

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI
(*Caryocar brasiliense*): INFLUÊNCIA DAS
VARIÁVEIS OPERACIONAIS**

LUDMILA PEREIRA AQUINO

2007

LUDMILA PEREIRA AQUINO

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*):
INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência dos Alimentos para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Profa. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua

**LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Aquino, Ludmila Pereira.

Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais / Ludmila Pereira Aquino. -- Lavras : UFLA, 2007.

95p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2007.

Orientadora: Fabiana Queiroz Ferrua.

Bibliografia.

1. Óleo de pequi. 2. *Caryocar brasiliense*. 3. Secagem. 4. Extração por solvente. 5. Extrato oleaginoso. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 664.3

LUDMILA PEREIRA AQUINO

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*):
INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência dos Alimentos para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 13 de julho de 2007.

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges

UFLA

Pesquisadora Dra. Rosemar Antoniassi

Embrapa

Prof. Dr. José Guilherme Lembi Ferreira Alves

UFLA

Profa. Dra. Fabiana Queiroz Ferrua
UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus, por me dar forças e iluminar o meu caminho sempre.

Aos meus pais.

Ao meu irmão.

Ao meu amor, Thiago.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pois somente Ele nos dá coragem e sabedoria para que possamos alcançar nossos objetivos.

Aos meus pais, Luzia e Matéia, e ao meu irmão, Davidson, pelo amor, presença e conselhos.

A toda a minha família, incluindo avós, tios e primos, pela torcida e incentivo.

A Meire, pela valiosa ajuda em uma das etapas mais “espinhosas”: despolpar o pequi.

À Universidade Federal de Lavras – UFLA – e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade de cursar a pós-graduação em nível de mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À FAPEMIG e ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

À Profa Dra. Fabiana Queiroz, pela valiosa orientação, competência, credibilidade e amizade, minha gratidão por esta oportunidade.

À Profa Dra. Soraia Vilela Borges, agradeço pela valiosa orientação, confiança, competência e grande amizade.

À estagiária Andressa, pelo apoio e colaboração durante a realização dos experimentos.

Aos funcionários do laboratório de departamento, Tina, Cleuza, Sandra e Miguel, pela colaboração.

À Embrapa Agroindústria de Alimentos, em especial a Rosemar Antoniassi, pelas análises realizadas, de grande importância para este trabalho.

Aos professores Jaime, Jefferson e José Guilherme, pela amizade e transmissão de conhecimentos. Aos colegas de laboratório, Gustavo e Fabiano, pela amizade e troca de experiência.

Aos colegas de mestrado, pelo companheirismo e força transmitida uns aos outros durante essa caminhada.

Aos valiosos amigos que fiz durante este período, em especial a Cibele e Tatiana, por estarem sempre prontas para ajudar.

Ao meu querido Thiago, por estar sempre ao meu lado, incentivando todo o meu trabalho, apoiando nas horas difíceis, acreditando em minha capacidade e participando de todos os momentos de minha vida.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1: Introdução Geral.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	2
2 O PEQUI.....	3
2.1 Pequi.....	3
2.2 O óleo do pequi.....	4
2.3 Propriedades do óleo.....	6
2.3.1 Carotenóides.....	6
2.3.2 Ácidos graxos.....	7
3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI.....	8
3.1 Extração artesanal.....	8
3.2 Pesquisas sobre o teor de óleo do pequi.....	9
4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	10
4.1 Definição.....	11
4.2 Mecanismo.....	11
4.3 Fatores que afetam a velocidade de extração.....	12
4.3.1 Preparo da matéria-prima.....	12
4.3.2 Secagem.....	13
4.3.3 Temperatura.....	14
4.3.4 Agitação.....	14
4.3.5 Seleção do solvente.....	15
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	18
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19

CAPÍTULO 2: Influência do pré-tratamento da polpa de pequi no extrato oleaginoso	27
1 RESUMO	28
2 ABSTRACT	29
3 INTRODUÇÃO	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 Matéria-prima	33
4.2 Preparo das amostras	33
4.3 Análise do teor de umidade	34
4.4 Planejamento experimental	34
4.5 Extração do óleo	35
4.6 Análise estatística	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6 CONCLUSÃO	44
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
CAPÍTULO 3: Influência dos diferentes métodos de secagem na extração do óleo de pequi	48
1 RESUMO	49
2 ABSTRACT	50
3 INTRODUÇÃO	51
4 MATERIAL E MÉTODOS	54
4.1 Preparo das amostras	54
4.2 Caracterização da matéria-prima	54
4.3 Planejamento experimental	54
4.4 Extração do óleo	55
4.5 Análises físico-químicas do óleo	55
4.6 Análise do teor de carotenóides do óleo	55

4.7 Análise estatística	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6 CONCLUSÃO	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
CAPÍTULO 4: Estudo da extração do óleo de pequi por vários solventes e suas misturas	69
1 RESUMO	70
2 ABSTRACT	71
3 INTRODUÇÃO	72
4 MATERIAL E MÉTODOS	74
4.1 Preparo das amostras	74
4.2 Delineamento experimental	74
4.3 Extração do óleo	75
4.4 Análises físico-químicas	76
4.5 Análise da composição em ácidos graxos	76
4.6 Teor de carotenóides	77
4.7 Análise estatística	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6 CONCLUSÃO	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

RESUMO

AQUINO, Ludmila Pereira. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 95p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

