



**ANA CRISTINA MOREIRA ANDRADE ARAÚJO**

**OBTENÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTES DOS  
FRUTOS DO CERRADO PEQUI (*Caryocar  
brasiliense* Camb) E MURICI (*Byrsonima  
crassifolia*) UTILIZANDO DIFERENTES  
SOLVENTES NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO**

**LAVRAS – MG  
2016**

**ANA CRISTINA MOREIRA ANDRADE ARAÚJO**

**OBTENÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTES DOS FRUTOS DO CERRADO  
PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb) E MURICI (*Byrsonima crassifolia*)  
UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES NO PROCESSO DE  
EXTRAÇÃO**

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

Orientadora  
Dra. Fabiana Queiroz

**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).**

Araújo, Ana Cristina Moreira Andrade.

Obtenção do óleo de sementes dos frutos do cerrado pequi (*Caryocar  
brasiliense* Camb) e murici (*Byrsonima crassifolia*) utilizando diferentes  
solventes no processo de extração / Ana Cristina Moreira Andrade  
Araújo. – Lavras: UFLA, 2016.

118 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras,  
2016.

Orientador(a): Fabiana Queiroz.

Bibliografia.

1. Sólidos solúveis. 2. Rendimento. 3. Fenólicos. 4. Parâmetros  
termodinâmicos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**ANA CRISTINA MOREIRA ANDRADE ARAÚJO**

**OBTENÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTES DOS FRUTOS DO CERRADO  
PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb) E MURICI (*Byrsonima crassifolia*)  
UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES NO PROCESSO DE  
EXTRAÇÃO**

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

APROVADA em 28 de abril de 2016

Dr. Roney Alves da Rocha                      UFLA

Dra. Joelma Rezende Durão Pereira        UNILAVRAS

Dra. Fabiana Queiroz  
Orientadora

**LAVRAS - MG  
2016**

A Deus, por me proporcionar esta oportunidade. À minha mãe, Cristina, que é meu exemplo de vida e de profissional, por sempre confiar em mim e me fazer acreditar que eu era capaz, nunca deixando que eu perdesse a minha fé,

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado, dando-me forças nos momentos em que mais preciso e por nunca me abandonar.

À minha mãe, Cristina, por ser a melhor mãe do mundo, a melhor amiga e a melhor conselheira. Obrigada por se fazer sempre presente em minha vida e acreditar em mim durante todo o tempo.

Ao meu pai (*in memoriam*), por todo o carinho e ensinamento deixados. Sei que está vibrando com a minha conquista aí do céu. Saudade eterna.

Aos meus irmãos, Juliana e Vinícius, e aos meus cunhados, Rodolfo e Pri, pela amizade e incentivo.

À minha família, pelo apoio, por estarem sempre comigo.

Ao Léo, pelo carinho, pelo companheirismo e por ter me dado forças nos momentos em que me sentia mais fraca.

Aos meus amigos, por torcerem sempre por mim, em especial à amiga Thá, pela disponibilidade em me ajudar na realização do trabalho.

Ao Dudu, pela paciência e auxílio durante a execução de todo o projeto.

À Tina, pelo acolhimento, por toda a ajuda e por todo o ensinamento.

À minha orientadora, Fabiana, por ser exemplo de profissional, pela orientação, pelo apoio e pela compreensão.

Aos membros da banca, Roney Alves da Rocha e Joelma Rezende Durão Pereira, pela disponibilidade em fazerem parte como membros na defesa da dissertação.

À Helô pela ajuda nas análises e pelas boas conversas no laboratório.

À Bruna e ao André, por toda a ajuda na realização das análises.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela estrutura oferecida ao executar o projeto de mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e à FAPEMIG, pelo

apoio financeiro ao projeto.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que esta etapa fosse vencida.

## RESUMO

Um relevante número de espécies frutíferas do cerrado ainda é pouco explorado, levando-se em conta a diversidade de aplicações que os produtos e os subprodutos oriundos desses frutos podem ter. É de grande importância conhecer a caracterização química e os componentes bioativos de todas as partes das frutas (casca, polpa e semente), pois o descarte de partes não utilizadas, dentre elas as sementes, acaba gerando muitos resíduos ao meio ambiente. Encontrar alternativas de aproveitamento para esses resíduos torna-se interessante, tendo em vista que, além de diminuir a quantidade de resíduos gerada, pode-se aumentar o valor agregado dos mesmos. Este trabalho foi realizado com os objetivos de caracterizar as sementes de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e murici (*Byrsonima crassifolia*) e avaliar os rendimentos das extrações dos óleos presentes nelas, utilizando diferentes solventes orgânicos (etanol, hexano, isopropanol e acetona) e suas misturas, tendo sempre o etanol como solvente base nas misturas, empregando diferentes temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C) e utilizando a razão mássica semente:solvente de 1:5. Cálculos dos parâmetros termodinâmicos dos processos de extrações foram realizados. A caracterização das sementes demonstrou que as sementes são boas fontes de lipídeos e de compostos fenólicos. Maiores rendimentos de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes foram encontrados com o uso de hexano e temperatura de 55 °C. A adição de hexano ao solvente base etanol nas misturas e o aumento da temperatura influenciaram positivamente o processo de extração. As análises termodinâmicas dos dados inferiram em  $\Delta H$  e  $\Delta S$  positivas e  $\Delta G$  negativas, mostrando que os processos de extração foram endotérmicos e espontâneos.

Palavras-chave: Extração por solvente. Sólidos solúveis. Rendimento. Fenólicos. Parâmetros termodinâmicos.



## ABSTRACT

A significant number of fruit species of the Brazilian Midwest are still little exploited taking into account the diversity of applications that the products and by-products coming from these fruits can have. It is highly important to know about the chemical characterization and the bioactive compounds from every part of the fruit (fruit peel, pulp and seed), because the disposal of the unutilized parts, including the seeds, generates a lot of waste to the environment. Find new alternatives of use to these waste become interesting because not only can decrease the amount of waste being generated but also adds more value to it. This work had as an objective characterize the pequi's (*Caryocar brasiliense*) and Murici's (*Byrsonima crassifolia*) seeds and evaluate the oil extraction efficiency in them, using different kinds of organic solvents (ethanol, hexane, isopropanol and acetone) and its mixes, always having ethanol as a main solvent in the mix, putting into different temperatures (35°C, 45°C and 55°C) and using the mass ratio seed:solvent of 1:5. The analyses of thermodynamic parameters in the extraction process were realized. The characterization of the seeds has shown that they are good sources of lipids and phenolic compounds. Higher efficiency in the extraction of soluble solids in the seed was discovered using hexane and temperature of 55°C. The use of hexane in the ethanol solvent solution, and the increase of the temperature had a positively influence at the extraction process. The thermodynamic analysis of the data reported in positive  $\Delta H$  e  $\Delta S$  and negative  $\Delta G$ , showing that the extractions processes were endothermic and spontaneous.

Keywords: Extraction by solvent. Soluble solids. Yield. Phenolics. Thermodynamic parameters.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	10
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
<b>2.1</b>	<b>Cerrado</b> .....	13
<b>2.2</b>	<b>Pequi</b> .....	14
<b>2.3</b>	<b>Óleo de pequi</b> .....	19
<b>2.4</b>	<b>Murici</b> .....	22
<b>2.5</b>	<b>Óleo de murici</b> .....	25
<b>2.6</b>	<b>Técnicas convencionais utilizadas para extração de óleos</b> .....	25
<b>2.6.1</b>	<b>Extração por solventes</b> .....	26
<b>2.6.1.1</b>	<b>Tipo de solvente no processo de extração</b> .....	27
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	30
	<b>SEGUNDA PARTE</b> .....	40
	<b>ARTIGO 1</b> Caracterização físico-química das sementes de Murici ( <i>Byrsonima crassifolia</i> ) e Pequi ( <i>Caryocar brasiliense</i> Camb).....	40
	<b>ARTIGO 2</b> Análise termodinâmica e de rendimento de extração do óleo das sementes de Murici ( <i>Byrsonima crassifolia</i> ) e Pequi ( <i>Caryocar brasiliense</i> Camb) utilizando diferentes solventes e misturas .....	72

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

O Brasil tem o Cerrado como o seu segundo maior bioma, em extensão (RIBEIRO; WALTER, 2008), sendo superado apenas pela Amazônia. Uma grande riqueza florística é determinada por uma diversidade de paisagens apresentada pelo Cerrado, destacando sua flora como a mais rica entre as savanas do mundo (MENDONÇA et al., 1998).

O termo cerrado é comumente utilizado para definir o conjunto de ecossistemas (savanas, matas, campos e matas de galeria) que ocorrem no Brasil Central (EITEN, 1977; RIBEIRO; SANO; SILVA, 1981).

O cerrado apresenta espécies nativas com grande potencial para utilização relacionada com suas múltiplas utilidades e com a sua adaptação ao ambiente. A reprodução dessas espécies se dá, principalmente, via sementes, o que garante, de forma essencial, a manutenção da variabilidade genética (DIGNART, 1998).

Diferentes espécies do Cerrado têm potencial econômico, podendo ser lucrativas para pequenos produtores, como ornamentais, melíferas, alimentares, medicinais, madeireiras, corticosas, oleaginosas, tinturais, na produção de fibras e de arranjos artesanais, dentre outras (ALMEIDA, 1998b).

Barbosa (1996) cita que a região do cerrado apresenta grande número de espécies frutíferas com frutos comestíveis que são utilizados por populações há muito tempo. O consumo dessas frutas nativas se dá tanto ao natural quanto na forma de doces, mingaus, bolos, pães, biscoitos, geleias e licores (ALMEIDA, 1998a). O cerrado brasileiro tem um grande número de espécies frutíferas exóticas e nativas ainda não exploradas comercialmente (ALMEIDA et al., 2011).

Dentre as frutíferas nativas do cerrado, o pequi, que é a planta produtora do pequi, fruto de secular aproveitamento, merece atenção especial, seja pela sua elevada incidência nos cerrados ou pelas características sensoriais de seu fruto. É muito apreciado nas diferentes regiões do Brasil e utilizado para os mais diversos fins.

A amêndoa comestível encontrada no pequi ainda é pouco explorada. Tanto a polpa como a amêndoa nele encontradas são ricas em riboflavina, tiamina, provitamina A e em óleos que lhes conferem grande valor nutritivo. A amêndoa é utilizada na fabricação de alguns produtos, como paçoca e óleo branco (POZO, 1997).

Já o murici é um fruto do cerrado que cresce em árvores pequenas. Quando maduro, tem aspecto amarelado e forte odor, semelhante ao de queijo rançoso (ALVES; FRANCO, 2003; REZENDE; FRAGA, 2003). O consumo do fruto murici se dá de diversas maneiras, podendo ser *in natura*, cristalizado, em forma de polpas utilizadas em refrescos, sorvetes, cremes, iogurtes, doce em pasta e licores, e também misturado com farinha de mandioca (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2005). No entanto, o murici é pouco explorado, do ponto de vista econômico (SOUZA; LORENZI, 2008). Na literatura, informações relacionadas à extração de óleo das sementes desse fruto são muito escassas, portanto, sua amêndoa pouco explorada. Assim, faz-se necessário um estudo mais aprofundado sobre o seu aproveitamento.

Os objetivos, no presente trabalho, foram caracterizar as sementes de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e murici (*Byrsonima crassifolia*) e avaliar os rendimentos das extrações dos óleos nelas presentes, utilizando diferentes solventes orgânicos (etanol, hexano, isopropanol e acetona) e suas misturas, tendo sempre o etanol como solvente base nas misturas, empregando diferentes

temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C) e utilizando a razão mássica semente:solvente de 1:5.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Cerrado**

Dentre todos os países do mundo, o Brasil é o que tem a maior diversidade biológica do planeta, abrigando, aproximadamente, 30% das espécies de plantas e de animais existentes no mundo. A distribuição da rica fauna e flora no espaço geográfico brasileiro acontece em seis grandes biomas: Cerrado, Campos e Florestas Meridionais, Floresta Atlântica, Caatinga, Floresta Amazônica e Pantanal (RIBEIRO; WALTER, 2008).

O cerrado é um bioma que abrange uma área de, aproximadamente, 207 milhões de hectares (MACEDO, 1996) e parte dos estados da Bahia, Goiás, Minas Gerais, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Paraná, Piauí, São Paulo e Tocantins, além do Distrito Federal. É o segundo maior bioma brasileiro e cobre aproximadamente 22% do território nacional. Nessa área são encontrados um terço da biodiversidade brasileira e, aproximadamente, 5% da flora e da fauna mundiais, podendo ser considerada a savana mais biologicamente diversificada do mundo (HOGAN; CUNHA; CARMO, 2002; SAWYER, 2002). O cerrado, apesar de apresentar alta diversidade vegetativa e ser rico em espécies frutíferas (NAVES, 1999), tem um valor estimado de apenas 20% de área natural sem alteração (VIEIRA; COSTA, 2007).

Segundo Chaves (2003) e Silva et al. (2001), seu solo é profundo e de boa drenagem, mas também bastante ácido e com baixa fertilidade. O clima é estacional, apresentando duas estações bem definidas, uma no período chuvoso, entre os meses de outubro a março, seguida por um período seco, de abril a setembro. A precipitação neste bioma varia de 600 a 2.200 mm anuais, sendo a média anual de 1.500 mm (FERREIRA, 2008). Normalmente, as temperaturas são amenas ao longo do ano, entre 22 e 27 °C, em média, sendo a máxima de 40

°C. É neste bioma que se encontra o divisor de águas das três grandes bacias hidrográficas do Brasil, a Amazônica, a do Paraná e a do São Francisco (GOMES, 2008).

Por apresentarem elevado valor nutricional, os frutos das espécies nativas do Cerrado ocupam lugar de destaque. Além disso, os atrativos sensoriais, como cor, sabor e aroma peculiares e intensos, ainda pouco explorados comercialmente, aumentam o interesse por esses frutos (ALMEIDA et al., 1998b, 1998c; ALMEIDA; SILVA, 1994).

## 2.2 Pequi

Existem diversas espécies nativas com potencial econômico frutífero na região do cerrado que merecem atenção, dentre elas a *Caryocar brasiliense* Camb., popularmente conhecida como pequi. O pequi é uma árvore típica dos chapadões areníticos e sua presença se dá em áreas de cerrado, assim como em zonas de transição para a floresta amazônica, para a caatinga e para o pantanal. A família Caryocaraceae abrange dois gêneros e, aproximadamente, 25 espécies, sendo que no Brasil ocorrem os dois gêneros e 13 espécies, distribuídas em 10 *Caryocar* e três *Anthodiscus* (SOUZA; LORENZI, 2008).

É conhecido pelos nomes vulgares de piqui, pequi, pequiá, amêndoa do espinho, grão de cavalo, amêndoa do Brasil e pequi. Sua ocorrência se dá em todo o cerrado brasileiro, apresentando boa adaptação a condições ecológicas mais diversas. O nome “pequi” é de origem indígena, derivado de *py* (pele) e *qui* (espinho) (MAGALHÃES et al., 1988), referindo-se aos espinhos do endocarpo do fruto (ALMEIDA; SILVA, 1994; HERINGER, 1969).

Pelo fato de apresentar alto valor econômico (ARAÚJO, 1995; RIBEIRO, 2000) e nutricional (ALMEIDA et al., 1998c; ALMEIDA; SILVA,

1994; SANO; ALMEIDA, 1998; SILVA et al., 1994, 2004; VERA, 2005), o pequi é conhecido como “ouro do cerrado”.

Segundo Macedo (2005), o pequizeiro é considerado a árvore símbolo do cerrado. É uma planta arbórea com distribuição neotropical e, frequentemente, de porte alto (SILVA JÚNIOR et al., 2005). De acordo com Naves (1999), o qual realizou estudos sobre espécies nativas do cerrado, em Goiás, o pequizeiro predomina sobre as outras espécies, tanto em área de ocorrência como em frequência.

A constituição do pequi se dá pelo exocarpo ou pericarpo de coloração esverdeada ou marrom-esverdeada, mesocarpo externo, polpa branca com coloração pardo-acinzentada e mesocarpo interno, que constitui a porção comestível do fruto, apresentando coloração amarelada (Figura 1). Quando o fruto se encontra maduro, o mesocarpo interno separa-se facilmente do mesocarpo externo. O endocarpo, que é espinhoso, realiza o papel de proteção da semente ou amêndoa, que é revestida por um tegumento fino e marrom, sendo também uma porção comestível (MELO JÚNIOR et al., 2004).

Figura 1 - Aspectos morfológicos do pequi.



Fonte: Alves et al. (2012)



O pequi tem sementes reniformes, de cor branca (ALMEIDA et al., 1998b; ALMEIDA; SILVA, 1994; SILVA et al., 1992), em número de uma a quatro por fruto, envolvidas pelo mesocarpo amarelo-claro e carnoso (ALMEIDA et al., 1998b; SILVA et al., 1992).

Usualmente, a floração do pequizeiro ocorre de agosto a novembro, com pico em setembro. Já a frutificação se dá de novembro a fevereiro (ALMEIDA et al., 1998b), mas podem ser encontrados frutos fora dessas épocas (RIBEIRO, 2000).

Pesquisas envolvendo o pequizeiro foram desenvolvidas, como a realizada por Vera et al. (2005) que avaliaram e caracterizaram fisicamente os frutos de pequizeiro no estado de Goiás e obtiveram a altura média dos frutos de 5,8 cm. As médias dos diâmetros menores e maiores encontradas foram, respectivamente, 5,54 cm e 6,48 cm, o que confere certa conformação esférica dos frutos.

Almeida et al. (1998b) citam que o fruto pode ser considerado maduro quando sua casca, que permanece sempre da mesma cor verde-amarelada, amolece. Partida a casca, são encontradas, em cada fruto, uma, duas, três ou quatro amêndoas tenras envoltas por uma polpa amarela, branca ou rósea, tida como o verdadeiro atrativo da planta. O invólucro é revestido por uma polpa amarelada, pastosa, farinácea e oleaginosa.

O pequi pode ser utilizado para fins variados. Sua utilização na culinária como fonte de vitaminas e na extração de óleos para a fabricação de cosméticos é um dos motivos que o tornam uma espécie de interesse econômico (ALMEIDA; SILVA, 1994).

Na literatura são encontrados diversos estudos sobre o valor nutricional do pequi. Segundo Almeida et al. (1998b), sua polpa tem cerca de 60% de óleo comestível e é rica em vitamina A e proteínas. Vilas Boas (2004) determinou o teor de fibras na polpa e encontrou um teor de, aproximadamente, 13%. A partir

desses valores encontrados, pode-se dizer que o pequi tem destaque quando utilizado na complementação alimentar e na nutrição humana.

Ainda de acordo com Almeida et al. (1998c), em relação aos minerais, a polpa do pequi apresenta Na (20,9 mg/g), Fe (15,57 mg/g), Mn (5,69 mg/g), Zn (65,32 mg/g), Cu (4,0 mg/g), Mg (0,05 mg/g), P (0,06 mg/g e K (0,18 mg/g). Já a amêndoa apresenta Na (2,96 mg/g), Fe (26,82 mg/g), Mn (14,37 mg/g), Zn (53,63 mg/g) e Cu (15,93 mg/g). Observa-se, portanto, que a associação do consumo de polpa e de amêndoa do pequi constitui enriquecimento importante da dieta humana, em manganês e fósforo. É importante ressaltar que o teor dos principais macro e micronutrientes encontrados no pequi varia sazonalmente, sobretudo de N, P e K.

Estudos realizados com o pequi nas últimas décadas têm revelado também a presença de quantidades importantes de alguns compostos bioativos nesse fruto (MIRANDA-VILELA; RESCK; GRISOLIA, 2008). Roesler et al. (2008) realizaram estudos nos quais os extratos das diferentes partes do pequi foram importantes fontes naturais de antioxidantes e tiveram ação inibidora da peroxidação lipídica induzida quimicamente utilizando método biológico.

A presença de carotenoides no pequi, que são compostos bioativos, tem sido pesquisada por alguns autores, devido à coloração amarelo-alaranjada da polpa desse fruto (ALVES et al., 2008; AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2004; LIMA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2006), sendo essa coloração da polpa um indício da presença desses constituintes. Em alguns estudos já realizados foram reveladas quantidades importantes de carotenoides, ultrapassando os limites encontrados nos frutos mais convencionais.

Os estudos que confirmaram a presença de compostos bioativos no pequi foram importantes para que se intensificassem outras pesquisas com esse fruto, especialmente na área farmacêutica e na área de alimentos, a fim de entender quais os benefícios do mesmo para a saúde e suas alternativas de

consumo pela população (AGUILAR et al., 2012; CASTRO et al., 2008; LIMA et al., 2010; KHOURI et al., 2007; LOPES et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2011; PAULA-JÚNIOR et al., 2006).

Um dos problemas relacionados à utilização dessa riqueza abundante do cerrado é a restrição aos meses de safra, período em que ocorre intensa comercialização dos frutos (ALMEIDA et al., 1998a). A sazonalidade é realmente um fator que limita o acesso da população ao pequi. Além de apresentar o sabor como um atrativo, ainda é fonte de proteínas, sais minerais e lipídeos, que auxiliam significativamente o seu valor calórico (ARAÚJO, 1995).

Uma prática comum realizada por indústrias processadoras de produtos que utilizam a polpa é se desfazer do restante do fruto após a sua retirada, o que tem contribuído para um menor valor agregado ao pequi, além de constituir subproduto descartado no meio ambiente. Com isso, o desenvolvimento de métodos que permitam o aproveitamento da amêndoa como mais uma fonte alimentar, por possuir ótimo sabor e valor nutritivo, faz-se necessário (FACIOLI, 1996).

