitação. Com relação à tensão superficial, o etanol ($2,23 \times 10^{-2}$ N/m), acetona ($2,37 \times 10^{-2}$ N/m) e

isopropanol ($2,17 \times 10^{-2}$ N/m) apresentam valores superiores ao hexano ($1,79 \times 10^{-2}$ N/m), o aumento da tensão superficial aumenta a força de coesão entre as moléculas dos solventes dificultando o processo de cavitação (LEE; FU; CHONG, 2012). A menor viscosidade da acetona comparada ao etanol pode ter favorecido a extração de óleo das sementes de marolo.

Figura 3 – Extração de óleos das sementes de marolo assistida por ultrassom.



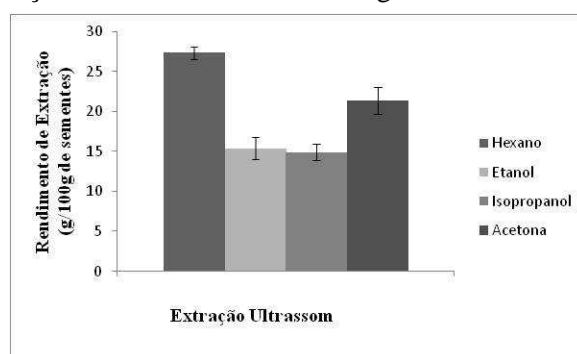
Li et al. (2014b), extraíndo óleo de sementes de perilla utilizando hexano assistido por ultrassom (frequência 50 kHz) com as seguintes condições 30 °C, relação sólido líquido de 1:5 e tempo de extração iguais a 15 minutos, obtiveram rendimento de extração de óleo igual a 28,55 g/100 g de sementes. As sementes de perilla, segundo os autores, apresentam teor de óleo inicial igual a 37,8 g/100 g de sementes, representando 75,5 % de eficiência de extração. Eficiência de extração superior foi encontrada, neste trabalho, ao utilizar o hexano (95,8 %) para as extrações do óleo presente nas sementes de marolo.

Oliveira, Barros e Gimenes (2013), ao extrair óleo de sementes de maracujá assistido por ultrassom (44 kHz, relação sólido-líquido de 1:4, temperatura ambiente e tempo de 60 minutos), encontraram rendimentos de extrações iguais a 23,8 g/100g de semente para a acetona, 16,6 g/100g de sementes para o etanol, 15,1 g/100g de sementes para o isopropanol e 16,5

g/100g de sementes para o hexano. Resultados esses diferentes aos encontrados no presente trabalho.

Os rendimentos de extrações de óleo assistido por ultrassom para as sementes de graviola são apresentados na Figura 4. O solvente que mais extraiu óleo foi o hexano (27,32 g/100g de sementes) seguido da acetona (21,36 g/100 g de sementes). O etanol e isopropanol apresentaram rendimentos de extrações semelhantes e inferiores aos demais solventes.

Figura 4 - Extração de óleos das sementes de graviola assistida por ultrassom.



Hu et al. (2012), verificando a influência do solvente no processo de extração de óleo de cártamo assistido por ultrassom (35 °C, sólido-líquido 1:7 e tempo de 40 minutos), obtiveram como resultado que o solvente hexano (aproximadamente 27 g/100 g de sementes) apresentou rendimento de extração bastante superior ao do etanol (aproximadamente 12 g/100 g de sementes).

Para a extração assistida por ultrassom, foi utilizado o tempo de 60 minutos. De acordo com Li et al. (2014b), tempos superiores a 30 minutos não aumentam a extrações de sólidos solúveis presentes em sementes de perilla, no mesmo estudo, os autores mostraram que o aumento da temperatura para valores superiores a 30 °C aumentaram o rendimento de extrações.

3.3 Extração Shaker

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos da extração de óleos das sementes de marolo em batelada utilizando o shaker. O menor rendimento de extração para as sementes de marolo foi de 17,51 g de óleo/100 g de sementes para o etanol a 35 °C, enquanto o hexano apresentou rendimento de extração igual a 29,47 g de óleo/100g de sementes na mesma temperatura.

Tabela 1 - Rendimentos de extrações utilizando shaker para sementes de marolo.