Segundo Oliveira et al. (2006), as características de exploração do pequi são puramente extrativistas. A coleta e o processamento são realizados de forma rústica e a comercialização, na maioria das vezes, é feita por ambulantes. O pequi e seus derivados são comercializados em grande escala no cerrado brasileiro.

Muitas são as famílias que se beneficiam na época de safra do pequi, que constitui fonte de renda e de emprego (SILVA, 2009). Gomes (2000) e Oliveira et al. (2006) relatam que a comercialização dos frutos da região do cerrado pelo trabalhador rural é responsável por até 57% de sua renda anual. Mais especificamente no estado de Goiás, a comercialização do pequi pode representar até 80% da renda do agricultor familiar. No norte de Minas Gerais

esse valor é menor, sendo 17,73% da renda familiar dos produtores representados pela comercialização do pequi (POZO, 1997).

São evidentes a importância e o amplo mercado existente para a produção e a comercialização do pequi, porém, há necessidade de mudanças na forma como o fruto do pequizeiro é explorado. De acordo com Pozo (1997), é possível especular sobre o esgotamento deste fruto em um futuro próximo, levando-se em conta que, atualmente, o processo é puramente extrativista.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos relatando a utilização de frutos do cerrado como matéria-prima na indústria cosmética, como já foi citado, tais como o desenvolvimento de sabonetes em barra com óleo de buriti (BIGHETTI et al., 2008) e emulsões cosméticas com o óleo do pequi (PIANOVSKI et al., 2008). A casca do pequizeiro fornece tinta amarelo – castanho, comumente utilizada pelos tecelões mineiros, sendo a casca, portanto, tintorial, além de ser utilizada em curtume (BRANDÃO; LACA-BUENDÍA; MACEDO, 2002).

O pequi é, geralmente, utilizado na alimentação humana e na indústria caseira para a extração de óleos e produção de licores. É comum que o caroço com a polpa seja cozido com arroz, feijão, galinha, batido com leite, usado para o preparo de licor e para a extração de manteiga (ALMEIDA et al., 1998b; LORENZI, 2000).

### **2.3 Óleo de pequi**

Os óleos vegetais são derivados muito importantes das plantas, dentre os quais aproximadamente 75% são extraídos do endosperma das sementes, enquanto o restante é produzido a partir do pericarpo das frutas (SALAS et al., 2000). O emprego dos óleos vegetais se dá em preparações culinárias e na

fabricação de produtos industrializados comestíveis ou farmacêuticos. Os óleos são de grande relevância na dieta humana (IQBAL; BHANGER, 2007).

Diversas plantas utilizadas como alimentos pelos primeiros povos são ricas em óleo, sugerindo que elas sejam fontes potenciais para a obtenção de lipídeos. Determinadas plantas têm quantidade significativa de óleo na polpa do fruto (mesocarpo), outras na amêndoa e outras em ambos. No que diz respeito ao óleo do mesocarpo dos frutos, este tende a ser rico em ácido oleico (monoinsaturado) e/ou palmítico e recebe a denominação usual de azeite (CLEMENT; LLERAS; VAN-LEEUEWEN, 2005).

Dados da composição em ácidos graxos do óleo da polpa e da amêndoa do pequi demonstraram que estes são constituídos, principalmente, por ácido oleico (53,9%) e ácido palmítico (40,2%) (FACIOLI; GONÇALVES, 1998), que lhes conferem características únicas e valiosas de cristalização e de derretimento, essenciais na fabricação de determinados produtos que têm ponto de fusão próximo à temperatura de 37 °C (CASTANHEIRA, 2005). Devido a essa alta porcentagem de óleo, somada às suas características químicas antioxidantes e algumas características específicas, o óleo de pequi pode ser considerado uma boa fonte de matéria-prima na indústria cosmética (SILVA et al., 1994). O óleo da polpa tem componentes saturados de baixo número de átomos de carbono (6 a 12), ao contrário do óleo da amêndoa do pequi, o qual contém quantidade consideravelmente maior de ácido linoléico, portanto, maior teor em ácidos insaturados que o óleo da polpa.

A quantidade de óleo comestível encontrado na polpa do pequi é significativa (cerca de 60%), sendo também fonte de recursos financeiros para a população das regiões nativas (MAGALHÃES et al., 1988). A amêndoa descascada tem, aproximadamente, 70% de óleo de cor amarelada, cuja composição graxa, conforme catálogo técnico da CRODA, encontra-se exposta na Tabela 1. Este óleo é, portanto, um produto natural e com poder lubrificante,

podendo ser utilizado em diversos produtos cosméticos (CRODA DO BRASIL, 2002).

Tabela 1 - Composição típica dos ácidos graxos do óleo do pequi.

<b>Ácidos graxos</b>	<b>Porcentagem %</b>
Ácido mirístico	0,50
Ácido palmítico	44,30
Ácido palmitoleico	1,30
Ácido esteárico	1,80
Ácido oleico	50,20
Ácido linoleico	1,20
Ácido linolênico	0,70

Fonte: Catálogo técnico Croda do Brasil (2002).

Algumas vantagens são apresentadas pelo pequi em relação a outras culturas, quanto ao teor de óleo e meses de colheita por ano, o que pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 - Características de culturas oleaginosas quanto ao teor de óleo e meses de colheita por ano.

<b>Espécie</b>	<b>Teor de óleo (%)</b>	<b>Meses de colheita/Ano</b>
Dendê/palma	22	12
Coco	55 a 60	12
Babaçu	66	12
Pequi	42,2 a 61,69	4
Girassol	38 a 48	3
Colza/canola	40	3
Mamona	45 a 50	3
Amendoim	40 a 43	3
Soja	18	3
Algodão	15	3

Fonte: Anuário... (2006), Brasil (2005) e Ferreira et al. (1987)

Azevedo-Meleiro e Rodriguez-Amaya (2004) consideram o óleo de pequi como sendo de excelente qualidade, pois a maior parte está constituída por

ácidos graxos insaturados. Os principais ácidos graxos encontrados no óleo da polpa de pequi são oleico (60%) e palmítico (34%).

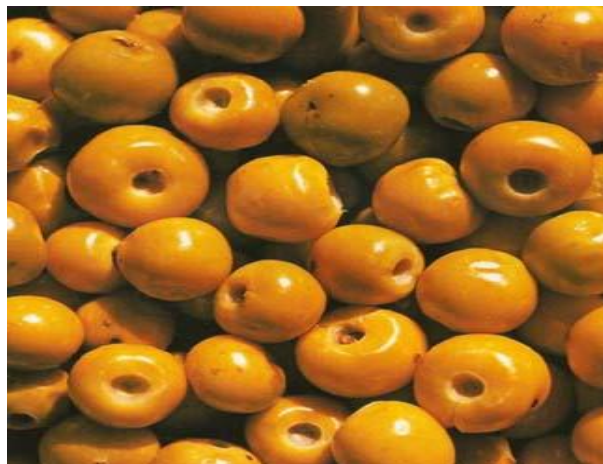
Normalmente, a extração do óleo de pequi é feita com os frutos apanhados *in natura* (CASTANHEIRA, 2005), podendo ser através da prensa mecânica seguida de extração por Soxhlet (DEUS, 2008).

## 2.4 Murici

O gênero *Byrsonima* apresenta cerca de 150 espécies, das quais 60 são encontradas no Brasil (CASTRO et al., 2005; JUDD et al., 1999). Encontra-se distribuído no Distrito Federal e nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Bahia, Tocantins e Paraíba (VIEIRA et al., 2006).

A espécie murici, pertencente à família Malpighiaceae, é uma planta perenifólia, xerófita, secundária, característica e exclusiva das matas de altitude, ocorrendo de maneira moderada a ocasional, no entanto, bastante descontínua e irregular. O muricizeiro pode chegar a 5 m de altura, seu tronco é cilíndrico, sua casca é escura e áspera, e a copa estreita, apresentando folhas rígidas e brilhantes. As flores são amareladas e formam cachos de 10 a 15 cm e a germinação das sementes se dá em substrato argiloso, sendo necessário local sombreado, com desenvolvimento lento. Os solos areno-argilosos são os mais propícios para o desenvolvimento da planta, porém, já foram encontradas espécies vegetando normalmente em solos arenosos e em solos muito argilosos (EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL - EMATER, 2010). O fruto tem, em média, 2 cm de diâmetro, apresentando características bem específicas quando maduro, sendo a casca e a polpa carnosa de um amarelo intenso (Figura 2) com sabor e odor bem marcantes (ALVES; FRANCO, 2003).

Figura 2 – Murici.



Fonte: Linhares (2015)

É popularmente conhecido como “murici”, “murici-pequeno”, “murici-rasteiro”, “orelha-de-veado”, entre outros nomes, sendo utilizado para fins variados, como no preparo de alimentos, como sucos, licores, picolés e geleias, até na medicina tradicional (CAMARGOS et al., 2001).

Há variada utilização popular do murici, que se dá como antiasmático, antitérmico e no tratamento de infecções de pele, e sua casca tem, ainda, efeito antidiarreico e adstringente (BRANDÃO, 1992; CACERES; LOPEZ; JUAREZ, 1993). As folhas associadas aos ramos são antissifilíticas, diuréticas e eméticas. O óleo extraído da semente é utilizado pelas indústrias alimentícia e farmacêutica (FARIA et al., 2002), porém, ainda é pouco explorado, do ponto de vista econômico (SOUZA; LORENZI, 2008).

A extração da polpa do murici apresenta bom rendimento. Segundo Gusmão, Vieira e Fonseca Júnior (2006), ela representa, em média, 73,63% da massa de matéria fresca total do fruto, o que acaba refletindo em ampla valorização do extrativismo do fruto no seu período de safra. Dados sobre a composição química do murici são apresentados na Tabela 3.



Tabela 3 - Composição química do murici (*Byrsonima ssp.*) por 100 g.

<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b>	<b>MURICI</b>
Umidade (g)	82,80
Proteínas (g)	0,90
Lipídeos (g)	1,30
Carboidratos (g)	14,40
Fibras (g)	2,20
Cinzas (g)	0,60
Valor energético (kcal)	66,00
Cálcio (mg)	33,00
Fósforo (mg)	17,00
Ferro (mg)	2,00
Retinol equivalente (mcg)	7,00
Vitamina B <sub>1</sub> (mg)	0,02
Vitamina B <sub>6</sub> (mg)	0,04
Niacina (mg)	0,40
Vitamina C (mg)	84,00

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011)

O murici é considerado uma fruta de consumo seguro, não sofrendo contaminação por agrotóxicos, que não são utilizados na cultura por não haver relatos de pragas ou doenças que acometam o muricizeiro (EMATER, 2006).

A floração ocorre no final de agosto e o início da frutificação se dá no final de setembro, terminando em meados de janeiro. Porém, dependendo da incidência de chuvas, esse período pode prolongar-se até março, em determinadas regiões. A média anual da produção dos frutos por uma planta é de 15 kg, sendo os mesmos ainda colhidos de maneira rudimentar, em razão da elevada queda dos frutos maduros.

A identificação dos aromas relacionados ao murici é alvo de diversos estudos. Segundo Rezende e Fraga (2003), que estudaram as substâncias aromáticas da polpa e sementes do murici por meio da cromatografia gasosa de alta resolução, as substâncias mais relevantes no aroma do fruto são o butanoato de etila (frutal, doce), o hexanoato de etila (frutal), o 1-octeno-3-ol (odor

semelhante ao do cogumelo), o ácido butírico (queijo rançoso), o ácido hexanoico (pungente, queijo) e o 2-feniletanol (floral). O aroma que prevaleceu nas sementes foi semelhante ao de óleo rançoso, também lembrando queijo, sendo este associado aos ácidos butírico e hexanoico. Nos estudos realizados por Alves e Franco (2003), 46 compostos foram detectados, sendo 41 identificados, prevalecendo os ésteres seguidos pelos álcoois. Eles também observaram substâncias sulfuradas e ácidos graxos.

## **2.5 Óleo de murici**

Entre as diversas plantas encontradas no cerrado brasileiro, o murici é tido como uma das mais importantes e, apesar da escassez de estudos envolvendo essa fruta, em algumas pesquisas já foi demonstrado que ela apresenta elevado teor de óleo que pode ser equivalente aos dos óleos de semente de linho e de milho e superior aos dos óleos de girassol (CASTRO; LEITE, 2007).

## **2.6 Técnicas convencionais utilizadas para extração de óleos**

Inicialmente, os métodos de extração empregados eram bem simplificados e os produtos obtidos nem sempre eram óleos 100% puros. Além disso, o método empregado influencia as características de um óleo, podendo variar, tendo em vista que as suas propriedades químicas poderão ser totalmente alteradas, a depender das condições às quais qual ele é submetido quando determinada técnica é utilizada (SILVA, 2006).

Nas primeiras décadas do século XX, as prensas utilizadas para a extração de óleos a partir de oleaginosas, embora extraíssem um óleo de boa qualidade, deixavam resíduos no material sólido, os quais implicavam

na perda de óleo, afetando a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator (BOSS, 2000). Segundo Mendes et al. (2007), atualmente, as indústrias em processos de extração convencional utilizam, aproximadamente, um milhão de toneladas de solvente por ano.

### **2.6.1 Extração por solventes**

A extração por solvente é uma operação unitária simples. Robiquet aplicou esse processo pela primeira vez em 1835 para a extração de compostos de flores (HUI; JOHN, 2007). A extração dos componentes contidos em uma matriz sólida dá-se pela dissolução dos mesmos em um solvente líquido. Este processo é conhecido como lixiviação ou, também, como extração sólido-líquido. A solução obtida chamada de micela (óleo + solvente) é removida do extrator e encaminhada para um evaporador onde ocorre a remoção do solvente. Após a remoção completa do solvente, obtém-se um extrato concentrado.

Moretto e Fett (1998) citam que, na extração de óleos vegetais realizada por solventes (Soxhlet), o óleo é extraído das sementes com solventes apolares com ponto de ebulição até 70 °C. O aumento dessa temperatura pode ser responsável pela formação de ácidos graxos livres, devido à quebra de ligações entre ácidos graxos e glicerol.

Atualmente, ao selecionar-se o solvente, deve-se atentar para a legislação que governa o uso do extrato, se para fins alimentícios, cosméticos ou de perfumaria, e também de acordo com as especificações do cliente, que podem ser mais restritivas do que a própria legislação. O solvente selecionado exerce influência na composição do extrato (parâmetros diferentes de solubilidade), em sua qualidade sensorial e no rendimento da extração (DANISCO, 2001).

### 2.6.1.1 Tipo de solvente no processo de extração

O hexano é o solvente orgânico mais utilizado no processo de extração, por ser o mais seletivo, possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água, o que evita misturas azeotrópicas (MORETTO; FETT, 1998). Porém, alguns pontos negativos, como sua inflamabilidade, maior toxicidade, custo e potencial poluidor, justificam o estudo de alternativas ao seu uso.

Hui e John (2007) relatam que, durante o século XIX, diferentes solventes foram estudados, tais como o éter de petróleo ou diclorometano, ambos muito utilizados na extração de óleos voláteis.

O etanol pode ser considerado como uma alternativa ao processo de extração, além de ser produzido por meio de fontes renováveis. A comparação das propriedades químicas permite verificar que os riscos operacionais oferecidos pelo etanol são menores do que aqueles oferecidos pelo hexano, pois apresenta maiores temperaturas de inflamabilidade (12 contra  $-22$  °C) e toxicidade mais baixa (LD50 oral para ratos de 6.200 contra 2.500 mg/kg) (MERCK, 2006a, 2006b). Além disso, o fato de o etanol ser obtido a partir da cana-de-açúcar coloca o Brasil em uma posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas. Além das vantagens de ser obtido de fontes renováveis e não ser tóxico, o etanol independe do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001).

Na área de alimentos utilizam-se solventes orgânicos, a fim de que os resíduos encontrados nos produtos sejam reduzidos. De acordo com o Committee on Food Chemicals Codex (1996), podem-se utilizar determinados solventes como acetona, etanol e hexano em processos da indústria alimentícia, porém, faz-se necessária sua eliminação na etapa final.

Segundo Mogensen (1982) e Treybal (1981), alguns fatores importantes devem ser analisados na seleção do solvente a ser utilizado para que o processo seja viável. Esses fatores incluem:

- a) seletividade: habilidade do solvente em extrair o soluto do material em questão;
- b) viscosidade: solventes com alta viscosidade reduzem a taxa de transferência de massa, o que influencia o grau e a velocidade de extração;
- c) ponto de ebulição: a fim de que sejam evitadas perdas do solvente, no processo de extração deve-se utilizar temperaturas inferiores ao ponto de ebulição do solvente;
- d) volatilidade: há uma maior facilidade na recuperação por evaporação de solventes mais voláteis, o que diminui os custos do processo. Porém, a porcentagem de soluto extraído é diminuída com perdas do solvente que se dão durante a lixiviação, portanto, deve-se atentar para este fato;
- e) toxidez: ponto essencial na escolha do solvente, levando-se em consideração o risco para o operador, risco quando liberado ao meio ambiente e risco para o consumidor;
- f) densidade: com o objetivo de facilitar a separação das fases, as densidades das mesmas devem ser diferentes;
- g) inflamabilidade: aspecto relevante relacionado à segurança;
- h) custo: deve-se selecionar o mais viável, não ignorando sua efetividade.

Anthonisen (2007) realizou um estudo no qual avaliou a eficiência do etanol na extração do óleo de sementes de mamona, comparando-a com a extração utilizando hexano. De acordo com relatos deste autor, o etanol constitui

uma alternativa na extração, pois o óleo da mamona é rico em ácido graxo ricinoleico, que é solúvel em álcool. Os valores encontrados para a eficiência de extração usando Soxhlet com etanol foi de 53,8% (m/m) e com hexano 45,5% (m/m), devido à solubilidade do óleo no solvente.

Drummond et al. (2006) também avaliaram o uso do etanol como solvente na extração do óleo da mamona. Esses autores relataram que a mistura óleo e etanol seguiria diretamente para a reação de transesterificação sem a evaporação do solvente, diminuindo os custos do processo e tornando o produto menos poluente. Foi feita a comparação entre três tipos de solventes, etanol, metanol e hexano e misturas dos mesmos, nas proporções de 1:1 e 1:3. O método de extração utilizado foi o Soxhlet e o tempo ótimo de extração de 6 horas. Os rendimentos foram de 46,9% para o etanol, 51,1% para o metanol e 41,4% para o hexano. A utilização das misturas de solventes variou o rendimento de 47% a 50% de óleo.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR, E. C. et al. Paradoxical effect of a pequi oil-rich diet on the development of atherosclerosis: balance between antioxidant and hyperlipidemic properties. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, Ribeirão Preto, v. 45, n. 7, p. 601-609, May 2012.

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

ALMEIDA, S. P. **Cerrado**: aproveitamento alimentar. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998a.188 p.

ALMEIDA, S. P. Frutas nativas do cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. (Ed.). **Cerrado**: ambiente e flora. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998b. p. 247-285.

ALMEIDA, S. P. et al. **Cerrado**: espécies vegetais úteis. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998c. 464 p.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. **Piqui e buriti**: importância alimentar para a população dos cerrados. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1994. 38 p.

ALVES, A. M. et al. Caracterização física e química de frutos do pequi oriundos de três estados brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, 2012.

ALVES, C. C. de O. et al. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenóides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) liofilizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 830-839, 2008.

ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography: mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich). **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 985, n. 4, p. 297-301, 2003.

ANTHONISEN, D. G. **Caracterização de genótipos de mamona**: marcadores RAPD, teor de óleos nas sementes por Soxhlet e RMN e rendimento da extração do óleo usando etanol. 2007. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2007.

ANUÁRIO brasileiro da agroenergia. Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2006. 136 p.

ARAÚJO, F. D. A review of caryocarbrasiliense (Caryocaraceae): an economically valuable species of the central Brazilian Cerrados. **Economic Botany**, Bronx, v. 49, n. 1, p. 40-48, 1995.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Confirmation of the identify of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 17, n. 3/4, p. 385-396, 2004.

BARBOSA, A. S. **Sistema biogeográfico do cerrado**: alguns elementos para a sua caracterização. Goiânia: Ed. UCG, 1996. 44 p.

BIGHETTI, A. E. et al. Desenvolvimento de sabonete em barra com óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.). **Infarma**, Campinas, v. 20, n. 5/6, p. 10-16, 2008.

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

BRANDÃO, M. Plantas produtoras de tanino nos cerrados mineiros. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 16, n. 173, p. 33-35, 1992.

BRANDÃO, M.; LACA-BUENDÍA, J. P.; MACEDO, J. F. **Árvores nativas e exóticas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2002. 528 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. Brasília, DF, 2005. 114 p.

CACERES, A.; LOPEZ, B.; JUAREZ, X. Plants used in Guatemala for the treatment of respiratory-diseases: 2., evaluation of activity of 16 plants against gram-positive bacteria. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 39, n. 1, p. 77-82, 1993.

CAMARGOS, J. A. et al. **Catálogo de árvores do Brasil**. 2. ed. Brasília, DF: IBAMA, 2001. 896 p.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agroanalysis**, São Paulo, v. 21, n. 9, p. 28-31, 2001.



CASTANHEIRA, L. S. **Extração de óleo da polpa de pequi utilizando prensa mecânica**. 2005. 72 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos)-Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2005.

CASTRO, A. J. S. et al. Recombinogenic effects of the aqueous extract of pulp from pequi fruit (*Caryocar brasiliense*) on somatic cells of *Drosophila melanogaster*. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 7, n. 4, p. 1375-1383, 2008.

CASTRO, C. de et al. Análise econômica do cultivo e extração do óleo essencial de melaleuca alternifolia cheel. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 2, p. 241-249, 2005.

CASTRO, R. A. O.; LEITE, J. J. G. **Propriedade antioxidante e caracterização dos ácidos graxos do extrato hexânico do murici (*Bryrsonima crassifolia* L. Rich)**. Fortaleza: Ed. UECE, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/13/13-38-137.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

CHAVES, M. R. **Descentralização da política ambiental no Brasil e a gestão dos recursos naturais do Cerrado goiano**. 2003. 187 p. Tese (Doutorado em Geografia)-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

CLEMENT, C. R.; LLERAS, P. E.; VAN-LEEuwEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, Montevideu, v. 9, n. 1/2, p. 67-71, 2005.

COMMITTEE ON FOOD CHEMICALS CODEX. **Food chemicals codex**. 4<sup>th</sup> ed. Washington, DC: National Academic Press, 1996. 753 p.

CRODA DO BRASIL. **Crodamazon Pequi**. Campinas, 2002. 2 p. Catálogo.

DANISCO, P. P. **Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction from an economic and environmental standpoint**. Versailles: ISASF, 2001. 1 CD-ROM.

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (o/a)**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável)-Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.

DIGNART, S. **Análise de sementes de jatobá do cerrado ([*Hymenaeastigono carpa* (Hayne) Mart.] e barbatimão [ *Stryphonodendronadstrigens* (Mart.) Cov.]**. 1998. 58 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical)-Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 1998.

DRUMMOND, A. R. F. et al. Metanol e etanol como solventes na extração de óleo de mamona. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF, 2006. 1 CD-ROM.

EITEN, G. Delimitação do conceito de Cerrado. **Arquivos do Jardim Botânico**, Rio de Janeiro, v. 21, p. 125-134, 1977.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro de pesquisa Agroflorestral de Rondônia. **Murici *Byrsonimacrassifolia* (L.) Rich.** Porto Velho, 2005. 2 p.

EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Murici**. Rondônia, 2010. Disponível em:  
<<http://www.ematerrondonia.com.br/murici.htm>>. Acesso em: 25 fev. 2015.

FACIOLI, N. L. **Modificação via enzimática da composição triglicéridica do óleo de Piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 1996. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 16-19, 1998.

FARIA, E. A. de et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, Botucatu, v. 27, p. 111-119, 2002.

FERREIRA, F. R. et al. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987, Campinas. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1987. v. 2, p. 643-646.

FERREIRA, I. M. Paisagens do cerrado: um estudo do subsistema de veredas. In: GOMES, H. (Ed.). **Universo do Cerrado**. Goiânia: Ed. UCG, 2008. v. 1, p. 79-164.

GOMES, C. J. Extrativismo e biodiversidade: o caso da fava d'anta. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 27, p. 66-69, 2000.

GOMES, H. Cerrado: extinção ou patrimônio nacional? In: GOMES, H. (Ed.). **Universo do Cerrado**. Goiânia: Ed. UCG, 2008. v. 1, p. 165-230.

GUSMÃO, E.; VIEIRA, F. de A.; FONSECA JÚNIOR, E. M. da. Biometria de frutos e endocarpos de murici (*byrsonimaverbascifolia* rich. ex a. juss.). **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 1, p. 84-91, 2006.

HERINGER, E. P. O pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Brasil Florestal**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 2, p. 28-31, 1969.

HOGAN, D. J.; CUNHA, J. M. C.; CARMO, R. L. Uso do solo e mudança de sua cobertura no centro-oeste do Brasil: conseqüências demográficas, sociais e ambientais. In: HOGAN, D. J. et al. (Org.). **Migração e ambiente no centro-oeste**. Campinas: NEPO/UNICAMP-PRONEX, 2002. p. 149-174.

HUI, Y. H.; JOHN, W. **Handbook of food products manufacturing**. Hoboken: Wiley, 2007. 2308 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008 - 2009**: tabelas de composição nutricional dos alimentos consumidos no Brasil. Rio de Janeiro, 2011. 351 p.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, Pakistan, v. 100, n. 1, p. 246-254, 2007.

JUDD, W. S. et al. **Plant systematics: a phylogenetic approach**. Sunderland: Sinauer Associates, 1999. 306 p.

KHOURI, J. et al. Anticlastogenic potential and antioxidant effects of an aqueous extract of pulp from the pequi tree (*Caryocar brasiliense* Camb). **Genetics and Molecular Biology**, Ribeirão Preto, v. 30, n. 2, p. 442-448, 2007.

LIMA, A. et al. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LIMA, F. de et al. Biosensor based on pequi polyphenol oxidase immobilized on chitosan crosslinked with cyanuric chloride for thiodicarb determination. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 47, n. 4, p. 153-158, Sept. 2010.

LINHARES, A. **Murici, a fruta do Cerrado**. Disponível em: <<http://tudonaturalparaobem.blogspot.com.br/2012/11/murici-fruta-do-cerrado.html>>. Acesso em: 10 nov. 2015.

LOPES, P. S. et al. Evaluation of in vitro percutaneous enhancement effect of papain and pequi oil on diclofenac sodium permeation through human skin. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 44, n. 2, p. 225-231, 2008.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum, 2000. v. 1, 368 p.

MACEDO, J. F. **Pequi: do plantio à mesa**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2005. 44 p. (Boletim Técnico, 76).

MACEDO, J. **Produção de alimentos: o potencial dos cerrados**. Brasília, DF: EMBRAPA - CPAC, 1996. 33 p.

MAGALHÃES, H. G. et al. Estudo estrutural do pequizeiro *Caryocar Brasiliense Camb.* Caryocaceae, sob o aspecto fármaco-químico e botânico. **Revista de Farmácia Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 69, n. 1/3, p. 31-41, 1988.

MELO JÚNIOR, A. F. et al. Estrutura genética de populações naturais de pequizeiro (*Caryocar brasiliense Camb.*). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 66, p. 56-65, dez. 2004.

MENDES, M. F. et al. **Distillation and drying in handbook of food products manufacturing**. New York: J. Wiley, 2007. 168 p.

MENDONÇA, R. et al. Flora vascular do Cerrado. In: SANO, S.; ALMEIDA, S. (Ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 1998. p. 288-556.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: etanol absoluto**. São Paulo, 2006a. p. 6.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos:** n-Hexano. São Paulo, 2006b. p. 7.

MIRANDA-VILELA, A. L.; RESCK, S. R.; GRISOLIA, C. K. Antigenotoxic activity and antioxidant properties of organic and aqueous extracts of pequi fruit (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp. **Genetics and Molecular Biology**, Ribeirão Preto, v. 31, n. 4, p. 956-963, 2008.

MOGENSEN, A. O. Choice of solvent in extraction. In: \_\_\_\_\_. **AICHEMI modular instructions:** series B, stagewise and mass transfer operations. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1982. (Extraction and Leaching, 3 module B3.5).

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1998. 144 p.

NAVES, R. V. **Espécies frutíferas nativas dos cerrados de Goiás:** caracterização e influências do clima e dos solos. 1999. 206 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal)-Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.

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**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2391-2400, 2011.

OLIVEIRA, M. N. S. et al. Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa de pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 3, p. 380-386, 2006.

PAULA-JUNIOR, W. de et al. Leishmanicidal, antibacterial, and antioxidant activities of *Caryocar brasiliense* Cambess leaves hydroethanolic extract. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 16, p. 625-630, 2006. Suplemento.

PIANOVSKI, A. R. et al. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 44, n. 2, p. 249-259, abr./jun. 2008.

POZO, O. V. C. **O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.):** uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais. 1997. 97 p. Dissertação (Mestrado em Administração Rural)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

REZENDE, C. M.; FRAGA, S. R. Chemical and aroma determination of the pulp and seeds of murici (*Byrsonima crassifolia* L.). **Journal Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 425-428, 2003.

RIBEIRO, J. F.; SANO, S. M.; SILVA, J. A. da. CHAVE preliminar de identificação dos tipos fisionômicos da vegetação do Cerrado. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA DA Sociedade Botânica do Brasil, 32., 1981, Teresina. **Anais...** Teresina, 1981. p. 124-133.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma cerrado. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. de (Ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPAC/PAC, 2008. v. 1, p. 89-166.

RIBEIRO, R. F. **Pequi: o rei do cerrado**. Belo Horizonte: Rede Cerrado, 2000. 62 p.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 110, n. 3, p. 711-717, 2008.

SALAS, J. J. et al. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 151-180, 2000.

SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 556 p.

SAWYER, D. População, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no cerrado. In: HOGAN, D. J. et al. (Org.). **Migração e ambiente no centro-oeste**. Campinas: NEPO/UNICAMP-PRONEX, 2002. p. 279-299.

SILVA, A. M. L. et al. Análises físico-químicas e avaliação da composição centesimal de frutas do Cerrado. **Revista Estudos**, Goiânia, v. 31, n. 9, p. 1635-1645, 2004.

SILVA, C. F. **Modelos matemáticos para o processo de transporte de massa na extração de produtos naturais de matrizes sólidas utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico**: estudo experimental e teórico. 2006. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, D. B. et al. **Frutas do cerrado**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2001. 178 p.

SILVA, J. A. et al. **Coleta de sementes, produção de mudas e plantio de espécies frutíferas nativas dos Cerrados**. Planaltina: EMBRAPA - CPAC, 1992. 23 p. (Boletim de Pesquisa, 44).

SILVA, M. L. N. et al. Comparação de métodos direto e indiretos para determinação da erodibilidade em latossolos sob cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 29, n. 11, p. 1751-1761, nov. 1994.

SILVA, M. N. S. da. Territorialidades do Pequi: Montes Claros e o Norte de Minas em questão. In: ENCONTRO NACIONAL DE GEOGRAFIA AGRÁRIA, 19., 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2009. Disponível em: <[http://www.geografia.fflch.usp.br/inferior/laboratorios/agraria/Anais%20XIXE%20NGA/artigos/Silva\\_MNS.pdf](http://www.geografia.fflch.usp.br/inferior/laboratorios/agraria/Anais%20XIXE%20NGA/artigos/Silva_MNS.pdf)>. Acesso em: 12 maio 2015.

SILVA JÚNIOR, M. C. et al. **100 árvores do cerrado**: guia de campo. Brasília, DF: Rede de Sementes do Cerrado, 2005. 278 p.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática**: guia ilustrado para identificação das famílias de fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, baseado em APG II. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2008. 704 p.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: McgGraw-Hill International, 1981. 784 p.

VERA, R. et al. Caracterização física de frutos do pequi ( *Caryocar brasiliense* Camb.) no estado de Goiás. **Pesquisa agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 35, n. 2, p. 71-79, 2005.

VIEIRA, R. F. et al. **Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil**. Brasília, DF: EMBRAPA Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2006. 320 p.

VIEIRA, R. F.; COSTA, T. A. **Frutas nativas do Cerrado:** qualidade nutricional e sabor peculiar. Brasília, DF: EMBRAPA Recursos genéticos e biotecnologia, 2007. Disponível em:  
<[http://ambientes.ambientebrasil.com.br/biotecnologia/artigos\\_de\\_biotecnologia/frutas\\_nativas\\_do\\_cerrado%3A\\_qualidade\\_nutricional\\_e\\_sabor\\_peculiar.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/biotecnologia/artigos_de_biotecnologia/frutas_nativas_do_cerrado%3A_qualidade_nutricional_e_sabor_peculiar.html)>. Acesso em: 15 set. 2015.

VILAS BOAS, E. V. B. Frutos minimamente processados: pequi. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE PROCESSAMENTO MÍNIMO DE FRUTAS E HORTALIÇAS, 3., 2004, Viçosa, MG. **Anais...** Viçosa, MG: UFV, 2004. p. 122-127.



## SEGUNDA PARTE

### ARTIGO 1

#### CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SEMENTES DE MURICI (*Byrsonima crassifolia*) E PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb)

#### RESUMO

Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e murici (*Byrsonima crassifolia*) são frutos típicos do cerrado que têm potencial para serem explorados economicamente. O interesse por estes frutos tem se tornado cada vez maior, devido aos seus atrativos sensoriais, como cor, sabor e aroma, além do elevado valor nutricional, se comparados com outras frutas. Subprodutos são gerados quando apenas as polpas dos frutos são utilizadas, pois, após sua retirada, há um descarte do restante dos frutos no ambiente. O presente trabalho foi realizado com os objetivos de avaliar a composição química e quantificar os fenólicos totais, carotenoides, antocianinas e atividade antioxidante pelo método DPPH das sementes de pequi e murici. As sementes de pequi apresentaram elevadas concentrações de lipídeos (50,08%) e proteínas (33,31%), e as sementes de murici caracterizaram-se por teores de lipídeos de 15,11%, fibras de 27,51% e carboidratos de 46,41%. O mineral mais abundante nas duas sementes foi o fósforo, com concentrações de 1,690 mg/100 g para o pequi e 1.170 mg/100 g para o murici, e as sementes de pequi tinham teores mais elevados dos demais minerais analisados (potássio, cálcio, magnésio, enxofre, manganês, zinco, cobre, ferro e sódio), quando comparadas às sementes de murici. Maiores conteúdos de fenólicos totais (404,28 mg de ácido gálico equivalente/100 g de semente seca), carotenoides totais (0,37 mg/100 g de semente seca) e atividade antioxidante (80,96%) foram encontrados nas sementes de murici. Nas sementes de pequi, os valores encontrados foram de 210,81 mg de ácido gálico equivalente/100 g de semente seca para fenólicos totais, 0,029 mg/100 g de semente seca para carotenoides totais e 80,96% de atividade antioxidante. Somente a concentração de antocianinas foi maior nas sementes de pequi (14,36 mg cianidina 3-glucósido/100 g de semente seca), quando comparada à semente de murici (0,13 mg cianidina 3-glucósido/100 g de semente seca). Tais

resultados demonstram que ambas as sementes têm potencial para serem fontes de desenvolvimento de novos produtos.

Palavras-chave: Compostos bioativos. Composição centesimal. Atividade Antioxidante. Minerais.

## ABSTRACT

Pequi (*Caryocar brasiliense*) and Murici (*Byrsonima crassifolia*) are typical fruits of the Brazilian Midwest which hold a potential to be exploited economically. The interests about these fruits have become even bigger due to its sensory perceptions like color, taste and flavors, along with its highly nutritional value in comparison with other fruits. By-products are generated when only the pulp is being used, because after its withdrawal happens a disposal of the remaining parts of the fruit at the environment. The present work had as an objective to evaluate the chemical composition, quantify total phenolic, total carotenoid, anthocyanins and antioxidant activity by the method DPPH of the pequi and murici's seeds. The pequi's seed shown elevated concentrations of lipids (50,08%) and protein (33,31%), and the murici's seed was characterized by 15% of lipids, 27,51% of fiber and 46,41% of carbohydrate. The most abundant mineral in both seeds was the phosphor, in concentrations of 1690 mg/100 g for pequi and 1170 mg/100 g for murici, and the pequi's seeds have more content of the other analyzed minerals (potassium, copper, manganese, zinc, iron and sodium) in comparison with the murici's seeds. More total phenolic content (404,28mg of equivalent gallic acid/100g of dry seed), total carotenoid (0,37mg/100g of dry seed) and antioxidant activity (80,96%) were found at the murici's seeds. At the pequi's seed the found values were 210,81mg of equivalent gallic acid/100g of dry seed for total phenolic, 0,029mg/100g of dry seed for total carotenoid and 80,96% of antioxidant activity. Only the concentrations of anthocyanins were higher for the pequi's seeds (14,36mg cyanidin 3-glucoside/100g of dry seed) when compared with murici's seeds (0,13mg cyanidin 3-glucoside of dry seed). These results shows that both seeds have potential to be a new product development sources.

**Keywords:** Bioactive compounds. Chemical composition. Antioxidant activity. Minerals.

## 1 INTRODUÇÃO

O cerrado tem grande relevância no cenário brasileiro, constituindo a segunda maior vegetação do país, perdendo em área apenas para a Amazônia. Ocupando aproximadamente 22% do território nacional, esse bioma se encontra em diferentes regiões do país, sendo que 85% se localizam no Planalto Central e o restante da área nos estados da Bahia, Ceará, Rio Grande do Norte, Roraima, Piauí, Pará, Paraíba, Sergipe, Alagoas, Amazonas e Maranhão (OLIVEIRA, 2009). Segundo Luzia e Jorge (2013), mais de 50% do território mineiro é ocupado pelo cerrado. Além de estar presente em uma área relevante do nosso país, o cerrado ainda é cortado por três das sete maiores bacias hidrográficas da América do Sul (Tocantins-Araguaia, São Francisco e Platina) (GONÇALVES, 2007).

As espécies frutíferas do Cerrado têm grande potencial de utilização agrícola e tecnológica (RIBEIRO, 2011) e são dotadas de elevado valor nutricional, além de serem diferenciadas por suas características muito singulares no que diz respeito aos seus atrativos sensoriais, como cor, sabor e aroma (ALMEIDA e SILVA, 1994; ALMEIDA et al., 1998b). Ainda pouco explorados comercialmente (VIEIRA e COSTA, 2007), os frutos dessas espécies são tradicionalmente utilizados na alimentação pela população local e representam fonte de renda para as comunidades da região (CASTRO et al., 1999; RATTER; RIBEIRO; BRIDGEWATER, 1997).

Dentre as espécies pertencentes à família *Caryocaraceae*, o pequizeiro se destaca por ser a planta produtora do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb), um típico fruto do cerrado de grande potencial econômico. É amplamente utilizado na culinária e tem propriedades terapêuticas, além de ser fonte de óleos para a fabricação de cosméticos (ALMEIDA e SILVA, 1994).

O fruto do pequi é uma drupa com casca verde-clara, endocarpo espinhoso e tanto a polpa aderida ao caroço como a amêndoa são comestíveis (OLIVEIRA, 2009). Cada fruto tem de uma a quatro amêndoas envoltas por uma polpa amarela, branca ou rósea (LUZIA, 2012).

Diversos estudos sobre o valor nutricional do pequi têm sido realizados nos últimos anos e há divergência nos resultados encontrados por diferentes autores. Segundo Rodrigues (2012), essa variação na composição centesimal do fruto é decorrente da diferença do clima e do solo das mais variadas regiões onde o pequi é encontrado, envolvendo fatores como a área de cultivo e a altitude. Segundo Pozo (1997), a polpa e a amêndoa do pequi são ricas em riboflavina, tiamina, provitamina A e em óleos que lhes conferem elevado valor nutricional. Roesler et al. (2008) afirmam que o pequi representa uma fonte viável de antioxidante natural, tendo em vista sua alta capacidade de neutralização de radicais livres.

De acordo com estudos realizados por Almeida et al. (1998), Vilas Boas (2004) e Lima et al. (2007), o pequi tem valores relevantes de determinados componentes, quando comparado a outras espécies nativas. Segundo esses pesquisadores, o teor de proteína encontrado na semente do pequi é inferior apenas ao do jatobá (*Hymenaea courbaril*) e ao do baru (*Dipteryx alata*). Os teores de lipídeos apresentados pela polpa e amêndoa do pequi merecem destaque, tendo em vista que são os maiores quando comparados às demais espécies e assemelham-se aos teores presentes no abacate (*Persea gratissima*), açai (*Euterpe oleracea*) e buriti (*Mauritia flexuosa*).

Outro fruto presente no Cerrado é o murici (*Byrsonima* ssp). Pertencente à família *Malpighiaceae*, tem aroma e sabor peculiares. Rezende e Fraga (2003) e Alves e Franco (2003) consideraram o forte odor do fruto semelhante ao de um queijo rançoso. Seu consumo é feito, principalmente, sob a forma *in natura*, mas ele pode ser consumido de diversas maneiras, como em forma de polpas para

sucos, geleias, sorvetes, cremes, iogurtes, doce em pasta, cristalizado, licores e também misturado com farinha de mandioca (EMBRAPA, 2005).

O murici cresce em árvores pequenas, os chamados muricizeiros, de até 5 m de altura. Quando maduros, os frutos são amarelados e têm diâmetro de 1,5 a 2 cm (REZENDE; FRAGA, 2003; ALVES; FRANCO, 2003).

*Malpighiaceae* é uma família de distribuição tropical e subtropical (SOUZA e LORENZI, 2012). Souza e Lorenzi (2008) ratificaram que, mundialmente, são encontrados 75 gêneros e cerca de 1.300 espécies relacionadas a essa família. Segundo Judd et al. (1999) e Castro et al. (2005), o gênero *Byrsonima* apresenta cerca de 150 espécies, das quais 60 são encontradas no Brasil. Já em estudos mais recentes, Mamede (2012) afirma que cerca de 93 espécies desse mesmo gênero são encontradas no país.

Os estudos sobre o murici ainda são escassos, em relação a diversos pontos, como as técnicas agrônomicas adequadas para seu cultivo e sua propagação, o seu valor econômico-nutricional e o potencial para ser utilizado pelas indústrias especializadas (GOMES e GOMES, 2000). Guimarães e Silva (2006) afirmam que é importante desenvolver diferentes técnicas de processamento, para que o uso do murici seja propagado e que um maior valor seja agregado a este fruto, cujas informações sobre seu potencial nutricional são tão limitadas.