T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
35	17,51±1,09 ^{c,3}	29,47±0,62 ^{b,1}	22,57±0,75 ^{c,2}	21,96±0,63 ^{a,2}
45	22,18±0,37 ^{b,3}	30,82±0,42 ^{a,1}	26,22±0,95 ^{b,2}	26,19±0,70 ^{b,2}
55	23,58±0,52 ^{a,3}	30,99±0,29 ^{a,1}	28,29±0,69 ^{a,2}	27,78±1,51 ^{b,2}

* Médias seguidas das letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey
 Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

O rendimento de extração utilizando etanol apresentou aumento de 4,67 g de óleo/100g de sementes ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45 °C e um aumento de 1,4 g de óleo/100 g de sementes ao aumentar de 45 °C para 55 °C. Franco et al. (2007) observaram um aumento na solubilidade de óleo rosa rubiginosa em etanol com um aumento na temperatura. De acordo com os autores, embora solubilidade aumente com a elevação da temperatura para etanol, a mesma será mais elevada em hexano, quando se utilizam menores proporções de sólido-líquido, porque o hexano apresenta maior capacidade extrair compostos apolares.

Oliveira, Barros e Gimenes (2013), ao estudar a extração de óleos de sementes de maracujá em processos utilizando Shaker (40 °C, relação de sólido:líquido de 1:4 e tempo total de 16 horas) tiveram como resultados os rendimentos de extrações iguais a 17,4 g/100 g de sementes para a acetona, 13,7

g/100 g de sementes para o etanol, 17 g/100 g de sementes para o isopropanol e 23,6 g/100 g de sementes para o hexano.

Os resultados dos rendimentos de extrações de óleos presentes nas sementes de graviola para os diferentes solventes e temperaturas são apresentados na Tabela 2. Ao analisar cada solvente nas três diferentes temperaturas estudadas, pode-se observar que a extração utilizando etanol, hexano e acetona apresentaram o mesmo comportamento com relação ao aumento de temperatura, não existindo diferença significativa entre as extrações realizadas a 45 °C e 55 °C e as mesmas foram superiores às extrações realizadas a 35 °C. Os tratamentos utilizando isopropanol como solvente não apresentaram diferenças significativas nos rendimentos de extrações ao modificaram suas temperaturas.

Tabela 2 - Rendimentos de extrações utilizando shaker para sementes de graviola.

T (°C)	Etanol	Hexano	Isopropanol	Acetona
35	16,13±0,25 ^{b2}	25,08±0,71 ^{b1}	16,36±0,46 ^{a2}	16,99±0,93 ^{b2}
45	18,28±0,76 ^{a23}	26,47±0,37 ^{a1}	16,97±0,65 ^{a3}	19,35±0,38 ^{a2}
55	18,93±0,82 ^{a2}	26,85±0,85 ^{a1}	16,74±0,72 ^{a3}	20,01±0,70 ^{a2}

* Médias seguidas das letras iguais na mesma coluna não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey
Médias seguidas de números iguais na mesma linha não apresentaram diferenças estatísticas, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey

A análise em conjunto dos valores médios dos rendimentos de extrações para os diferentes solventes em diferentes processos mostrou que utilização de hexano não apresentou diferenças significativas entre os diferentes métodos de extrações de óleos presentes nas sementes de sementes de marolo.

Com relação às extrações de óleo das sementes de graviola, podemos observar que a extração por Soxhlet foi a que obteve o maior rendimento (30,35 g/100 g sementes). A extração com o solvente hexano e utilizando ultrassom apresentou rendimento de extração semelhante a extrações em Shaker em qualquer temperatura (35 °C, 45 °C e 55 °C).

3.4 Extração enzimática

As extrações enzimáticas (Tabela 3) apresentaram rendimentos de extrações iguais a 8,82 g de sólidos solúveis/100 g de sementes para o marolo (28,36 % de óleo extraído) e 11,15 g de sólidos solúveis/100g de sementes para a graviola (37,79 % de extração). Na extração enzimática, pode ser levado em consideração que diferentes condições experimentais (tamanho de partícula do material, relação sólido/liquido, concentração de enzima, o tempo de extração, composição da matriz oleoginosa, temperature, pH, entre outros fatores) afetam o rendimento final obtido.

Tabela 3 - Rendimento da Extração enzimática do óleo da semente de frutos do cerrado.