O Cerrado brasileiro tem grande variedade de plantas de relevância significativa quando aplicadas tanto na indústria farmacêutica como na de alimentos, sendo fontes de compostos de alto interesse biotecnológico (CARAMORI et al., 2004). As frutas nativas têm grande importância neste ecossistema (MORZELLE et al., 2015), constituindo fontes de compostos com propriedades funcionais benéficas à saúde. Sendo assim, é muito importante um estudo mais aprofundado, a fim de que novos produtos sejam desenvolvidos (SIQUEIRA et al., 2013).

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a composição química, a atividade antioxidante e os compostos bioativos presentes nas sementes de pequi e murici, com o objetivo de ampliar os conhecimentos sobre estes frutos e a possibilidade de aplicação em novos produtos com valor agregado.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Matéria-prima

Os frutos do cerrado foram obtidos em cooperativas de Minas Gerais e conduzidos, em sacos, à Planta Piloto de Processamento de Produtos Vegetais da Universidade Federal de Lavras. Os frutos utilizados foram o pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e o murici (*Byrsonima crassifolia*), que foram selecionados manualmente, lavados com detergente neutro e sanificados com cloro (50 ppm). Após a lavagem, foram armazenados em sacos de poliestireno, fechados e armazenados em freezer, a temperatura de -18 °C, até o uso. As análises foram realizadas nos laboratórios de engenharia de alimentos, operações unitárias e química, bioquímica e análise de alimentos da Universidade Federal de Lavras.

Para serem utilizadas, as sementes foram separadas das polpas manualmente. No caso do murici, houve o despulpamento da fruta por meio de raspagem com faca, permitindo obter-se a semente inteira. Para o pequi, o fruto foi partido ao meio, sobre uma bancada de madeira, utilizando-se faca e martelo, e, com o auxílio de espátulas, retiraram-se as sementes que seriam utilizadas (Figura 1).



Figura 1 - Processo de obtenção das sementes de pequi.



## 2.2 Métodos

Para a realização das análises, as sementes inteiras de murici e as sementes partidas ao meio de pequi 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), sendo este o tempo necessário para que as amostras obtivessem peso constante. Posteriormente, as sementes foram trituradas e guardadas em vidros fechados, dentro de dessecadores, a fim de não absorverem umidade.

### 2.2.1 Composição centesimal

Determinou-se o teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídios e fibras totais por metodologias padrões propostas pela AOAC (1998). A fração de carboidratos foi determinada pelo método da diferença (100-%umidade-

%lipídios- %proteína-% fibra- % cinza). Para conversão do teor de nitrogênio total da proteína, multiplicou-se pelo fator 6,25.

Calculou-se o valor energético total das sementes utilizando-se os fatores de conversão de 4 kcal g<sup>-1</sup> para proteína e carboidrato e 9 kcal g<sup>-1</sup> para lipídeos (Merril e Watt, 1973).

### **2.2.2 Minerais**

A análise de minerais foi realizada 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, segundo a metodologia descrita por Salinas e Garcia (1985). No procedimento para digestão orgânica, as amostras foram tratadas com uma mistura de ácido nítrico e ácido perclórico. A quantificação dos elementos foi realizada por espectrofotometria, utilizando uma curva padrão para cada mineral analisado, sendo estes o fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, manganês, zinco, cobre, ferro e sódio. Um fotômetro de chama foi utilizado para a determinação de potássio (768 nm) e um espectrofotômetro de luz visível foi utilizado para a determinação do fósforo (420 nm).

### **2.2.3 Carotenoides**

A extração e a quantificação dos carotenoides foram realizadas conforme a metodologia proposta por Rodriguez-Amaya (2001). Para a extração, cada amostra foi adicionada de acetona e as misturas resultantes foram agitadas, durante 1 hora (agitador Multi Shaker), a 200 rpm. Posteriormente, as amostras foram lavadas três vezes com acetona e filtradas a vácuo. Um volume de 25 mL de éter de petróleo foi despejado através de um funil de separação e os

pigmentos foram transferidos para o funil em pequenas frações, seguido por água destilada. Descartou-se a fase sedimentada e lavaram-se as amostras com água destilada mais três vezes para a remoção completa da acetona. Transferiu-se a solução de pigmentos em éter de petróleo para um frasco volumétrico e completou-se para um volume final de 50 mL com éter de petróleo. A quantificação dos carotenoides foi realizada por espectrofotometria a 450 nm, usando éter de petróleo como branco, de acordo com a equação 1.

$$\frac{\mu\text{g de carotenóides}}{\text{g de amostra}} = \frac{\text{absorbância} \times \text{volume da solução} \times 10^6}{100 \times E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \text{massa da amostra}} \quad (1)$$

em que  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2592$  (coeficiente de absorvidade)

#### 2.2.4 Pectina total e solúvel

Realizou-se a extração da pectina total e solúvel em conformidade com a técnica descrita por McCready e McComb (1952), determinadas colorimetricamente segundo Bitter e Muir (1962).

#### 2.2.5 Amido

O amido da semente/amêndoa foi extraído quimicamente e determinado por espectrofotometria, segundo método de Somogy adaptado por Nelson (1944). Realizou-se a leitura em comprimento de onda de 510 nm e os resultados foram expressos em gramas de amido por 100 g de material em base seca.

### **2.2.6 Extrato para a determinação de fenólicos totais e capacidade antioxidante**

O extrato foi obtido utilizando-se a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), adaptada por Rufino et al. (2007), triturando-se 2 g de sementes secas em 20 mL de álcool metílico 50% e deixando-se em repouso, no escuro, por 1 hora. Logo depois, centrifugou-se a mistura a 14.000 rpm, por 15 minutos. Coletou-se o sobrenadante e adicionaram-se 20 mL de acetona 70% ao resíduo que foi homogeneizado e deixado em repouso, por 1 hora, também no escuro. Posteriormente, centrifugou-se a novamente a mistura a 14.000 rpm, por 15 minutos e, então, coletou-se o sobrenadante, sendo este adicionado ao primeiro sobrenadante e o volume completado para 50 mL com água destilada.

### **2.2.7 Fenólicos totais**

Determinou-se o conteúdo fenólico total conforme a metodologia adaptada de Folin-Ciocalteu (Waterhouse, 2002). Foram misturados 0,5 mL dos extratos com 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) e 2 mL de solução a 20% de carbonato de sódio (4%). Agitou-se essa mistura e manteve-se à temperatura ambiente, durante 2 horas, no escuro. A absorbância foi medida a 750 nm. Utilizaram-se soluções aquosas de ácido gálico para a construção da curva padrão. Os resultados foram expressos como g equivalente de ácido gálico equivalente (EAG)/100 g de semente/amêndoa seca.

### 2.2.8 Atividade antioxidante total pelo método de DPPH

Empregou-se a metodologia 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, calculando-se o percentual de sequestro do radical livre DPPH a partir do padrão.

Determinou-se a capacidade antioxidante adicionando-se 0,1 mL de cada extrato das amostras a 3,9 mL de solução de DPPH. Para o controle, adicionou-se 0,1 mL de metanol juntamente ao DPPH, no lugar do extrato. Realizaram-se as leituras em espectrofotômetro a 515 nm, de 30 em 30 minutos, até que não houvesse variação dos valores obtidos. Os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radical livre (%AA), de acordo com a equação 2.

$$AA \% = 100 - \frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \times 100 \quad (2)$$

### 2.2.9 Antocianina monomérica

Utilizou-se a metodologia do pH diferencial proposta por Wrolstade et al. (2005), a fim de determinar o conteúdo de antocianina monomérica total presente nas sementes de pequi e murici. Os extratos obtidos para a realização dessa análise foram diluídos em tampão pH 1,0 e pH 4,5. Realizaram-se as leituras em espectrofotômetro, a 510 nm e 700 nm, para os tampões de pH 1,0 e pH 4,5, respectivamente. Calculou-se a quantidade de antocianinas monoméricas totais (TMA), expressa em termos de cianidina-3-glucósido, utilizando-se as seguintes equações:

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

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

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

#### **2.2.10 Ácidos graxos livres**

Os ácidos graxos livres foram analisados segundo o método AOCS Ca 5a- 40 (2009). Pesaram-se 2 g da amostra em frasco erlenmeyer de 125 mL. Adicionaram-se 25 mL de solução de éter:etanol (2:1) e solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, como indicador da solução. Titulou-se com solução padrão de hidróxido de sódio até o aparecimento da coloração rósea, relativo ao ponto de viragem. Os resultados foram expressos em % de ácido oleico.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados como as médias das triplicatas obtidos nas análises da composição centesimal (extrato etéreo, cinzas, proteína, fibra e carboidratos), em base seca das sementes de murici e pequi, encontram-se na Tabela 1. O teor de umidade das sementes foi de 35,97% para o pequi e 26,38% para o murici. Ferreira et. al (1988) determinaram um teor de umidade de 35% para a semente de pequi, valor praticamente igual ao encontrado neste trabalho. Já Lima et al. (2007) determinaram um teor de umidade de 8,68% para a amêndoa do pequi. Araújo et al. (2009), analisando a umidade da semente de murici, obtiveram 7,32%, valor este bem discrepante ao encontrado neste trabalho.

Tabela 1 - Composição centesimal das sementes de pequi e murici.

Parâmetro	% (matéria seca)*	
	Pequi	Murici
Extrato etéreo	50,08±0,73	15,11±1,75
Proteínas	33,31±0,47	8,80±0,70
Cinzas	5,83±0,32	2,17±0,21
Fibras	5,09±1,52	27,51±0,61
Carboidratos	5,69	46,41

\*Valores expressos como média±desvio padrão

Os resultados demonstram que a semente de pequi constitui uma importante fonte de lipídeos (50,08%). Sousa et. al (2011), Luzia (2012) e Lima et al. (2007) encontraram 50%, 47,68% e 51,51% de extrato etéreo em amêndoa de pequi, respectivamente, valores estes muito próximos ao encontrado neste trabalho. O teor de lipídeos de 15,11% verificado na semente de murici analisada foi inferior ao relatado por Costa et al. (2013), igual a 32,5% e por Vendruscolo et al. (2013), igual a 25,6%. Porém, tal valor (15,11%) é maior,

quando comparado ao citado por Lima et al. (2006), de 5,52% de teor de lipídeos para semente de murici, o que mostra uma grande variação da fração lipídica nessas sementes. O teor de extrato etéreo encontrado também é inferior a valores relatados por Luzia (2012) para algumas sementes de frutos do cerrado, como araticum (27,23%), baru (36,54%) e pequi (47,68%), respectivamente. Porém, o teor de lipídeos da semente de murici é maior em relação às sementes de buriti (3,58%) e jatobá (5,20%). Verifica-se, portanto, que tanto a amêndoa do pequi quanto a semente de murici apresentaram teores consideráveis de óleo, podendo ser empregadas para fins industriais, energéticos ou farmacêuticos.

Em relação aos teores de proteínas obtidos para as sementes secas, os resultados foram de 33,31%, para a amêndoa de pequi e de 8,80%, para a semente de murici. Diferentes autores também analisaram os teores proteicos da amêndoa do pequi, encontrando 29,65% (SOUSA et al., 2011), 25,27% (LIMA et al., 2007), 18,53% (LUZIA, 2012) e 24,60% (FERREIRA et al., 1988), o que demonstra que a amêndoa do pequi é fonte significativa de proteínas. O teor de proteínas igual a 8,80% da amostra de semente de murici analisada é superior ao encontrado, para a mesma semente, por Costa et al. (2013) de 5,04%. Porém, é inferior ao citado por Lima et al. (2006), de 10,25%.

Os teores de fibras para as sementes de pequi e murici foram 5,09% e 27,51%, respectivamente. Sousa et al. (2011) encontraram 10,99% de fibras em amêndoas de pequi; Luzia (2012) relatou 12,53% e Lima et al. (2007), 2,2%, valores em base seca. A mesma autora também encontrou teores de fibras em outras sementes de outros frutos do cerrado, como o sapoti (54,91%), o jatobá (66,80%), o buriti (70,66%) e o jenipapo (50,11%). A partir desses valores obtidos por Luzia (2012), verifica-se que principalmente a amêndoa do pequi apresentou um valor bem inferior de fibras, quando comparada a diferentes sementes de frutos do cerrado.



Os teores de cinzas foram de 5,83%, para a amêndoa do pequi e de 2,17%, para a semente de murici. Sabe-se que o teor de cinzas presente indica a quantidade de minerais da amostra, portanto, tem-se que as sementes analisadas são fontes relevantes desses compostos. Luzia (2012) também encontrou porcentagens expressivas de cinzas para algumas sementes de frutos do cerrado, como a de pequi (3,11%), a de baru (2,72%) e a de sapoti (2,11%). Sousa et al. (2011) obtiveram resultado de 4,77% de cinzas para a semente de pequi e Lima et al. (2007) encontraram 4,01%.

Em relação à quantidade de carboidratos presentes nas sementes, o resultado para o pequi foi de 5,69% e, para o murici, foi de 46,41%. Em alguns outros trabalhos os valores de fração glicídica encontrados para a semente de pequi foram de 10,58% (LUZIA, 2012) e 8,33% (LIMA et al., 2007). Costa et al. (2013), analisando a semente de murici, obtiveram 27% para a quantidade de carboidratos presentes na mesma. Comparada a outras sementes de diferentes frutos do cerrado com teores de carboidratos correspondentes a 5,44% para o buriti, 7,47% para o jatobá, 2,77% para o jenipapo e 8,33% para o sapoti (LUZIA, 2012), a semente de murici merece destaque pelo fato de apresentar valor muito superior desse componente.

As sementes de pequi apresentaram maior valor energético (606,72 kcal/100 g), quando comparadas às de murici (356,83 kcal/100 g), o que já era esperado, tendo em vista que elas apresentaram maior teor de lipídeos. Lima et al. (2007) encontraram valor calórico semelhante para a semente de pequi (598,3 kcal/100 g). Luzia (2012), em estudos sobre frutos do cerrado, encontrou cerca de 546 kcal/100 g para semente de pequi, 505 kcal/100 g para semente de baru e 360 kcal/100 g para semente de araticum. Sousa et al. (2011), também estudando frutos do cerrado, encontraram 570,20 kcal/100 g para semente de pequi e 546,23 kcal/100 g para semente de baru. O valor calórico encontrado para sementes de pequi, tanto neste trabalho como em trabalhos de outros autores, é

sempre muito elevado. Tais resultados indicam que essas frutas do cerrado, quando incluídas na dieta, constituem importantes fontes energéticas.

Os resultados relacionados à composição centesimal das sementes de pequi e murici analisadas neste trabalho indicam que a semente de pequi merece destaque por conter elevado teor de extrato etéreo e também pelo expressivo teor de proteínas. Já a semente de murici foi fonte relevante de lipídeos, fibras e carboidratos.

Diferentes resultados relacionados à composição química são encontrados para um mesmo fruto nos mais variados trabalhos, o que pode ser explicado pela influência de fatores genéticos e a metodologia de realização das análises, além de fatores ecológicos, alterações pós-colheita resultantes da atividade fisiológica, fertilidade do solo, estágio de maturação e época de colheita do fruto (SOUZA et al., 2000). You, Haley e Perret (2002) também destacam outros fatores capazes de alterar a composição química centesimal dos frutos, como a variedade, a cultivar, as condições climáticas e geográficas de produção, o processamento e a estocagem, entre outros.

Na Tabela 2 tem-se o valor médio do teor de minerais na amêndoa do pequi e na semente de murici, ambas em base seca.

Tabela 2 - Conteúdo de minerais das sementes secas de pequi e murici.

<b>Minerais</b>	<b>Pequi</b>	<b>Murici</b>
P (mg/100 g)	1.690	1.170
K (mg/100 g)	990	120
Ca (mg/100 g)	180	2,17
Mg (mg/100 g)	520	1,77
S (mg/100 g)	220	1,12
ppm Cu	25,9	5,9
ppm Mn	32,8	--
ppm Zn	107,7	8,6
ppm Fe	54,0	33,3
ppm Na	25,6	22,1

A semente de pequi apresentou maiores concentrações de todos os minerais analisados, quando comparada à semente de murici. Luzia (2012), analisando os minerais presentes em semente de pequi, também encontrou valores elevados de fósforo (2.196,12 mg/100 g), magnésio (1.042,89 mg/100 g), sódio (301,16 mg/100 g) e cálcio (203,66 mg/100 g). Em relação aos outros minerais, os valores encontrados foram de 1,05 mg Cu/100 g, 2,14 mg Fe/100 g, 100,4 mg K/100 g, 1,20 mg Mn/100 g e 3,54mg Zn/100 g. Sousa et al. (2011) quantificaram os minerais presentes em amêndoa de pequi, encontrando 90 mg Ca /100 g, 840 mg K/100 g, 5 mg Na/100 g, 450 mg Mg/100 g, 22,8 ppm Fe/100 g e 73,8 ppm Zn/100g.

Em relação aos macrominerais, o que está mais presente na semente de pequi é o fósforo e, em relação aos microminerais, o de maior relevância encontrado foi o zinco, resultados condizentes com os obtidos por Luzia (2012). A semente de murici se destacou pelo elevado conteúdo de fósforo (1.170 mg/100 g). Outras sementes de frutos do cerrado também se destacam em função desse mineral, como a de jenipapo (1.318,11 mg/100 g), a de baru (1.445,67 mg/100 g) e a de araticum (865,19 mg/100 g) (LUZIA, 2012).

Na Tabela 3 apresentam-se os teores de amido, pectina total e pectina solúvel encontrados nas sementes de pequi e murici.

Tabela 3 - Conteúdos de amido, pectina total e pectina solúvel presentes em sementes de pequi e murici em base seca.

<b>Parâmetro</b>	<b>Pequi</b>	<b>Murici</b>
Amido (%)	2,47±0,23	12,29±0,43
Pectina total (mg/100 g)	87,21±13,36	708,79±20,63
Pectina solúvel (mg/100 g)	63,59±8,35	80,81±4,90

\*Valores expressos como média ± desvio padrão

O conteúdo de amido presente em sementes de pequi foi de 2,47%, menor do que o encontrado em sementes de murici (12,29%). Souza et al. (2012)

encontraram 8,9% de amido em semente de murici. Os conteúdos obtidos em sementes de pequi para pectina total (87,21 mg de ácido galaturônico/100 g de semente) e pectina solúvel (63,59 mg de ácido galaturônico/100 g de semente) também foram menores dos que os encontrados em sementes de murici para pectina total (708,79 mg de ácido galaturônico/100 g de semente) e para pectina solúvel (80,81 mg de ácido galaturônico/100 g de semente). Sabe-se que as principais substâncias de reserva nas sementes são carboidratos, lipídeos e proteínas. O fato de menores teores de carboidratos terem sido encontrados nas sementes de pequi, comparando-se com as sementes de murici, pode estar diretamente relacionado ao maior conteúdo de lipídeos presente nas sementes de pequi, indicando a relevância dos lipídeos como substâncias de reserva nessas sementes.

Na Tabela 4 apresentam-se os conteúdos de fenólicos, antocianinas monoméricas, carotenoides e capacidade antioxidante medida pelo método DPPH nas sementes secas de pequi e murici.

Tabela 4 - Teores de carotenoides totais, fenólicos totais (expressos em equivalente de ácido gálico), antocianinas e capacidade antioxidante utilizando o radical livre DPPH das sementes secas de pequi e murici.

Constituintes	Pequi*	Murici*
Carotenóides (mg/100 g)**	0,029±0,006	0,37±0,03
Antocianinas (mg cianidina 3-glucósido/100 g)**	14,36±2,08	0,13±0,01
Fenólicos totais (mg EAG/100 g)**	210,81±6,03	404,28±11,56
DPPH (% S.R.L.)	74,40±0,63	80,96±2,75

\*Valores expressos como média±desvio padrão

\*\*Semente seca

São escassas as informações sobre o teor de carotenoides em sementes de frutos do cerrado na literatura especializada. Não foram encontrados relatos sobre a presença de carotenoides e seu conteúdo em semente de murici,

impossibilitando a realização de comparações sobre os teores observados nessa semente. Em relação à semente de pequi, esses relatos são bem raros. Portanto, a comparação se deu, principalmente, em relação às polpas desses e de outros frutos.

Na semente de pequi obteve-se concentração igual a 0,029 mg de carotenóides totais/100 g de semente seca. Já para a semente de murici, obteve-se um valor maior (0,37 mg de carotenoides totais/100 g de semente seca). Lima et al. (2007), analisando o teor de carotenoides em amêndoas e em polpa de pequi, encontraram 0,295 mg/100 g e 7,25 mg/100 g, respectivamente, valores esses também obtidos com base em matéria seca. Nota-se que o teor de carotenoides encontrado em amêndoas de pequi por Lima et al. (2007) foi cerca de dez vezes maior em relação ao encontrado para a mesma semente neste trabalho.

Borges (2011) relata que o teor de carotenoides da polpa de pequi é superado apenas pelo da polpa de buriti. Sousa et al. (2010) realizaram estudos utilizando raspas desidratadas de polpa de buriti e encontraram concentração de carotenoides de 7,78 mg/100 g, resultado este semelhante ao relatado por Lima et al. (2007) com a polpa de pequi. Já Manhães (2007) constatou teor de carotenoides de 23,36 mg/100 g para a polpa de buriti *in natura*, e Almeida e Silva (1994) obtiveram 16,7 mg de carotenoides/100 g para a mesma polpa, indicando que os carotenoides estão mais presentes em quantidades maiores na polpa *in natura* do que nas raspas desidratadas.

Rufino et al. (2010) analisaram o conteúdo de carotenoides de 18 frutos brasileiros não tradicionais, sendo apenas a semente descartada. O conteúdo de carotenoides totais encontrado para o murici foi de 1,1 mg/100 g de matéria fresca, valor este superior ao encontrado para a semente de murici analisada neste trabalho.

A concentração de fenólicos presentes na semente de pequi foi de 210,81 mg EAG/100 g e, na semente de murici, foi 404,28 mg EAG/100 g. Lima et al. (2007) encontraram, para amêndoa do pequi, teor de fenólicos totais de 122 mg EAG/100 g, valor inferior ao encontrado no presente trabalho, e de 209 mg/100 g para a polpa. Alguns autores também estudaram o conteúdo de fenólicos em sementes de frutos do cerrado. Porto et al. (2010) analisaram a semente de jenipapo e encontraram 239 mg EAG/100 g de semente seca, valor este superior ao encontrado neste trabalho para a semente de pequi e inferior ao da semente de murici. Tavares e Ramos (2009) obtiveram 169 mg EAG/100 g de semente seca de caraguatá e 308 mg EAG/100 g de semente seca de tarumã. Observa-se que os teores de fenólicos totais encontrados para as sementes estudadas estão condizentes com o de outras sementes de frutos do cerrado observadas.

Lima et al. (2007) afirmam que a polpa do pequi tem elevado potencial antioxidante devido à quantidade de fenólicos totais encontrada nesta parte do fruto (209 mg/100 g de amostra seca), já que diversos autores têm encontrado correlação positiva entre a quantidade de fenólicos totais e a capacidade antioxidante. Sendo assim, as sementes analisadas neste trabalho (pequi e murici) também podem ser consideradas fontes de elevado potencial antioxidante, tendo em vista os valores de fenólicos totais encontrados para ambas as sementes (210,81 mg/100 g para o pequi e 404,28 mg EAG/100 g para o murici). O mesmo autor relata que esse valor é superior aos encontrados na maioria das polpas de frutas consumidas no Brasil, com base em estudos feitos por Kuskoski et al. (2005), como açaí (136,8 mg/100 g), goiaba (83,1 mg/100 g), morango (132,1 mg/100 g), graviola (84,3 mg/100 g), abacaxi (21,7 mg/100 g) e maracujá (20,2 mg/100 g) e inferior apenas ao da acerola (580,1 mg/100 g) e da manga (544 mg/100 g).

As atividades antioxidantes das sementes de pequi e murici, determinadas pelo método DPPH, foram de 74,4% e 80,96%, respectivamente.

A capacidade de sequestro de radicais livres é considerada forte quando atinge um percentual de 70%, moderada quando se encontram entre 50% e 70%, e fraca quando se situa abaixo de 50% (MELO et al., 2008). Sendo assim, as respectivas sementes analisadas neste trabalho (pequi e murici) têm alta capacidade de sequestro de radicais livres. Na literatura foram encontradas concentrações de atividade antioxidante pelo método DPPH de 76,2% para sementes de graviola, 92,1% para sementes de pitanga, 95,9% para sementes de cagaita (LUZIA e JORGE, 2014), 87,8% para sementes de marolo (LUZIA e JORGE, 2013), 77,34% para as sementes de graviola e 91,25% para as sementes de marolo (MENEZES, 2016).

Em relação às antocianinas monoméricas foi encontrado maior valor (14,36 mg/ 100 g) na semente seca de pequi, quando comparada à semente de murici (0,13 mg/100 g). Ao verificar os teores de antocianinas presentes em sementes de maracujá e acerola, ambas em matéria seca, Silva et al. (2014) encontraram valores de 3,70 mg/100 g e 245,9 mg/100 g, respectivamente. Em estudos realizados por Sales e Waughon (2013) não foram detectadas antocianinas em murici (casca + polpa). Rufino et al. (2010) também analisaram esse fruto e encontraram 0,5 mg/100 g de antocianina em matéria fresca.

Os conteúdos de ácidos graxos livres presentes nas sementes de pequi e murici foram de 1,69% e 2,12%, respectivamente, valores estes expressos em função da massa molar do ácido oleico. Em outros estudos realizados com sementes de pequi foram encontrados 1,25% (LUZIA, 2012) e 2,48% (DEUS, 2008) de ácidos graxos livres, ambos os resultados também expressos em porcentagens de ácido oleico. Verifica-se, portanto, que o valor encontrado para as sementes de pequi neste trabalho foi um pouco maior do que o encontrado por Luzia (2012), porém, menor que o encontrado por Deus (2008).

Luzia (2012) analisou outras sementes de frutos do cerrado em relação ao teor de ácidos graxos livres e encontrou índices mais baixos, quando comparados às sementes analisadas neste trabalho, como 0,94% para o baru, 0,65% para o jatobá, e índices bem mais baixos para o sapoti (0,10%) e o buriti (0,28%). Os resultados encontrados estão expressos em ácido oleico.



#### **4 CONCLUSÃO**

As sementes de pequi são relevantes fontes de lipídeos e proteínas, sendo esses componentes os majoritários em sua composição, nessa ordem. As sementes de murici apresentam significativos teores de lipídeos e expressivos teores de fibras e carboidratos.

O mineral mais presente nas duas sementes foi o fósforo. As sementes de pequi se destacaram por conter teores mais elevados de todos os minerais analisados, quando comparadas às sementes de murici. Já em relação ao amido e às pectinas, as sementes de murici obtiveram maiores concentrações.

Quanto aos compostos bioativos, as sementes de murici obtiveram maiores conteúdos de fenólicos totais, carotenoides e atividade antioxidante, em relação às sementes de pequi. Somente a concentração de antocianinas foi maior nas sementes de pequi.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis: 38-9, Planaltina: EMBRAPA, 1998. 465p.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. **Planaltina: EMBRAPA-CPAC**, 1998b. 464p.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. Piqui e buriti: importância alimentar para a população dos cerrados. **Planaltina: EMBRAPA-CPAC**, 1994. 38p.

ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography– mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich) **Journal of Chromatography A**, v. 985, n. 4, p. 297-301, 2003.

AOAC - Association Of Official Analytical Chemistral. **Official methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 16. ed. Washington: AOAC, 1998. 1115 p

AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. USA: AOCS , Ca 5a-40(2009)

ARAÚJO, R. R.; SANTOS, E. D.; LEMOS, E. E. P.; ALVES, R. E Caracterização biométrica de frutos e sementes de genótipos de murici (*Byrsonima verbascifolia* (L.) Rich) do tabuleiro costeiro de Alagoas. **Revista Caatinga** v.22, num 3, p. 224-228, 2009.

BITTER, T.; MUIR, H. M. A. modified uronic acid carbazole reaction. **Analytical Biochemistry**, Washington, v. 34, n. 4, p. 330-334, 1962.

BORGES, J. C. A. CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS, ASPECTOS NUTRICIONAIS E EFEITOS TERAPEUTICOS DO PEQUI (*Caryocar brasiliense*). 2011.

BRAND – WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; Berset, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.28, n.1, p.25-30, 1995.

CARAMORI, S.S.; LIMA, C.S.; FERNANDES, K.F. Biochemical characterization of selected plant species from Brazilian savannas. **Brazilian archives of biology and technology and International Journal**, Curitiba, v.47, n.2, p.253-259, 2004

CASTRO, A. A. J. F.; MARTINS, F. R.; TAMASHIRO, J. Y.; SHEPERD, G. J. How rich is the flora of Brazilian cerrados? **Annals of the Missouri Botanical Garden**, Saint Louis, v. 86, n.1, p. 192-224, 1999.

CASTRO, Ciro de; SILVA, Márcio L da; PINHEIRO, Antônio L; JACOVINE, Laércio A.G. Análise econômica do cultivo e extração do óleo essencial de melaleuca alternifolia cheel. *Revista Árvore*, v.29, n.2, p.241-249, Viçosa-MG, 2005.

COSTA, G. V.; REGIS, S.; MAGALHÃES, A.; GALLÃO, M. I. Caracterização histoquímica dos compostos de reserva da semente de *Byrsonima* sp. In: 64 CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA. Belo Horizonte, 2013.

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (o/a)**. 2008. Tese - (Doutorado em Ecologia e Produção Sustentável) - Universidade Católica de Goiás, Goiania, 2008.

EMBRAPA, Centro de pesquisa agroflorestal de Rondônia. **Murici: *Byrsonima crassifolia* (L.) Rich.** Porto Velho, RO, agosto, 2005.

FERREIRA, F.R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J.F.; BELINGIERI, P.A. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1988, Campinas. Anais... Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. v.2, p.643-646.

GOMES, L. J.; GOMES, M.A.O. Extrativismo e biodiversidade: o caso da fava d'anta. **Ciência Hoje**. São Paulo, v.27, n.161, p. 66-69, 2000.

GONÇALVES, G. A. S. **Qualidade dos frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) submetidos aos processos de congelamento e cozimento**. 2007. Dissertação – (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GUIMARÃES, M. M.; SILVA, M. S. Processamento e caracterização química e física de frutos de murici-passa (*Byrsonima verbascifolia*). In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO DA UFG – COMPEEX, 3., 2006, Goiânia. Anais eletrônicos do III Seminário de Pós-graduação da UFG [CD-ROM], Goiânia: UFG, 2006. n p.

JUDD, W.S., et al. *Plant Systematics: a phylogenetic approach*. Sinauer Associates, Sunderland. 1999.

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, G.A.; TRONCOSO, A.M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante em pulpa de frutos. *Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.25, n.4, p.726-732, 2005

LIMA, L.B.; LIMA, I.V.M., SILVA, M.G.V. Estudo do potencial proteico, lipídico e antioxidante de resíduos de frutos de indústrias do estado do ceará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. Salvador, 2006.

LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, RP. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 29, n. 3, p. 695-698, Dezembro 2007

LUZIA, D. M. M. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. 2012. Tese - (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

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**, 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, Jun 2014.

MAMEDE, M.C.H. 2012. ***Byrsonima* in Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/2012/FB008827>>. Acesso em 02/03/2016.

MANHÃES, Luciana Ribeiro Trajano. **Caracterização da polpa de buriti (Mauritia flexuosa, Mart.) com vista sua utilização como alimento funcional**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2007. 78p.

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.

MELO, E.A. et al. Capacidade antioxidante de frutas. **Rev. Bras. Ciênc. Farm.**, v. 44, n. 2, p. 193-201, 2008.

MENEZES, E. G. T. **Obtenção do óleo de sementes de frutos do cerrado utilizando diferentes processos de extração**. 2016. Tese - (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

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

MORZELLE, M.C.; BACHIEGA; SOUZA, P. E.C.; VILAS BOAS, E.V.B; LAMOOUNIER, M.L. Caracterização química e física de frutos de curriola, gabirola e murici provenientes do cerrado brasileiro. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 37, n. 1, p. 096-103, Março 2015

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.

OLIVEIRA, M.E.B. de. **Características físicas químicas e compostos bioativos em pequis (Caryocar coriaceum Wittm.) nativos da chapada do Araripe - CE**. 2009. 146f. Tese (Doutorado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco.

PORTO, R.G.C. L.; BARROS, N.V.A.; CUNHA, E. M.F.; ARAÚJO, M. A.M.; MOREIRA-ARAÚJO, R.S.R. Composição química, determinação de fenólicos totais e atividade antioxidante em polpa e semente de jenipapo (genipa americana L.). Universidade Federal do Piauí; 2010. 1-4. Disponível em: <http://LEG.ufpi.br/19sic/Documentos/RESUMOS/Vida/Rayssa%20Gabriela%20Costa%20Lima%20Porto.pdf> Acessado em: 22/02/2016.

POZO, O. V. C. O. **Pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**. UFLA. 1997. 100p. (Dissertação de Mestrado).

RATTER, J. A.; RIBEIRO, J. F.; BRIDGEWATER, S. The Brazilian Cerrado vegetation and threats to its biodiversity. **Annals of Botany**, Exeter, v. 80, n.3, p. 223-230, 1997.

REZENDE, C. M.; FRAGA, S. R. Chemical and aroma determination of the pulp and seeds of murici (*Byrsonima crassifolia* L.). **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 3, p. 425-428, 2003.

RIBEIRO, D. M. **Propriedades físicas, químicas e bioquímicas de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) de diferentes regiões do cerrado**. 2011. Dissertação – (Mestrado em Nutrição Humana) - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

RODRIGUES, M. L. Extração do azeite de pequi e avaliação da qualidade sob diferentes condições de aquecimento e estocagem, 2012. Projeto Universidade estadual paulista “júlio de mesquita filho” instituto de biociências, letras e ciências exatas.

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

ROESLER, R.; CATHARINO, R. R., MALTA, L. G., EBERLIN, M. N., PASTORE, G. Antioxidant activity of *Caryocar brasiliense* (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**. Londres, v. 110, p. 711–717, 2008.

RUFINO, M. S. M.; ALVES RE; BRITO ES; MORAIS SM; SAMPAIO CG; JIMENEZ JP; CALIXTO FDS. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. Fortaleza, CE: Embrapa Agroindústria Tropical, 4p. 2007.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry, Barking**, v. 121, n. 4, p. 996-1002, 2010.

SALES, A.; Waughon, T. G. M. Influência do processamento no teor de compostos bioativos em frutos de murici e cajá. **Rev. Agrarian**. Dourados, v.6, n.19, p.7-15, 2013

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

SILVA, L. M. R. et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 143, p. 398-404, Jan 15 2014

SIQUEIRA, E.M. de A.; ROSA, F.R.; FUSTINONI, A.M.; SANT´ANA, L.P.; ARRUDA, S.F. Brazilian savanna fruits contain higher bioactive compounds content and higher antioxidant activity relative to the conventional red delicious apple. Plos One, **Cambridge**, v.8, n.8, p.1-7, 2013.

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

SOUSA, P. B.; SILVA, E. F; MONÇÃO, E. C.; SILVA, J. N.; SILVA, M. J. M.; SOUSA, M. M. Fenólicos totais, carotenóides e capacidade antioxidante de raspas de buriti (*mauritia flexuosa* l.) in natura comercializadas em teresina-piauí. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010. Maceió, 2010. *Anais...* Maceió: CONNEPI, 2010. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1537/41>> Acesso em 20 janeiro 2016.

SOUZA, V. C. & H. LORENZI, 2008. Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, baseado em APG II: 1-704. **Instituto Plantarum**, Nova Odessa

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

SOUZA, V.C. & Lorenzi, H. 2012. Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, baseado em APG III. São Paulo, Instituto Plantarum.

SOUZA, V. A. B. de; VASCONCELOS, L. F. L.; ARAÚJO, E. C. E.; ALVES, R. E. Bacurizeiro (*Platonia insignis* Mart.). Jaboticabal: Funep, 2000. 72 p. (Série Frutas Nativas, 11).

TAVARES, M. S. S.; RAMOS, M. I. L. **Atividade antioxidante de frutos do cerrado e do pantanal, do estado de mato grosso do sul: padronização de metodologias.** Universidade federal do Mato Grosso do Sul; 2009. Disponível em: <<http://www.propp.ufms.br/gestor/titan.php?target=openFile&fileId=490>>

VENDRUSCOLO, T.P.S. ; SANTOS, M.C.; PINTO, R.A.; NASCIMENTO, J.C. ; COSTA, T.M. ; PINTO, J.M. ; SANTOS, C.C.A. **Avaliação do percentual lipídico e influência da secagem na extração de óleo presente na casca, polpa e castanha do murici (*Byrsonima crassifolia* L.) Kunth, visando à produção de biodiesel.** In: 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Canoas/RS, abril de 2013.

VIEIRA, R. F; COSTA, T. A. Frutas nativas do Cerrado: qualidade nutricional e sabor peculiar. Embrapa Recursos genéticos e biotecnologia. **Ambiente Brasil.** 2007.

VILAS-BOAS, E. V. de B. Frutas minimamente processadas: pequi. In: Anais do III ENCONTRO NACIONAL SOBRE PROCESSAMENTO MINIMO DE FRUTAS E HORTALIÇAS. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 122-127, 2004.

WATERHOUSE, A. L.. Polyphenolics: Determination of total phenolics. In R. E. WROLSTAD (Ed.), **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, 2002, New York: John Wiley & Sons.

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

YOU, HALEY S, PERRET J, HARRIS M. Antioxidant properties of extracts from hard winter wheat. **Food Chem.** 2002;78:457–461. doi: 10.1016/S0308-8146(02)00156-5.



## ARTIGO 2

### ANÁLISE TERMODINÂMICA E DE RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DE MURICI (*Byrsonima crassifolia*) E PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb) UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES E MISTURAS

#### RESUMO

No cerrado brasileiro são encontradas espécies nativas com grande potencial para utilização, dentre elas o pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e o murici (*Byrsonima crassifolia*). Fontes de lipídeos, as sementes destes frutos podem ser utilizadas para a obtenção de óleos. A extração por solvente é amplamente utilizada para extrair óleo de sementes, sendo o solvente hexano o mais empregado nesse processo. Apesar de apresentar características favoráveis, como o elevado rendimento, o hexano apresenta diversas desvantagens, como altas toxicidade e periculosidade ao ambiente. O objetivo, neste trabalho, foi avaliar os rendimentos das extrações dos óleos presentes nas sementes de murici e pequi utilizando diferentes solventes orgânicos (etanol, hexano, isopropanol e acetona) e suas misturas, tendo sempre o etanol como solvente base nas misturas, empregando três diferentes temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C), na razão mássica semente:solvente de 1:5. Na extração com solventes puros, os maiores rendimentos para as duas sementes foram obtidos com o hexano na temperatura de 55 °C. Nas misturas, a adição de hexano ao solvente base etanol e o aumento da temperatura influenciaram positivamente o processo de extração de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici. As análises termodinâmicas dos processos de extrações com solventes puros das duas sementes indicaram valores positivos para  $\Delta H$  e  $\Delta S$  e negativos para  $\Delta G$ , revelando a natureza endotérmica dos processos e suas ocorrências de forma espontânea.

Palavras-chave: Sólidos solúveis. Extração sólido-líquido. Entalpia. Entropia. Cossolventes.

## ABSTRACT

The Brazilian Midwest has native species with great potential for use, like pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) and murici (*Byrsonima crassifolia*). Provider of lipids, the seed of these fruits can be used to generate oils. The extraction by solvent is widely used to extract oils from the seeds, being hexane solvent the most used in this process. Despite showing favorable characteristics, like high efficiency, this solvent brings several disadvantages like high toxicity and it is dangerous to the environment. The objective of this paper work was to evaluate the extraction efficiency of the oils in the seed of murici's and pequi's using different kinds of organic solvents (ethanol, hexane, isopropanol and acetone) and its blends, always having ethanol as the main solvent in the blend, using three different temperatures (35°C, 45°C e 55°C) in the weight ratio seed: solvent of 1:5 in the process. In the extraction with pure solvents the most efficient for both seeds was hexane, at 55°C. While blending, the addition of hexane to the main solvent ethanol, and the temperature increase, have influenced positively at the extractions process of soluble solids from pequi's and mirici's seeds. The thermodynamic analysis of the extraction process realized in both seeds with pure solvents, demonstrated positive results to  $\Delta H$  and  $\Delta S$  and negative results to  $\Delta G$ , showing the endothermic natures of the process and its spontaneous way.

Keywords: Soluble solids. Solid-liquid extraction. Enthalpy. Entropy. Co-solvents.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que merece destaque pela expressiva diversidade biológica (DEUS, 2008) e um dos biomas que contribuem significativamente para essa diversidade é o Cerrado.

O Cerrado é a savana tropical mais rica e mais extensa do planeta e o segundo maior bioma da América do Sul, superado em área apenas pela Amazônia, onde já foram registradas, aproximadamente, 10.000 espécies de plantas (SILVA; BATES, 2002). Barbosa (1996) relata a necessidade de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias relacionadas a um melhor aproveitamento dessas espécies, tendo em vista que elas podem ser potenciais fontes de exploração econômica.

Diversos frutos nativos do Cerrado têm se destacado nas pesquisas científicas por apresentarem sabor exótico, significativo valor nutricional e considerável conteúdo de compostos funcionais (PORTO et al., 2010), como o pequi e o murici.

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) é alvo dos mais variados estudos, considerado um fruto de sabor e aroma peculiar, que tem no interior uma amêndoa comestível cuja composição merece destaque pelo elevado conteúdo de lipídeos, cerca de 50% em matéria seca, segundo Lima et al. (2007), Luzia (2012) e Sousa et al. (2011). Apresentando tal característica, a amêndoa do pequi se torna uma potencial fonte para a extração de óleo, obtendo-se uma torta desengordurada e rica em proteína, com aplicação em produtos alimentícios.

O murici (*Byrsonima crassifolia*) é um fruto consumido, principalmente, *in natura*, mas que, por possuir polpa carnosa e macia, também pode ser consumido de outras maneiras, como em sucos, geleias, sorvetes e licores (ALVES; FRANCO, 2003). São limitados os estudos envolvendo esse fruto e,

principalmente, sua semente. Souza e Lorenzi (2008) consideram esse fruto pouco explorado economicamente.

Costa et al. (2013) determinaram um conteúdo de lipídeos de, aproximadamente, 30% para a semente de murici e Vendruscolo et al. (2013) encontraram cerca de 25%.

Um dos principais produtos extraídos de sementes oleaginosas são os óleos vegetais (REDA; CARNEIRO, 2007), os quais têm grande importância na alimentação humana. Eles auxiliam na absorção de vitaminas e antioxidantes lipossolúveis, são fontes de ácidos graxos, alguns considerados essenciais ao bom funcionamento do organismo humano, além de proverem energia para o corpo humano (RODRIGUES, 2011).