Sementes	Extrato etéreo na torta	Rendimento g/100g de sementes
Marolo	22,28±1,36	8,82
Graviola	18,35±1,95	11,15

Resultados diferentes para os processos de extrações, utilizando enzima, são encontrados na literatura. Xie, Dunford e Goad (2011), estudando a extração enzimática de óleo de germem de trigo (teor de lipídios inicial de 12,55 g de óleo/100 g de germe de trigo), obtiveram rendimentos de extrações iguais 50 % (6,27 g de óleo /100 g) para a Alcalase 2.4L FG e 10 % (1,25 g/100 g) para a enzima Viscozyme L.

Latif et al. (2011), extraindo óleo de sementes de moringa, obtiveram rendimentos de extrações iguais a 22,5 g/100 g de sementes (69,44 % de rendimento da extração) para a protease Protex 7L e 20,9 g/100 g de sementes (64,5 %) para Viscozyme L.

Mariano, Couri e Freitas (2009), analisando a extração de óleo de polpa de pequi utilizando extrato enzimático com atividades de endoglucase e poligalacturonase, obtiveram rendimento de extração de, aproximadamente, 22 % do total de lípidos presentes na polpa.

Em comparação aos demais processos de extrações presentes neste trabalho, a extração enzimática foi a que obteve o menor rendimento de extração. Com relação a essas extrações, é necessário realizar novos estudos com o objetivo de otimizar o processo de extração enzimática e obter maiores rendimentos de extrações.

As extrações aquosas enzimáticas resultaram numa emulsão que precisa ser quebrada para recuperação de óleo. As emulsões podem ser quebradas por centrifugação ou ajuste do pH da solução até o ponto isoelétrico das proteínas. Outra alternativa tecnológica é secar o óleo obtido em spray dryer, utilizando as proteínas presentes como material encapsulante, obtendo um óleo mais estável e de fácil manipulação (XIE; DUNFORD; GOAD, 2011).

4 CONCLUSÃO

Ao investigar a extração de óleo das sementes de marolo e graviola utilizando solventes alternativos (acetona, isopropanol e etanol) e hexano, verificamos a viabilidade técnica de alternativas para a extração convencional de óleos presentes nas sementes. O maior rendimento de extração foi obtido usando hexano por meio da extração *soxhlet* (32,36 g/100 g de semente de marolo e 31,03 g/100 g de sementes de graviola). Os rendimentos da extração com *soxhlet* de óleo de graviola e marolo com acetona, isopropanol e etanol foram similares. Para a extração do óleo presente nas sementes de marolo e graviola por agitação em Shaker, o aumento da temperatura de 45 °C para 55 °C não favoreceu a extração. Quando comparado os solventes sob a temperatura de 45 °C para as sementes de marolo, o hexano foi o que mais extraiu (30,79 g/100 g de sementes), e os solventes alternativos que obtiveram os maiores rendimentos foram a acetona (26,17 g/100 g de sementes) e o isopropanol (26,20 g/100 g de sementes). Para as sementes de graviola, nas mesmas condições, os solventes alternativos que mais extraíram foram a acetona (19,35 g/100 g de semente) e o etanol (18,28 g/100 g de semente). Quando se utilizou a técnica de ultrassom, pode-se observar o maior rendimento de extração para o hexano (29,81g/100g de sementes de marolo e 27,32g/100 de sementes de graviola). A extração assistida por ultrassom, utilizando o solvente hexano, torna-se uma alternativa para o processo convencional. As extrações pelo método enzimático apresentaram os menores rendimentos de extrações, existindo a necessidade da otimização destes processos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society**: including additions and revisions. 6. ed. Champaign: AOCS; 2009. 1200 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**: volume 2. 16. ed. Washington: AOAC, 1998. 1115 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemistry**. 17. ed. Washington: AOAC, 2005. 1410 p.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911-917, Aug. 1959.

CAMPBELL, K. A. et al. Advances in aqueous extraction processing of soybeans. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 88, n. 4, p. 449-465, Apr. 2011.

CHABRAND, R. M.; GLATZ, C. E. Destabilization of the emulsion formed during the enzyme-assisted aqueous extraction of oil from soybean flour. **Enzyme and Microbial Technology**, Nova York, v. 45, n. 1, p. 28-35, July 2009.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINE, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, Nov. 2015.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análise e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 36-41, jul./dez. 2008.