A extração por solvente é tida como um processo de transporte de massa de uma fase para outra, em que um solvente líquido é responsável por extrair componentes contidos em uma matriz sólida, dissolvendo-os. Quando a fase solvente é introduzida no sistema, a mesma se enriquece continuamente com o componente que é extraído, até que um estado de equilíbrio seja atingido. Tal operação é conhecida como lixiviação, ou extração sólido-líquido (DANISCO, 2001). Além da lixiviação, outras operações estão envolvidas no processo, como difusão, diálise e lavagem, com a finalidade de separar um ou mais componentes da mistura (BECKER, 1978; WILLIAMS, 2005).

A qualidade final do óleo obtido pode ser influenciada por alguns fatores, como a coextração dos componentes não lipídicos e a oxidação indesejada e, sendo assim, são necessários cuidados especiais com algumas amostras para a obtenção da fração lipídica (BRUM; ARRUDA; REGITANO-D'ARCE, 2009).

A seleção do solvente é um importante fator a ser considerado no processo de extração, tendo em vista que ele exerce influência em alguns

aspectos, como, por exemplo, o rendimento da extração, a composição do extrato e a sua qualidade sensorial (DANISCO, 2001).

Diversos solventes têm sido utilizados no processo de extração de óleos de matrizes oleaginosas, mas a hexana é o mais empregado no processo industrial (RODRIGUES, 2011). Este é um destilado de petróleo que contém uma mistura de isômeros de hexano, com faixa de ebulição de 65 °C a 71 °C e que pode apresentar de 45% a 70% de n-hexano, um composto altamente tóxico considerado como neurotoxina nos Estados Unidos (HAMMOND et al., 2005).

O hexano apresenta diversas características favoráveis ao processo de extração de óleos, como alta estabilidade, alta seletividade, baixa corrosão, estreita faixa de ebulição, baixo conteúdo de óleo residual, melhor odor do farelo desengordurado e o fato de ser imiscível com a água, evitando misturas azeotrópicas (JOHNSON; LUSAS, 1983; MORETTO; FETT, 1998; WILLIAMS, 2005). Porém, existem características negativas aliadas a esse solvente, como alta toxicidade, capacidade inflamável e explosividade, além de ser de origem fóssil (SAWADA, 2012). Tais desvantagens justificam o estudo de alternativas ao seu uso.

Alguns substitutos ao hexano vêm sendo alvos de estudos no processo de extração, incluindo acetona, etanol e isopropanol (AQUINO et al., 2011; ARYEE et al., 2013; CUEVAS; RODRIGUES; MEIRELLES, 2009; GALLEGOS-INFANTE et al., 2003; LI; PORDESIMO; WEISS, 2004; LOU et al., 2010; PROESTOS; KOMAITIS, 2008; RODRIGUES et al., 2008; RODRÍGUEZ-ROJO et al., 2012; ROUT; SEN; PUNNIYAMURTHY, 2007; SUN; LI; WANG, 2011; TOMA et al., 2001).

Segundo Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012), os solventes polares são capazes de romper as paredes das células, permitindo uma extração mais completa de seu conteúdo. Com isso, estes são os solventes biorrenováveis mais promissores para a extração de óleo. Os mesmos autores citam que etanol e

isopropanol são possíveis solventes alternativos de extração, devido, também, à sua maior segurança operacional.

Wakelyn e Wan (2006) relatam que etanol e isopropanol foram alvos de estudos na década de 1980, principalmente nos Estados Unidos, como potenciais substitutos do hexano. Segundo estes autores, os solventes estudados apresentaram viabilidade técnica em termos de rendimento de extração, porém, não apresentaram viabilidade econômica na região onde se concentrou a maior parte dos estudos. Entretanto, no Brasil, a realidade é outra. Há elevada disponibilidade de etanol a baixo custo, fator que coloca o país em posição privilegiada na eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas (PEREIRA, 2011).

Além das vantagens citadas, o etanol, quando comparado ao hexano, apresenta-se menos agressivo ao meio ambiente, não gera resíduos tóxicos e é considerado seguro para a saúde humana (RODRIGUES, 2011). Além disso, o etanol é uma fonte biorrenovável, capaz de produzir um óleo de alta qualidade com baixa concentração de ácidos graxos livres e remover fatores antinutricionais, como gossipol, aflatoxinas e ácido clorogênico (HRON; KOLTUN; GRACI JUNIOR, 1982).

Alguns pesquisadores também relatam que uma maior extração de açúcares, fosfolipídeos, pigmentos, ceras, compostos que conferem amargor ao farelo, acontecem quando a extração de óleos vegetais é feita com etanol, propiciando que o farelo obtido seja de melhor qualidade, quando comparado ao obtido com hexano (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; FONSECA; REGITANO-D'ARCE, 1994; JOHNSON; LUSAS, 1983).

O isopropanol também vem sendo considerado importante alternativa ao solvente hexano. Inclusive, alguns autores apontam este solvente como melhor opção, quando comparado ao etanol, no sentido de que o óleo extraído por ele é mais estável à oxidação induzida pela temperatura. Além disso, o etanol tem

maior calor de vaporização do que o isopropanol, acarretando um maior gasto energético na etapa de recuperação do solvente por evaporação (RODRIGUES, 2011).

Outro solvente que vem sendo bastante considerado como alternativa ao hexano no processo de extração é a acetona. Segundo Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012), as cetonas apresentam características de solubilidade semelhantes às dos álcoois e têm calor latente de vaporização inferior ao do isopropanol.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar os rendimentos de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici obtidos no processo de extração utilizando diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol ou acetona) e misturas (etanol, hexano e isopropanol), assim como verificar a influência da temperatura nesse processo. Além disso, objetivou-se realizar o estudo termodinâmico das extrações de sólidos solúveis utilizando diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona) nas temperaturas de 35 °C, 45 °C e 55 °C.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e murici (*Byrsonima crassifolia*) foram obtidos em cooperativas de Minas Gerais, na safra de 2014. Após seleção manual dos frutos, lavagem com detergente neutro e sanificação com cloro (50 mg/L), foram armazenados em sacos de poliestireno, fechados e armazenados em freezer, a temperatura de -18 °C, até o uso. As análises foram realizadas nos laboratórios de engenharia de alimentos, operações unitárias e química, bioquímica e análise de alimentos da Universidade Federal de Lavras.

Para serem utilizadas, as sementes foram separadas das polpas, conforme descrito em estudo prévio (capítulo 2, item 2.1) e secas em estufa a vácuo (Tecnal, modelo TE-395, Piracicaba, SP, Brasil), sob temperatura de 45 °C, durante 48 horas e pressão de 16,8 kPa, tempo necessário para que as amostras obtivessem massa constante. Posteriormente, as sementes foram trituradas e guardadas em vidros fechados dentro de dessecadores, para que não absorvessem umidade.

Na Tabela 1 observa-se a caracterização química das sementes de pequi e murici, como descrito no capítulo 2, subitens 2.2.1, 2.2.3, 2.2.6, 2.2.7, 2.2.8, 2.2.9, 2.2.10. Considerou-se que o teor de lipídeos corresponde ao teor de sólidos solúveis presentes nas sementes.



Tabela 1 - Características das sementes de pequi e murici em base seca.

<b>Parâmetro</b>	<b>Pequi</b>	<b>Murici</b>
Extrato etéreo (%)	50,08±0,73	15,11±1,75
Proteínas (%)	33,31±0,47	8,80±0,70
Cinzas (%)	5,83±0,32	2,17±0,21
Fibras (%)	5,09±1,52	27,51±0,61
Carboidratos (%)	5,69	46,41
Carotenoides (mg/100 g)**	0,029±0,006	0,37±0,03
Antocianinas (mg cianidina 3-glucósido /100 g)**	14,36±2,08	0,13±0,01
Fenólicos totais (mg EAG/100 g)**	210,81±6,03	404,28±11,56
DPPH (% S.R.L.)	74,40±0,63	80,96±2,75
Ácidos graxos livres (%)	1,69±0,29	2,12±0,43

\*Valores expressos como média±desvio padrão

\*\*Semente seca

Os solventes utilizados no processo de extração (etanol, hexano, isopropanol e acetona) eram da Dinâmica (Diadema, Brasil). De acordo com as especificações do fabricante, o etanol 99%, ponto de ebulição de 78 °C, massa específica de 0,79g.cm<sup>-3</sup>; hexano 99%, ponto de ebulição de 69 °C, massa específica de 0,66 g.cm<sup>-3</sup>; isopropanol 99%, ponto de ebulição de 82 °C, massa específica de 0,79g/cm<sup>3</sup>, acetona 99%, ponto de ebulição de 56 °C, massa específica de 0,79g.cm<sup>-3</sup>

## 2.1 Métodos

### 2.1.1 Extração dos sólidos solúveis das sementes

As extrações foram realizadas em três temperaturas, 35 °C, 45 °C e 55 °C. Adicionaram-se 5 g das sementes (pequi ou murici) ao solvente (etanol, hexano, isopropanol ou acetona) ou à mistura de solvente (etanol) e cossolventes (hexano e/ou isopropanol), na razão mássica semente-solvente de 1:5, em erlenmeyers de 125 mL tampados com rolha de borracha, para evitar a perda do

solvente. As massas das sementes moídas e dos solventes foram pesadas em balança analítica com resolução de leitura de 0,0001 g. Para o estudo termodinâmico foram consideradas apenas as extrações realizadas com solventes puros.

Incubaram-se as misturas de massas conhecidas de solvente e da semente triturada em incubadora (Marconi MA830/A) à temperatura constante (de acordo com o tratamento), sob agitação de 120 rpm, por um período de 16 horas, sendo este tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio, de acordo com testes preliminares.

Após as 16 horas, utilizou-se microseringa conectada à mistura (tomando-se cuidado para não modificar a temperatura do sistema) para retirar uma amostra da fase extrato. Determinou-se, então, a massa total de solvente na fase extrato 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). Calculou-se a fração mássica do solvente (2) na fase extrato (FE),  $W_{2FE}$ , e a fração mássica dos sólidos solúveis (1) na fase extrato ( $W_{1FE}$ ). Considerou-se a fração mássica dos sólidos insolúveis (3) presente na fase extrato ( $W_{3FE}$ ) igual a zero.

Depois que a amostra da fase extrato foi retirada, realizou-se a centrifugação (Fanem, modelo 206) da mistura semente-solvente a 5.000 rpm, durante 1 minuto. Feito isso, colocaram-se os tubos em banho-maria, sob temperatura constante, de acordo com o tratamento, sendo o tubo deixado no banho tempo suficiente até atingir o equilíbrio térmico. Logo depois, separou-se a fase extrato da fase refinado por centrifugação. Retirou-se uma amostra da fase refinado e submeteu-se a mesma à secagem, em condições idênticas à da amostra da fase extrato, determinando-se a massa de solvente na amostra, e da fração mássica do solvente (2) na fase refinado ( $W_{2FR}$ ).

As variáveis conhecidas são massa da mistura semente e solvente ( $M_{mistura}$ ), fração mássica de cada componente na mistura, na semente e no solvente, e as variáveis obtidas experimentalmente foram fração mássica de cada componente (solvente, sólidos solúveis e sólidos insolúveis) na fase extrato e a fração mássica do solvente na fase refinado. As demais variáveis foram determinadas por balanço de massa, sendo elas massa da fase extrato ( $M_{FE}$ ), massa da fase refinado ( $M_{FR}$ ), fração mássica dos sólidos solúveis (2) na fase refinado ( $w_{2FR}$ ) e a fração mássica dos sólidos insolúveis na fase refinado ( $w_{3FR}$ ).

O balanço de massa global e para os componentes de interesse no sistema é dado pelas seguintes equações:

Balanço de massa global:

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

Balanço de massa para os sólidos solúveis (1):

$$W_{1mistura}M_{mistura} = W_{1,FE}M_{FE} + W_{1,FR}M_{FR} \quad (2)$$

Balanço de massa para o solvente (2):

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

Balanço de massa para os sólidos insolúveis (3):

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

Calculou-se a transferência de sólidos solúveis no processo de extração utilizando-se a equação 5 (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

$$T_1 \text{ \%} = 100 \frac{W_{1FE}M_{FE}}{W_{1\text{ semente}}M_{\text{semente}}} \quad (5)$$

em que

$M_{\text{semente}}$ : massa da semente utilizada na extração

$W_{1,\text{semente}}$ : fração mássica de sólidos solúveis na semente antes do processo de extração

## **2.1.2 Análises estatísticas**

### **2.1.2.1 Análise estatística para a extração de sólidos solúveis utilizando-se solventes puros**

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC) na etapa da extração sólido-líquido. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância por meio do SISVAR 5.1 (FERREIRA, 2008). Aplicou-se o Teste de Tukey, a 5% de probabilidade, a fim de comparar os rendimentos de extração de sólidos solúveis, utilizando-se solventes puros em diferentes temperaturas.

### **2.1.2.2 Análise estatística para extração de sólidos solúveis utilizando-se etanol como solvente e hexano e isopropanol como cossolventes**

Para avaliar o efeito da temperatura e das combinações de diferentes solventes sobre a porcentagem de transferência de sólidos solúveis (%Tss), utilizou-se um modelo polinomial quadrático completo, com intercepto e os

termos de interação. A equação é uma representatividade genérica das respostas em função dos coeficientes lineares, quadráticos e de interação entre os efeitos.

$$y_i = \beta_0 \sum \beta_i X_i \pm \sum \beta_{ii} X_i^2 \pm \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (6)$$

em que  $y_i$  é a resposta,  $X_i$  e  $X_j$  são as variáveis independentes,  $\beta_0$  é o termo constante,  $\beta_i$  é o coeficiente dos termos lineares,  $\beta_{ii}$  é o coeficiente dos termos quadráticos e  $\beta_{ij}$  é o coeficiente dos termos da interação.

Empregou-se o etanol como solvente na extração dos sólidos solúveis das sementes e estudaram-se os efeitos da fração mássica do hexano ( $X_1$ ; %m/m) no solvente, fração mássica do isopropanol ( $X_2$ ; %m/m) no solvente e temperatura de extração ( $X_3$ ). A fim de testar a mistura de solvente e cossolventes na extração de sólidos solúveis das sementes, realizou-se, portanto, um delineamento composto central rotacional, fatorial completo  $2^k$  (níveis +1 e -1), com dois pontos axiais (níveis  $-\alpha$  e  $+\alpha$ ) e três pontos centrais (nível zero), utilizando-se 3 variáveis independentes. Formou-se, então, um DCCR fatorial completo  $2^3$ , incluindo os 6 pontos axiais e os 3 pontos centrais, totalizando 17 ensaios (Tabela 2).

Tabela 2 - Níveis dos fatores empregados no DCCR para cada semente.

Variável	- 1,618	- 1	0	1	1,618
$X_1^*$	0	4,05	10	15,95	20
$X_2^{**}$	0	4,05	10	15,95	20
$X_3^{***}$	30	36,08	45	53,92	60

\*  $X_1$ : Variável não codificada para a fração mássica do hexano no solvente

\*\*  $X_2$ : Variável não codificada para a fração mássica do isopropanol no solvente

\*\*\*  $X_3$ : Variável não codificada para a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

Utilizou-se o SAS 9.3 (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE - SAS INSTITUTE, 2015) para a análise estatística dos resultados, a 10% de significância.

### 2.1.3 Análise termodinâmica do processo de extração com diferentes solventes

A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs são importantes parâmetros termodinâmicos. Para realizar os cálculos destes parâmetros termodinâmicos realizou-se a extração dos sólidos solúveis das sementes durante 16 horas (tempo necessário para estabelecer o equilíbrio), utilizando-se diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona), em diferentes temperaturas (35 °C, 45 °C, 55 °C), na razão mássica sólido-solvente de 1:5.

Calcularam-se as constantes de distribuição de sólidos solúveis ( $K_e$ ) para as sementes analisadas pela equação

$$K_e = \frac{W_{1FE}M_{FE}}{W_{1FR}M_{FR}} = \frac{m_{1FE}}{m_{1FR}} \quad (7)$$

em que  $m_{1FE}$  : massa de sólidos solúveis na fase extrato

$m_{1FR}$  : massa de sólidos solúveis na fase refinado

Calcularam-se os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$ , para o processo de extração por meio da equação de van't Hoff.

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (9)$$

em que

$\Delta H$ : variação da entalpia do processo de extração (J/mol);

R: constante universal dos gases ideal (8,314 J/molK);

$\Delta S$ : variação da entropia do processo de extração (J/molK);

$\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs do processo de extração (J/mol);

T: temperatura absoluta (K)

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Extração de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici utilizando-se diferentes solventes

Na Tabela 3 encontram-se os resultados relacionados às extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de pequi utilizando-se diferentes solventes, a diferentes temperaturas, na fração mássica semente-solvente de 1:5.

Tabela 3 - Rendimentos médios das extrações de sólidos solúveis das sementes de pequi

Temperatura	Etanol (%)*	Hexano (%)*	Isopropanol(%)*	Acetona(%)*
35°C	69,12±1,55 <sup>b,C</sup>	83,28±0,49 <sup>c,A</sup>	76,17±1,24 <sup>c,B</sup>	68,84±2,18 <sup>c,C</sup>
45°C	74,91±0,86 <sup>a,C</sup>	92,92±2,74 <sup>b,A</sup>	81,00±1,44 <sup>b,B</sup>	73,39±2,66 <sup>b,C</sup>
55°C	76,12±1,72 <sup>a,C</sup>	98,42±1,26 <sup>a,A</sup>	87,93±0,15 <sup>a,B</sup>	85,99±4,09 <sup>a,B</sup>

<sup>a,b,c</sup> As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

<sup>A,B,C</sup> As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

\*Valores expressos como média±desvio padrão

Por meio dos resultados expressos na Tabela 3 verifica-se que o maior rendimento de extração de sólidos solúveis das sementes de pequi se deu com o uso do solvente hexano na maior temperatura estudada (55 °C), atingindo um valor de transferência de sólidos solúveis de 98,42%, o que significa que foram extraídos 49,29 g de sólidos solúveis/100 g de sementes secas. Em contrapartida, os menores rendimentos ocorreram quando se utilizaram a acetona e o etanol como solventes na temperatura de 35 °C, cujos valores para transferência de sólidos solúveis foram de 68,84% (34,47 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca) e 69,12% (34,61 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca), respectivamente, não havendo diferença significativa, a 5%, entre os valores. O maior rendimento foi obtido com o uso de hexano, solvente apolar, e os menores



rendimentos foram obtidos com o emprego de solventes polares, o que revela que o conteúdo lipídico de semente de pequi é composto, em sua maior parte, por grupos funcionais apolares.

O hexano apresentou maiores percentuais de extração de sólidos solúveis em todas as temperaturas estudadas, quando comparado aos demais solventes, seguido pelo isopropanol. Porém, na temperatura de 55 °C não houve diferença significativa, a 5%, entre o percentual de sólidos solúveis extraído pelo isopropanol (87,93% - 44,03 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca) e pela acetona (85,99% - 43,03 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca).

O aumento da temperatura elevou significativamente as extrações de sólidos solúveis das sementes de pequi utilizando os solventes hexano, isopropanol e acetona. Só não houve diferença significativa para o solvente etanol quando comparados os rendimentos das extrações nas temperaturas de 45 °C e 55 °C. Nas temperaturas de 35 °C e 45 °C não houve diferença significativa para os rendimentos das extrações de sólidos solúveis utilizando-se o etanol e a acetona como solventes.

As maiores temperaturas (45 °C e 55 °C) utilizadas no processo estão relacionadas aos maiores rendimentos de extração para os diferentes solventes. A solubilidade de óleos em solvente está relacionada com a temperatura, com a composição da matéria-prima e com a metodologia do estudo (ERICK, 1980; HRON; KOLTUN, 1984), sendo importante critério para a extração, pois, com o aumento da temperatura, ocorre o aumento da solubilidade e, conseqüentemente, há melhoria no poder de extração.

Sawada (2012), extraíndo óleo de farelo de soja na razão mássica 1:3, utilizando o etanol como solvente, verificou melhores rendimentos em temperatura de 60 °C a 90 °C, quando comparada à de 40 °C. O autor afirma que a elevação da temperatura favorece a transferência de compostos lipídicos. A mesma autora obteve rendimentos acima de 80% de extração de óleo presente no

farelo de soja usando etanol como solvente e temperaturas acima de 60 °C. No presente trabalho, usando etanol como solvente na extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de pequi, à temperatura de 55 °C foi obtido rendimento de 76,12%.

Segundo Amarante et al. (2014), a solubilidade do óleo no solvente aumenta e a viscosidade da solução diminui com o aumento da temperatura, facilitando a transferência de massa no processo. Franco et al. (2007) reportaram que o aumento da temperatura ocasionou o aumento da solubilidade do óleo de rosa rubiginosa em etanol, aumentando o rendimento da extração. Meziane e Kadi (2008) estudaram o processo de extração de óleo a partir da torta resultante da prensagem de azeitona e verificaram que o aumento da temperatura de 20 °C para 50 °C resultou em maiores rendimentos de extrações, ocasionados pelo aumento da solubilidade e diminuição na viscosidade das soluções. Zhang e Zhao (2006) citam que o solvente ideal deve apresentar a melhor solubilidade de óleos.

Como já citado anteriormente, o maior rendimento de sólidos solúveis obtido no presente trabalho deu-se quando foi utilizado hexano como solvente (98,42%). Este resultado está de acordo com o encontrado por Oliveira et al. (2013) que, extraíndo óleo de sementes de maracujá em batelada, utilizaram diferentes solventes (acetona, isopropanol, etanol e hexano) sob temperatura de 40 °C, razão mássica de semente-solvente de 1:4 e obtiveram o maior rendimento de extração com o uso do hexano (95,16%).

Abu-Arabi et al. (2000), extraíndo óleo de jojoba, verificaram que a quantidade de óleo extraída dependia da polaridade do solvente utilizado no processo. Foram utilizados hexano, benzeno, éter de petróleo tolueno, clorofórmio e isopropanol, tendo os três primeiros apresentado os maiores rendimentos. Menezes (2016), extraíndo óleo de sementes de marolo e graviola

utilizando os solventes etanol, hexano, isopropanol e acetona, observou que o hexano apresentou os maiores rendimentos.

Na Tabela 4 encontram-se os resultados relacionados às extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici, utilizando-se diferentes solventes, a diferentes temperaturas, na fração mássica semente-solvente de 1:5.

Tabela 4 - Rendimentos médios das extrações de sólidos solúveis das sementes de murici.

Temperatura	Etanol (%)*	Hexano (%)*	Isopropanol(%)*	Acetona(%)*
35°C	69,7±3,3 <sup>b,B</sup>	90,04±1,63 <sup>b,A</sup>	70,00±0,03 <sup>b,B</sup>	70,12±0,56 <sup>b,B</sup>
45°C	74,18±2,25 <sup>a,B</sup>	93,5±0,99 <sup>a,b,A</sup>	73,84±0,17 <sup>b,B</sup>	76,63±2,92 <sup>a,B</sup>
55°C	75,25±2,83 <sup>a,C</sup>	97,25±1,74 <sup>a,A</sup>	83,49±3,77 <sup>a,B</sup>	77,75±2,85 <sup>a,C</sup>

<sup>a,b,c</sup> As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

<sup>A,B,C</sup> As médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

\*Valores expressos como média±desvio padrão

Assim como ocorreu com as sementes de pequi, o maior rendimento de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici (97,25% - 14,69 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca) ocorreu quando se utilizou o solvente hexano sob a maior temperatura estudada (55 °C).

Os menores rendimentos foram obtidos na temperatura de 35 °C, utilizando etanol, acetona e isopropanol como solventes, não havendo diferença significativa, a 5%, entre esses solventes. Já para as sementes de pequi, como verificado anteriormente, os menores rendimentos ocorreram com a utilização de etanol e acetona como solventes, não havendo diferença significativa, a 5%, entre os mesmos. Na extração de óleo de sementes de maracujá em batelada, utilizando diferentes solventes (acetona, isopropanol, etanol e hexano), sob temperatura de 40 °C e razão mássica de semente-solvente de 1:4, Oliveira et al. (2013) não encontraram diferença significativa, a 5%, entre as extrações utilizando acetona e isopropanol. Os diferentes resultados encontrados para as

diferentes sementes estão relacionados com a razão mássica semente/solvente utilizada, a variação na composição e na concentração dos compostos presentes nas mesmas, podendo estes compostos ter ampla variedade de grupos funcionais. Isto faz com que a solubilidade desses solutos em solventes seja diferente para diferentes matérias-primas (DANLAMI; ARSAD; ZAINI, 2015).

Peschel et al. (2006) afirmam que a natureza do solvente de extração exerce grande influência nos rendimentos de extração dos sólidos solúveis de sementes oleaginosas devido à variação das características químicas e polaridades dos diferentes compostos presentes nas mesmas.

Diferentes comportamentos de um mesmo solvente para diferentes matérias-primas são relatados. O rendimento obtido por Javed et al. (2015), utilizando etanol como solvente, na 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, foi de 79,5%, valor este superior ao rendimento de 76% encontrado para a acetona. O contrário foi verificado por Menezes (2016), na extração de óleo de sementes de marolo e graviola, que obteve maiores rendimentos utilizando a acetona, em comparação ao etanol, utilizando razão mássica semente-solvente de 1:5. Fica ressaltado, portanto, que as diferenças dos sólidos solúveis, as porcentagens dos sólidos solúveis na matriz e o tipo de matriz vegetal são fatores que influenciam a escolha do solvente, assim como a razão mássica semente/solvente.

O hexano apresentou diferença significativa, quando comparado aos demais solventes, nas três temperaturas, 35 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente, obtendo os maiores valores de rendimentos (90,04% - 45,09 g de sólidos solúveis/100 g de semente, 93,5% - 46,82 g de sólidos solúveis/100 g de sementes e 97,25% - 48,7 g de sólidos solúveis/100 g de sementes) nessas temperaturas.

Os tratamentos utilizando etanol nas temperaturas de 35 °C e 45 °C apresentaram diferença significativa; ao aumentar a temperatura de 35 °C para 45

°C, houve aumento do rendimento da extração. Porém, não houve diferença significativa ao aumentar a temperatura de 45 °C para 55 °C, cujos percentuais de extração foram de 74,18% (11,21 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca) e 75,25% (11,37 g de sólidos solúveis/100 g de semente seca), respectivamente.

A influência que o aumento da temperatura exerce no aumento da extração de óleo foi verificada por Terigar et al. (2011), que realizaram extração assistida por micro-ondas de óleo de farelo de arroz na proporção farelo:solvente de 1:3 em temperaturas de 50 °C a 73 °C, obtendo maiores rendimentos nas maiores temperaturas.

Apesar de o hexano ter apresentado maiores rendimentos de extração de sólidos solúveis tanto nas sementes de pequi como nas sementes de murici, os solventes alternativos etanol, isopropanol e acetona também apresentaram bons resultados. Na temperatura de 55 °C, a maior analisada no presente trabalho, os rendimentos de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici e pequi utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetona foram todos superiores a 75%.

### **3.2 Extração de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici utilizando etanol como solvente e hexano e isopropanol como cossolvente**

No processo de extração de sólidos solúveis das sementes de murici e pequi utilizando o etanol como solvente base, buscou-se avaliar a utilização de hexano ( $X_1$ ) e isopropanol ( $X_2$ ) como cossolventes, em diferentes temperaturas ( $X_3$ ), a fim de melhorar o processo. Para isso foi feito um delineamento composto central rotacional (DCCR). Na Tabela 5 apresenta-se a variável resposta rendimento da extração de sólidos solúveis (%Tss) para a extração das sementes de pequi.

Tabela 5 - Rendimento da extração de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de pequi como variável resposta do DCCR

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	%Tss
1	+1	+1	+1	77,48
2	+1	+1	-1	64,61
3	+1	-1	-1	73,07
4	+1	-1	+1	74,45
5	-1	-1	-1	58,03
6	-1	-1	+1	64,86
7	-1	+1	-1	52,49
8	-1	+1	+1	63,57
9	0	0	+1,618	70,54
10	0	0	-1,618	49,26
11	0	1,618	0	64,95
12	0	-1,618	0	64,21
13	1,618	0	0	79,19
14	-1,618	0	0	59,21
15	0	0	0	76,26
16	0	0	0	72,97
17	0	0	0	76,62

$x_1$  = Variável codificada para a fração mássica do hexano no solvente (etanol)

$x_2$  = Variável codificada para a fração mássica do isopropanol no solvente (etanol)

$x_3$  = Variável codificada para a temperatura (°C)

De acordo com os dados da Tabela 5, o maior rendimento da extração de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de pequi ocorreu no tratamento 13, em que houve a substituição de 30% do etanol por 20% de hexano e 10% de isopropanol, e a temperatura utilizada foi de 45 °C. O rendimento obtido neste tratamento foi de 79,19%. Em contrapartida, a menor transferência de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de pequi ocorreu no tratamento 10, no qual 20% do solvente etanol foram substituídos por 10% de hexano e 10% de isopropanol, e a temperatura utilizada foi de 30 °C. O rendimento obtido neste tratamento foi de 49,26%, rendimento inferior ao obtido com etanol sem uso de cossolvente na temperatura de 35 °C, de 69,12%.

No item 3.1 deste trabalho (Tabela 3) verifica-se que o maior rendimento obtido para o etanol puro foi de 76,12% para a temperatura de 55 °C.

Comparando esse resultado com o que acabamos de analisar para o tratamento 13, o qual apresentou transferência de sólidos solúveis de 79,19%, utilizando 20% de hexano e 10% de isopropanol, na temperatura de 45 °C, verificou-se que, com a utilização de cossolventes, obteve-se um pequeno aumento da extração de sólidos solúveis. A influência da temperatura no rendimento de extração de sólidos solúveis também pode ser facilmente vista comparando-se os tratamentos 9 e 10, os quais têm as mesmas quantidades de cossolventes. No tratamento 9, cuja temperatura utilizada foi de 60 °C, a transferência de sólidos solúveis foi de 70,54%; já no tratamento 10, a temperatura utilizada foi de 30 °C e a transferência de sólidos solúveis foi de 49,26%. Percebe-se, então, o grande efeito do aumento da temperatura nos rendimentos de extração.

Os resultados obtidos experimentalmente do DCCR foram submetidos à análise de variância e à análise de regressão linear múltipla, a fim de verificar a influência das variáveis estudadas sobre o rendimento de extração de sólidos solúveis da semente de pequi.

A partir da análise de regressão realizada (Tabela 6) para os dados experimentais do DCCR, pode ser observado que, de acordo com o teste t, para a significância dos parâmetros a 10%, as variáveis  $X_1$  e  $X_3$  tiveram o efeito linear significativo na transferência de sólidos solúveis e foram positivos, indicando que, com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de hexano, aumenta-se também o rendimento da extração de sólidos solúveis das sementes de pequi. Os efeitos quadráticos da fração mássica de hexano ( $X_1$ ), fração mássica de isopropanol ( $X_2$ ) e temperatura ( $X_3$ ), foram significativos, a 10% de significância e negativos, indicando que existe um ponto de máximo ligado a estas variáveis. A interação entre concentração de isopropanol e temperatura foi significativa e positiva, indicando que a combinação entre essas duas variáveis influencia de modo positivo a extração.

Tabela 6 - Significância dos coeficientes de regressão para transferência dos sólidos solúveis presentes em sementes de pequi.

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	p-valor
X <sub>1</sub>	2,3194	1,0384	0,0606
X <sub>2</sub>	0,0145ns	1,0384	0,9893
X <sub>3</sub>	5,8813	1,0101	0,0006
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0,0472	0,0242	0,0925
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0,0934	0,0287	0,0063
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-0,0623	0,0242	0,0007
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,0049ns	0,0192	0,8683
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-0,00862ns	0,0192	0,6665
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,0371	0,0108	0,0943

X<sub>1</sub> = fração mássica do hexano no solvente (etanol)

X<sub>2</sub> = fração mássica do isopropanol no solvente (etanol)

X<sub>3</sub> = temperatura (°C)

ns = não significativo a 10%

Os resultados da análise de variância (ANOVA) encontram-se na Tabela 7. Verifica-se que o modelo foi altamente significativo a 10% pelo fato de o valor F do modelo ser um valor de probabilidade baixa (0,0007). O coeficiente de determinação foi de 95,46%.

Tabela 7 - ANOVA para %T<sub>ss</sub> do pequi.

FV	GL	SQ	QM	F Calc.	p < 0,1
Modelo	9	1219,285793		16,37	0,0007
Falta de ajuste	5	49,845093	9,969019	2,46	0,3135
Erro	7	57,937160	8,276737		

A equação para a transferência de sólidos solúveis da semente de pequi (%T<sub>ss</sub>) encontrada foi

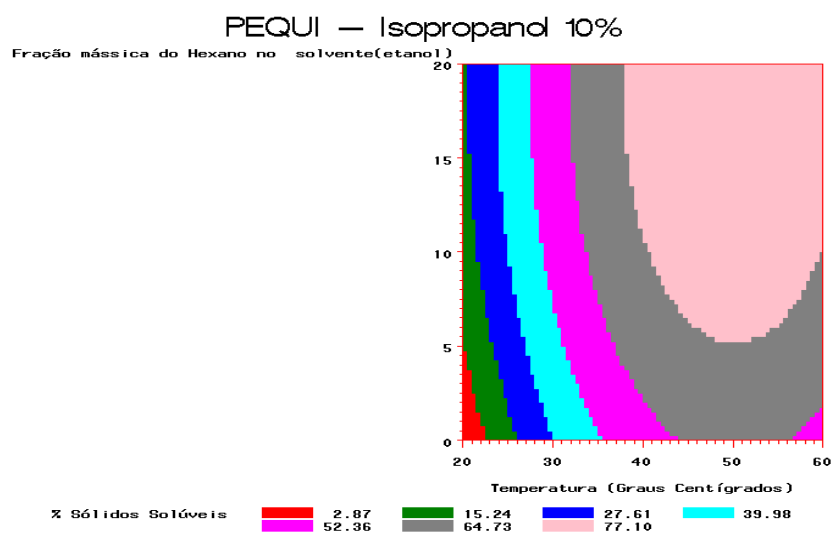
$$\%T_{SSPEQUI} = 67,1629 + 2,3194x_1 + 0,0145x_2 + 5,8813x_3 - 0,0472x_1^2 - 0,0934x_2^2 - 0,0623x_3^2 + 0,0049x_1x_2 - 0,00862x_1x_3 + 0,0371x_2x_3 \quad (10)$$



em que  $x_1$  é a variável codificada da fração mássica do hexano no solvente (etanol),  $x_2$  é a variável codificada da fração mássica do isopropanol no solvente (etanol) e  $x_3$  é a variável codificada da temperatura.

Foram geradas curvas de contorno para representar graficamente a equação 10. Na Figura 1 estão ilustradas as curvas de contorno para a porcentagem de sólidos solúveis extraídos, como função da porcentagem de hexano e a temperatura, fixando-se o valor de isopropanol no ponto central (10%).

Figura 1 - Curvas de contorno para %T<sub>ss</sub> como função da temperatura (°C) e % de hexano.



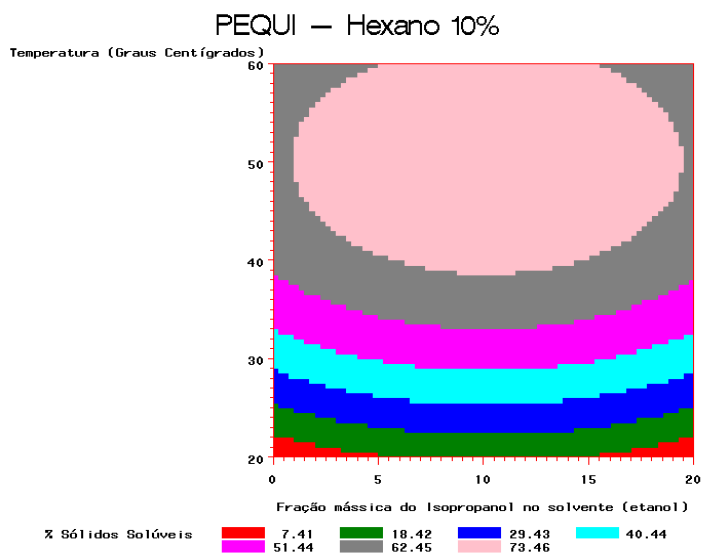
Observa-se que os aumentos da temperatura e da porcentagem do hexano influenciam positivamente a extração de sólidos solúveis das sementes de pequi, sendo maior o efeito da temperatura. Ainda na Figura 1 verifica-se que a extração atingiu valores de até 77,10% de rendimento com o uso de

temperaturas na faixa de 45 °C a 60 °C e concentração de hexano superior a 7,5%.

Rodrigues, Aracave e Abreu (2010) observaram um aumento do rendimento de 53,92% para 85,62% no processo de extração em que foi utilizado o mesmo solvente (solução alcoólica com 6% de água), ao aumentar a temperatura de 60 °C para 90 °C.

Na Figura 2 observa-se a influência da porcentagem de isopropanol e da temperatura na porcentagem de transferência de sólidos solúveis para os extratos das sementes de pequi, com a porcentagem de hexano fixada no ponto central (10%).

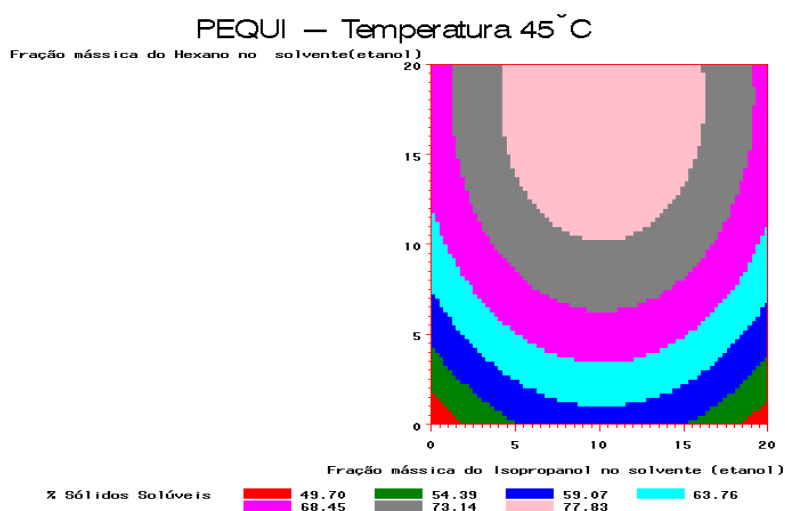
Figura 2 - Curvas de contorno para %T<sub>ss</sub> como função da temperatura e % de isopropanol.



Pela Figura 2 é possível observar que o maior rendimento da extração ocorre próximo ao ponto central da concentração de isopropanol (10%), e em elevadas temperaturas.

Na Figura 3 fixou-se o valor da temperatura no ponto central (45 °C), variando, portanto, a relação porcentagem de hexano e porcentagem de isopropanol.

Figura 3 - Curvas de contorno para %T<sub>ss</sub> como função da temperatura % de isopropanol e % de hexano.



Verifica-se, por meio da Figura 3, que maiores rendimentos são encontrados em elevadas concentrações de hexano e concentração de isopropanol próxima ao seu ponto central. Observa-se que o isopropanol influencia positivamente a %T<sub>ss</sub> até próximo ao seu ponto central (10%), para as diferentes concentrações de hexano.

Os dados dos gráficos de curva de contorno apresentam informações da tendência que evidencia a região de ótimo para as variáveis X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, e X<sub>3</sub>. Porém, essas três variáveis tiveram efeito quadrático significativo, indicando que é

possível se obter o valor ótimo das mesmas para a extração de sólidos solúveis. Este valor é obtido por meio da derivada do modelo com as variáveis codificadas (equação 10) em relação a cada variável.

Derivando-se o modelo com os valores codificados (equação 10) em relação a  $X_2$  (% de isopropanol), obtém-se a equação 11.

$$\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_2} = 0,0145 - 0,1868X_2 + 0,0049X_1 + 0,0371X_3 \quad (11)$$

Fazendo-se  $\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_2} = 0$ , obtém-se o ponto crítico da equação para o isopropanol, sendo  $X_2 = 9,54\%$ .

Derivando-se o modelo com os valores não codificados (equação 10) em relação a  $X_1$  (% de hexano), obtém-se a equação 12.

$$\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_1} = 2,3194 - 0,0944X_1 + 0,0049X_2 - 0,00862X_3 \quad (12)$$

Fazendo-se  $\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_1} = 0$ , obtém-se o ponto crítico da equação para o hexano, sendo  $X_1 = 20,98\%$ .

Derivando-se o modelo com os valores não codificados (equação 10) em relação a  $X_3$  (temperatura), obtém-se a equação 13.

$$\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_3} = 5,8813 - 0,1246X_3 - 0,00862X_1 + 0,0371X_2 \quad (13)$$

Fazendo-se  $\frac{d\%T_{ssPEQUI}}{dX_3} = 0$ , obtém-se o ponto crítico da equação para a temperatura, sendo  $X_3 = 48,8^\circ\text{C}$ .

Portanto, com base no estudo de derivadas do modelo, a maior extração de %SS ocorre quando se utilizam 20,98% de hexano e 9,54% de isopropanol, na temperatura de 48,8 °C.

Na Tabela 8 apresenta-se a variável resposta transferência de sólidos solúveis (%Tss) para a extração das sementes de murici.

Tabela 8 - Rendimento da extração de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de murici como variável resposta do DCCR.

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	%Tss
1	+1	+1	+1	78,08
2	+1	+1	-1	67,75
3	+1	-1	-1	69,67
4	+1	-1	+1	70,74
5	-1	-1	-1	57,29
6	-1	-1	+1	71,28
7	-1	+1	-1	65,89
8	-1	+1	+1	68,49
9	0	0	+1,618	75,23
10	0	0	-1,618	45,70
11	0	1,618	0	68,42
12	0	-1,618	0	62,12
13	1,618	0	0	88,86
14	-1,618	0	0	68,24
15	0	0	0	68,81
16	0	0	0	66,88
17	0	0	0	68,20

$x_1$  = Variável codificada da fração mássica do hexano no solvente (etanol)

$x_2$  = Variável codificada da fração mássica do isopropanol no solvente (etanol)

$x_3$  = Variável codificada da temperatura (°C)

A maior transferência de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de murici ocorreu no tratamento 13, assim como ocorreu para a semente de pequi. Neste tratamento foram substituídos 30% do etanol pelos cossolventes hexano (20%) e isopropanol (10%). A temperatura utilizada foi de 45 °C.

Comparando-se o rendimento obtido neste tratamento, que foi de 88,86%, com o maior rendimento obtido com o uso de etanol puro, que foi de 75,25%, na temperatura de 55 °C (item 3.1 deste trabalho, Tabela 4), verificou-se que a utilização dos cossolventes exerceu influência positiva na extração de sólidos solúveis, causando um expressivo aumento da mesma.