FRANCO, D. et al. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 79, n. 1, p. 150-157, Mar. 2007.

HU, A.-J. et al. Kinetic model and technology of ultrasound extraction of safflower seed oil. **Journal of Food Process Engineering**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 278-294, Apr. 2012.

- KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, p. 503-507, Mar. 2016.
- LATIF, S. et al. Aqueous enzymatic process for oil and protein extraction from *Moringa oleifera* seed. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 113, n. 8, p. 1012-1018, Aug. 2011.
- LEE, S. Y.; FU, S. Y.; CHONG, G. H. Ultrasound-assisted extraction kinetics, fatty acid profile, total phenolic content and antioxidant activity of green solvents' extracted passion fruit oil. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 50, n. 8, p. 1831-1838, Aug. 2015.
- LI, H. Z.; PORDESIMO, L.; WEISS, J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. **Food Research International**, Essex, v. 37, n. 7, p. 731-738, Aug. 2004.
- LI, H.-Z. et al. Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 76, p. 18-24, Dec. 2015.
- LI, Y. et al. Optimization of ethanol-ultrasound-assisted destabilization of a cream recovered from enzymatic extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 91, n. 1, p. 159-168, Jan. 2014a.
- LI, Y. et al. Ultrasound-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from perilla (*Perilla frutescens* L.) seeds. **Cyta-Journal of Food**, Reynosa, v. 12, n. 1, p. 16-21, Jan. 2014b.
- LOU, Z. et al. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 98, n. 1, p. 13-18, May 2010.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 231-235, Mar. 2013.
- MARIANO, R. G. de B.; COURI, S.; FREITAS, S. P. Enzymatic technology to improve oil extraction from caryocar brasiliense camb (PEQUI) pulp. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 3, p. 637-643, set. 2009.

MULET, A. et al. New food drying technologies: use of ultrasound. **Food Science and Technology International**, Londres, v. 9, n. 3, p. 215-221, June 2003.

OLIVEIRA, R. C. de; BARROS, S. T. D. de; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug. 2013.

PORTO, C. da; DECORTI, D.; NATOLINO, A. Microwave pretreatment of Moringa oleifera seed: Effect on oil obtained by pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction and Soxhlet apparatus. **Journal of Supercritical Fluids**, Cincinnati, v. 107, p. 38-43, Jan. 2016.

PRADO, J. M. et al. Supercritical fluid extraction of grape seed: process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 109, n. 2, p. 249-257, Mar. 2012.

REN, G. et al. Enhanced extraction of oil from flaxseed (*linum usitatissimum* L.) using microwave pre-treatment. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 64, n. 10, p. 1043-1047, Oct. 2015.

RIBEIRO, M. C. et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 2, p. 386-392, abr./jun. 2012.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVAL, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, Nov. 2010.

RUSSIN, T. A. et al. Alternative techniques for defatting soy: a practical review. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 2, p. 200-223, Feb. 2011.

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, Londres, v. 97, n. 2, p. 209-217, June 2007.

TAGHVAEI, M. et al. The influence of cooking process on the microwave-assisted extraction of cottonseed oil. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 2, p. 1138-1144, Feb. 2015.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Berlin, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

VILKHU, K. et al. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry: a review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 161-169, Apr. 2008.

VIT, P.; SANTIAGO, B.; PEREZ-PEREZ, E. M. Chemical composition and antioxidant activity of the pulp, leaves and seeds of soursop *Annona muricata* L. **Interciencia**, Caracas, v. 39, n. 5, p. 350-353, May 2014.

XIE, M.; DUNFORD, N. T.; GOAD, C. Enzymatic extraction of wheat germ oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 88, n. 12, p. 2015-2021, Dec. 2011.

YANG, X.-Q. et al. Extraction and characterization of seed oil from naturally grown Chinese Tallow Trees. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 90, n. 3, p. 459-466, Mar. 2013.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 9, n. 2, p. 147-160, June 2002.

ZHANG, Y. S.; ZHAO, Y. W. Study on ultrasonic wave extraction of kiwifruit seed oil. **Journal Chinese Cereals Oils**, Pequin, v. 21, n. 1, p. 116-118, 2006.