As condições utilizadas no tratamento 10 implicaram na menor transferência de sólidos solúveis (%Tss) das sementes de murici. Para as sementes de pequi, a menor extração aconteceu nessas mesmas condições. Neste

tratamento houve substituição de 20% do solvente etanol por 10% de hexano e 10% de isopropanol, e a temperatura utilizada foi de 30 °C. O rendimento obtido para a extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici neste tratamento foi de 45,70%.

Assim como foi constatada a influência da temperatura na extração de sólidos solúveis para as sementes de pequi, observa-se o mesmo para as sementes de murici. Os tratamentos 9 e 10 têm as mesmas quantidades do solvente etanol e dos cossolventes hexano e isopropanol, diferenciando-se apenas nas temperaturas, a qual é de 60 °C para o tratamento 9, e 30 °C para o tratamento 10. No tratamento 9, a transferência de sólidos solúveis foi de 75,23%; já no tratamento 10, a transferência de sólidos solúveis foi de 45,70%, ocorrendo, portanto, uma expressiva diminuição do rendimento com a diminuição da temperatura.

Foi realizada análise de variância e análise de regressão linear múltipla com os resultados obtidos experimentalmente do DCCR, a fim de se verificar a influência das variáveis estudadas sobre o rendimento de extração de sólidos solúveis da semente de murici.

Na Tabela 9 apresentam-se os efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta (%T<sub>ss</sub>), que foram obtidos pela análise de regressão dos dados experimentais do DCCR (Tabela 8), a 10% de significância. É possível verificar que, de acordo com o teste t, para a significância dos parâmetros a 10%, apenas a variável X<sub>3</sub> apresentou efeito linear significativo na transferência de sólidos solúveis, e o mesmo foi positivo, indicando que o aumento da temperatura influencia positivamente o rendimento da extração. O mesmo ocorreu em estudo feito por Oliveira et al. (2012), envolvendo a otimização, pelo método do DCCR, de extração de sólidos solúveis de arroz usando etanol como solvente, cujos autores verificaram que a temperatura também apresentou efeito linear positivo para a variável resposta %T<sub>ss</sub> (transferência de sólidos solúveis).

As estimativas das variáveis independentes e os correspondentes valores  $p$  sugeriram que, mesmo  $X_1$  (% hexano) não tendo um efeito significativo sobre a  $T_{ss}$  presentes na semente de murici, seu termo quadrático teve efeito significativo e positivo sobre a resposta  $T_{ss}$ , indicando que existe um ponto de mínimo relacionado à concentração de hexano, devendo-se trabalhar com concentrações maiores ou menores que este valor.

Tabela 9 - Significância dos coeficientes de regressão para a transferência dos sólidos solúveis presentes em sementes de murici.

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	p-valor
$X_1$	-0,9083ns	1,8491	0,6383
$X_2$	0,9786ns	1,8491	0,6130
$X_3$	3,6728	1,7989	0,0805
$X_1^2$	0,1093	0,0431	0,0391
$X_2^2$	-0,0235ns	0,0431	0,6026
$X_3^2$	-0,0318ns	0,0192	0,1411
$X_1X_2$	-0,0014ns	0,0512	0,9793
$X_1X_3$	-0,0122ns	0,0341	0,7308
$X_2X_3$	-0,0050ns	0,0341	0,8873

$X_1$  = fração mássica do hexano no solvente (etanol)

$X_2$  = fração mássica do isopropanol no solvente (etanol)

$X_3$  = temperatura (°C)

ns = não significativo a 10%

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para a transferência de sólidos solúveis do murici. Verifica-se que o modelo apresentou significância estatística pelo teste F (p-valor = 0,0289). O coeficiente de determinação encontrado foi de 85,44%. Tais fatos demonstram que os dados experimentais para a variável resposta  $\%T_{ss}$  ajustam-se bem ao modelo.



Tabela 10 - ANOVA para %T<sub>ss</sub> do murici.

FV	GL	SQ	QM	F Calc.	p< 0,1
Modelo	9	1077,9629		4,56	0,0289
Falta de Ajuste	5	181,7944	36,3589	37,36	0,0263
Erro	7	183,7408	26,2487		

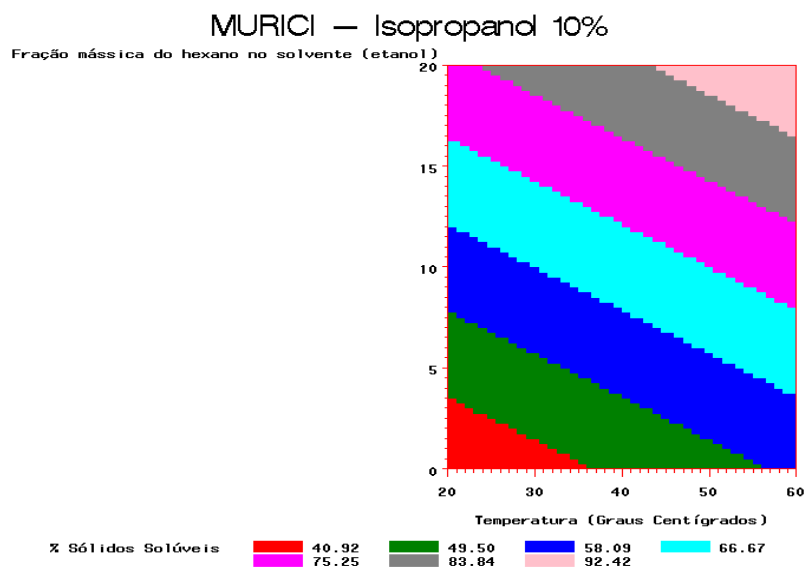
A análise estatística dos resultados experimentais apresentados na Tabela 8 permitiu a obtenção do modelo que representa a transferência de sólidos solúveis para as sementes de murici.

$$\%T_{SSMURICI} = 68,3323 - 0,9083x_1 + 0,9786x_2 + 3,6782x_3 + 0,1093x_1^2 - 0,0235x_2^2 - 0,0318x_3^2 - 0,0014x_1x_2 - 0,0122x_1x_3 - 0,0318x_2x_3 \quad (14)$$

em que  $x_1$  é a variável codificada para a fração mássica do hexano no solvente (etanol),  $x_2$  é a variável codificada para a fração mássica do isopropanol no solvente (etanol) e  $x_3$  é a variável codificada para a temperatura.

Foi gerada uma curva de contorno (Figura 4) para avaliar a influência dos fatores fração molar do hexano ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_3$ ) na transferência de sólidos solúveis de semente de murici. Fixou-se o valor de 10% de isopropanol no ponto central (10%), variando-se as relações porcentagem de hexano e temperatura.

Figura 4 - Curvas de contorno para %T<sub>ss</sub> como função da temperatura e % de hexano.



Na Figura 4 é possível verificar que, com o aumento da temperatura e da porcentagem de hexano, há também um aumento na extração dos sólidos solúveis das sementes de murici. Bhatnagar e Krishna (2013) reportam que o hexano é um solvente apolar e que, portanto, tem elevada eficiência na extração de lipídeos apolares.

Segundo Amarante et al. (2014), normalmente, o aumento da temperatura influencia positivamente a extração de sólidos solúveis devido ao aumento da solubilidade do óleo e à diminuição da viscosidade da solução, facilitando a transferência de massa do processo. Javed et al. (2015) ainda citam que uma maior extração pode ocorrer com o aumento da temperatura, pois ela pode aumentar a energia cinética das moléculas do solvente.

Como foi visto, a variável  $X_1$  tem efeito quadrático significativo. Sendo assim, é possível obter o ponto de mínimo da mesma para a extração de sólidos

solúveis em sementes de murici. Este valor é obtido por meio da derivada do modelo (equação 14) em relação à variável  $x_1$ .

Derivando-se o modelo com as variáveis codificadas (equação 14) em relação a  $x_1$  (% de hexano), obtém-se a equação 15.

$$\frac{d\%T_{ssMURICI}}{dX_1} = -0,9083 + 0,1093X_1^2 - 0,0014X_2 - 0,0122X_3 \quad (15)$$

Fazendo-se  $\frac{d\%T_{ssMURICI}}{dX_1} = 0$ , obtém-se o ponto crítico da equação para o hexano, sendo  $X_1 = 7,27\%$ .

Diferente da extração das sementes de pequi, o efeito quadrático de  $X_1$  para a extração das sementes de murici foi positivo, indicando que existe um ponto de mínimo ligado a essa variável. Portanto, com o estudo da derivada do modelo em relação à  $X_1$ , foi possível verificar que é melhor trabalhar com percentuais diferentes de 7,27% de hexano, para mais ou para menos.

### 3.3 Análise termodinâmica do processo de extração com diferentes solventes

Para a realização da análise termodinâmica do processo de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de pequi e murici, utilizando diferentes solventes (etanol, hexano, isopropanol e acetona), sob diferentes temperaturas (35 °C, 45 °C e 55 °C), na razão mássica semente-solvente de 1:5, foram determinados experimentalmente os coeficientes de partição calculados de acordo com a equação 7, os quais são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficientes de partição ( $K_e$ ) nas sementes de murici e pequi.

Solvente	Temperatura (°C)	$K_e$ Murici*	$K_e$ Pequi*
Etanol	35	2,778±0,937	2,238±0,831
Etanol	45	2,966±0,872	2,222±1,082
Etanol	55	3,467±1,953	3,189±0,44
Hexano	35	9,183±1,666	4,981±0,175
Hexano	45	14,828±2,661	9,431±5,222
Hexano	55	35,36±1,982	62,179±4,371
Isopropanol	35	2,331±0,001	3,202±0,218
Isopropanol	45	2,823±0,027	4,279±0,402
Isopropanol	55	5,223±1,427	7,362±0,101
Acetona	35	2,864±0,083	2,209±0,307
Acetona	45	3,312±0,539	2,759±0,754
Acetona	55	3,494±1,120	6,1419±2,282

\*Valores expressos como média±desvio padrão

Por meio dos dados coeficientes de partição apresentados na Tabela 11 foi possível realizar os cálculos dos parâmetros termodinâmicos variação de entalpia, variação de entropia e da energia livre de Gibbs do processo de extração. Obtiveram-se  $\Delta H$  e  $\Delta S$  dos coeficientes lineares e angulares, respectivamente, das respectivas regressões lineares dadas pela equação 8. Foram obtidos elevados coeficientes de determinação (acima de 90%), indicando um bom ajuste dos dados à equação linear.  $\Delta G$  foi obtida pela equação 9. Os valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  são apresentados na Tabela 12 para as extrações do óleo de sementes de pequi empregando diferentes solventes.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos do processo de extração de sólidos solúveis das sementes de pequi.

Solvente	Temperatura (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)
Etanol	35	14,9	55,5117	-2,1
	45			-2,7
	55			-3,2
Hexano	35	105,5	354,048	-3,5
	45			-7,0
	55			-10,6
Isopropanol	35	34,9	122,481	-2,8
	45			-4,1
	55			-5,3
Acetona	35	42,7	144,398	-1,7
	45			-3,2
	55			-4,6

As variações de entalpia e entropia no processo de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de pequi foram positivas em todas as situações analisadas (Tabela 12), indicando a natureza endotérmica dos processos. As maiores variações de entalpia (105,5 kJ/mol) e entropia (354,048J/molK) no processo de extração ocorreram com a utilização do hexano como solvente.

Valores próximos a 105,5 kJ/mol foram encontrados por Liauw et al. (2008), envolvendo o processo de extração de óleo de nim (Neem oil), também na razão sólido:solvente de 1:5, utilizando temperaturas de 30 °C a 50 °C, em que a variação de entalpia foi de 75-115 kJ/mol. Porém, o solvente utilizado por estes autores foi o etanol.

No presente trabalho, o menor valor de variação de entalpia foi de 14,9 kJ /mol e ocorreu quando se utilizou o etanol como solvente no processo de extração. Ibemesi e Attah (1990) encontraram valores próximos a este para as variações de entalpia no processo de extração de óleo de semente de melão, utilizando diferentes solventes.

O maior e o menor valor de  $\Delta S$  ocorreram quando o hexano e o etanol foram utilizados como solventes, respectivamente. Segundo Rodrigues (2011), solventes mais efetivos na extração de óleos são os com baixo conteúdo de água, pois ocasionam maiores variações de entropia e, conseqüentemente, resultam em variações negativas de energia livre.

Verifica-se que, na extração de sólidos solúveis de sementes de pequi utilizando-se diferentes solventes e temperaturas, todos os valores relacionados à energia livre de Gibbs são negativos (Tabela 10), indicando que as extrações são espontâneas (LIAUW et al., 2008). É possível perceber que o aumento da temperatura ocasiona diminuição da energia livre de Gibbs. Rodrigues (2011) afirma que, sob condições de maior temperatura,  $\Delta S$  torna-se dominante e, conseqüentemente, o processo de dissolução de semente de soja torna-se espontâneo (equação 9).

Na Tabela 13 apresentam-se os parâmetros termodinâmicos das extrações de sólidos solúveis presentes na semente de murici.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos do processo de extração de sólidos solúveis das sementes de murici.

Solvente	Temperatura (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)
Etanol	35	9,3	38,449	-2,6
	45			-2,9
	55			-3,3
Hexano	35	56,5	201,161	-5,5
	45			-7,5
	55			-9,5
Isopropanol	35	33,7	115,771	-2,0
	45			-3,1
	55			-4,3
Acetona	35	8,4	36,110	-2,7
	45			-3,1
	55			-3,4

Assim como ocorreu para a semente de pequi, as variações de entalpia e entropia no processo de extração de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici foram positivas em todas as situações analisadas (Tabela 11), indicando a natureza endotérmica dos processos.

As maiores variações de entalpia (56,5 kJ/mol) e entropia (201,161J/molK) no processo de extração ocorreram com a utilização do hexano como solvente. Já as menores variações de entalpia (8,4 kJ/mol) e entropia (36,110 J/molK) ocorreram com a utilização da acetona como solvente, diferentemente do resultado obtido para a semente de pequi, em que a utilização do etanol apresentou menores valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Todas as extrações realizadas para a semente de murici apresentaram valores negativos de energia livre de Gibbs (Tabela 11).

Os resultados obtidos neste trabalho para as análises termodinâmicas do processo de extração de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici, no qual  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram positivos em todas as situações, e  $\Delta G$  negativos, estão de acordo com os resultados encontrados por Sulaiman, Aziz e Aroua (2013) para a extração de óleo de resíduos de coco.

#### 4 CONCLUSÃO

As extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de pequi e murici utilizando diferentes solventes puros apresentaram maiores rendimentos com o uso do hexano. Os menores rendimentos para as sementes de pequi foram identificados com o uso de acetona e etanol, não havendo diferença significativa, a 5%, entre esses solventes. Para as sementes de murici, os menores rendimentos foram obtidos com uso de etanol, isopropanol e acetona, não havendo diferença significativa, a 5%, entre os mesmos. O aumento na temperatura proporcionou maiores rendimentos de extrações.

Em relação à adição de cossolventes ao solvente base etanol, a adição de hexano influenciou positivamente o rendimento das extrações de sólidos solúveis das sementes de pequi e murici, assim como o aumento da temperatura.

O estudo termodinâmico possibilitou identificar que os processos de extração utilizando diferentes solventes puros são endotérmicos e espontâneos. Maiores valores nas variações de entropia foram encontrados para o hexano, indicando maiores rendimentos das extrações de sólidos solúveis presentes nas sementes de murici e pequi com a utilização do mesmo.



## REFERÊNCIAS

- ABU-ARABI, M. K. et al. Extraction of jojoba oil by pressing and leaching. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 76, p. 61-65, 2000.
- ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography: mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich). **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 985, n. 4, p. 297-301, 2003.
- 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.
- 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.
- ARYEE, A. N. A. et al. Optimized transformation of animal fats to alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 109, p. 103-110, May 2013.
- BARBOSA, A. S. **Sistema biogeográfico do cerrado: alguns elementos para a sua caracterização**. Goiânia: Ed. UCG, 1996. 44 p.
- 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**, Chicago, v. 25, n. 1, p. 7-9, 1948.
- BECKER, W. Solvent extraction of soybeans. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 55, p. 754-761, 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**, Chicago, v. 90, n. 8, p. 1203-1212, Aug. 2013.
- BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 849-854, 2009.
- COSTA, G. V. et al. Caracterização histoquímica dos compostos de reserva da semente de *Byrsonima* sp. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 64., 2013, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2013. 1 CD-ROM.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 95, n. 2, p. 291-297, Nov. 2009.

DANISCO, P. P. **Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction from an economic and environmental standpoint**. Versailles: ISASF, 2001. 1 CD-ROM.

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**, Taipei, v. 47, p. 99-104, Feb. 2015.

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (o/a)**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável)-Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.

ERICK, D. R. **Handbook of soy oil processing and utilization**. Champaign: AOCS/ASA, 1980. 598 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análise e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 36-41, 2008.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, p. 154-156, 1994.

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

GALLEGOS-INFANTE, J. A. et al. Caracterización de dos variedades de girasol con potencial para la producción de aceite extraídos con hexano e isopropanol. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 54, n. 3, p. 245-252, 2003.

HAMMOND, E. G. et al. Soybean oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Baylei's industrial oil and fat products**. 6<sup>th</sup> ed. New Jersey: J. Wiley, 2005. v. 2, chap. 13, p. 577-650.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 6, n. 9, p. 1457-1460, Sept. 1984.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P.; GRACI JUNIOR, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 59, n. 9, p. 674-684, 1982.

IBEMESI, J. A.; ATTAH, J. C. Temperature effects on the extraction of rubber and melon seed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 67, n. 7, p. 443-445, 1990.

JAVED, F. et al. Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, 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**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

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

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**, Chak Shahzad, v. 3, n. 3, p. 49-54, June 2008.

LIMA, A. et al. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.) **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, dez. 2007.

LOU, Z. et al. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 98, n. 1, p. 13-18, May 2010.

LUZIA, D. M. M. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. 2012. 221 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

MENEZES, E. G. T. **Obtenção do óleo de sementes de frutos do cerrado utilizando diferentes processos de extração**. 2016. 207 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 85, n. 4, p. 391-396, Apr. 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

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**, Davis, v. 90, n. C1, p. 22-31, Jan. 2012.

OLIVEIRA, R. C. et al. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 117, n. 4, p. 458-463, Aug. 2013.

PEREIRA, C. S. S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas* L)**. 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

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

PORTO, R. G. C. L. et al. **Composição química, determinação de fenólicos totais e atividade antioxidante em polpa e semente de jenipapo (*Genipa americana* L.)**. Teresina: Ed. UFPI, 2010. Disponível em: <<http://LEG.ufpi.br/19sic/Documentos/RESUMOS/Vida/Rayssa%20Gabriela%20Costa%20Lima%20Porto.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

PROESTOS, C.; KOMAITIS, M. Application of microwave: assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds. **LWT - Food Science and Technology**, Trivandrum, v. 41, n. 4, p. 652-659, May 2008.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 27, p. 60-67, fev./mar. 2007.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solventes biorenováveis nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 172 p. Tese (Livre Docência na área de Equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos)-Universidade de São Paulo, Pirassununga, 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.

RODRIGUES, R. C. et al. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reactions of vegetable oils and short chain alcohols. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 85, n. 10, p. 925-930, 2008.

RODRÍGUEZ-ROJO, S. et al. Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 109, n. 1, p. 98-103, 2012.

ROUT, L.; SEN, T. K.; PUNNIYAMURTHY. Efficient CuO-Nanoparticle-Catalyzed C-S Cross-Coupling of Thiols with Iodobenzene. **Angewandte Chemie**, Weinheim, n. 46, p. 5583-3386, 2007.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos)-Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SILVA, J. M. C.; BATES, J. M. Biogeographic patterns and conservation in the South American Cerrado: a tropical hotspot. **BioScience**, Washington, v. 52, n. 3, p. 225-233, 2002.

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**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2319-2325, Aug. 2011.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das novas famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II.** 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2008. 640 p.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE. **SAS procedures guide for computers.** 6<sup>th</sup> ed. Cary, 2015. v. 3, 373 p.

SULAIMAN, S.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 114, n. 2, p. 228-234, Jan. 2013.

SUN, Y. S.; LI, W.; WANG, J. H. Ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of isoflavones from *Iris tectorum Maxim* and subsequently separation and purification by high-speed counter-current chromatography. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Amsterdam, v. 879, n. 13/14, p. 975-980, 2011.

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**, Essex, v. 104, n. 2, p. 208-217, May 2011.

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**, Weinheim, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, Dec. 2012.

TOMA, M. et al. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 8, n. 2, p. 137-142, 2001.

VENDRUSCOLO, T. P. S. et al. Avaliação do percentual lipídico e influência da secagem na extração de óleo presente na casca, polpa e castanha do murici (*Byrsonima crassifolia* L.) Kunth, visando à produção de biodiesel. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 6., 2013, Canoas. **Anais...** Canoas, 2013. 1 CD-ROM.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C. C. (Ed.). **Handbook of functional lipids.** Boca Raton: CRC, 2006. p. 89-131.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials.  
In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 6<sup>th</sup> ed. New  
York: Wiley Interscience, 2005. v. 5, p. 57-98.

ZHANG, Y. S.; ZHAO, Y. W. Study on ultrasonic wave Extraction of kiwifruit  
seed oil. **Journal Chinese Cereals Oils**, Beijing, v. 21, n. 1, p. 116-118, 2006.