O emprego do óleo de pequi em produtos industriais tem levado ao estudo por processos alternativos à extração artesanal. O objetivo é chegar a uma metodologia adequada para a sua extração e que garanta a qualidade do óleo. Nesse sentido, é necessário estudar as influências das variáveis no rendimento e na qualidade da extração do óleo da polpa de pequi. No capítulo II, o objetivo foi avaliar a influência do tratamento da polpa de pequi no processo de extração do óleo em batelada utilizando acetona como solvente. Avaliou-se o efeito do cozimento (vapor d'água a 98°C por 15 minutos), laminação (espessura de 1mm) e secagem (40°C por 4 horas). Concluiu-se que o maior rendimento foi obtido com o processo de secagem, na ausência de cozimento. No capítulo III, avaliou-se a influência de diferentes métodos (ao sol, estufa a 40°C e a 60°C) e tempos de secagem (4 horas e até peso constante) no rendimento e na qualidade do óleo extraído por solvente. A extração do óleo foi realizada no extrator soxhlet, empregando-se hexano como solvente. Foram realizadas análises físico-químicas para avaliar a qualidade do óleo. Os resultados mostraram que a secagem na estufa a 40°C até peso constante apresentou altos rendimentos sem afetar a qualidade do óleo. Já no capítulo IV, o estudo da extração do óleo por diferentes solventes (hexano, acetona e álcool etílico) e suas misturas foi realizado empregando-se um planejamento simplex centróide. O processo de extração foi realizado na temperatura de 50°C, sob agitação de 22Hz por 16 horas, empregando-se a razão sólido-líquido de 1:10 p/p. Os maiores rendimentos de óleo foram obtidos na extração com acetona e hexano, principalmente suas misturas com álcool etílico. Os diferentes tipos de solvente não influenciaram no índice de iodo, de saponificação e de refração. O extrato obtido com álcool etílico revelou ser inferior aos outros extratos no que se referiu à acidez, mas o valor do teor de carotenóides foi mais alto, da mesma forma que a acetona. O perfil de ácidos graxos da fração oleosa do extrato não variou com os diferentes tipos de tratamentos.

* Comitê orientador: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Orientador), Soraia Vilela Borges (Co-orientador) – UFLA

ABSTRACT

AQUINO, Ludmila Pereira. **Extraction of pequi pulp oil (*Caryocar brasiliense*): influence of the operational variables.** 2007. 95p. Dissertation (Master in Food Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The use of pequi oil in industrial products has led to the study by processes alternative to handmade extraction. The objective is to arrive adequate to its extraction and which warrants the quality of the oil. In this essence, it is necessary to study the influences of the variables on the yield and quality of the extraction of pequi pulp oil. In chapter II, the objective was evaluating the influence of the treatment of pequi pulp in the process of oil extraction in batches by utilizing acetone as a solvent. The effect of cooking (water steam at 98°C for 15 minutes), laminação (thickness of 1mm) and drying (40°C for 4 hours) was evaluated. It follows that the highest yield was obtained from the drying processing the absence of cooking. In chapter III, the influence of different methods was evaluated (in the sun, oven at 40°C and at 60°C) and drying times (4 hours and to constant weight) on the yield and quality of the oil extracted by solvent. The extraction of the oil was performed in the soxhlet extractor, by employing hexane as a solvent. Physicochemical analyses to evaluate the quality of the oil were conducted. The results showed that drying in the oven at 40°C to constant weight presented high yields without affecting oil quality. But in chapter IV, the study of oil extraction by different solvents (hexane, acetone and ethylic alcohol) and their mixtures was undertaken by employing a simplex centroid design. Extraction process was performed at the temperature of 50°C, under stirring of 22Hz for 16 hours, by employing the solid-liquid ratio of 1:10 p/p. the highest oil yields were obtained in the extraction of acetone and hexane, mainly their mixtures with ethylic alcohol. The different sorts of solvent did not influence the index of iodine, saponification and refraction. The extract obtained with ethylic alcohol revealed to be inferior to the other extracts as far as acidity was concerned, but the value of carotenoid content was higher, in the same way as acetone. The fatty acid profile of the oil fraction of the extract did not range with the different sorts of treatments.

*Guidance Committee: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Adviser), Soraia Vilela Borges (Co-adviser) - UFLA

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

O pequi tem despertado a atenção dos pesquisadores por ser um fruto amplamente utilizado pela população do Cerrado. Os componentes desses frutos (folhas, casca, polpa, amêndoa) são utilizados em vários produtos, tais como de alimentação, de uso medicinal, da indústria cosmética, em tintas e até em ornamentação.

O óleo do pequi possui inúmeras finalidades, abrangendo os setores alimentício (no preparo de frituras, no tempero de alimentos, fabricação de licores), medicinal (atua contra bronquites, gripes, controle de tumores, dentre outros) e indústria cosmética (na fabricação de cremes e sabonetes).

A extração do óleo da polpa de pequi é, atualmente, realizada em pequena escala, por um processo artesanal que emprega água quente (Pozo, 1997) e resultando em baixa produção. Dessa forma, e devido ao crescente emprego do óleo de pequi na industrialização de diferentes produtos, é interessante buscar alternativas mais viáveis da extração do óleo.

Neste trabalho estudam-se algumas variáveis do processo de extração do óleo de pequi, analisando-se o resultado por meio do rendimento e da qualidade desse óleo.

A eficiência do processo de extração pode ser otimizada pelo tratamento da matéria-prima (cozimento, laminação, secagem), pela seleção do solvente ou mistura de solventes mais apropriados e outras condições operacionais, tais como tamanho da partícula, agitação, razão sólido-líquido, tempo de contato e temperatura de extração.

2 O PEQUI

2.1 Pequi

O pequi vem sendo estudado desde o início do século XX. Relatos de Lisboa (1931) descrevem as características nutricionais do fruto e suas aplicações. Por ser um fruto altamente nutritivo, com polpa rica em vitaminas (é o fruto mais rico em vitamina A, com uma quantidade 20 vezes maior que a cenoura), gorduras (o óleo extraído é utilizado para vários fins) e proteínas, é considerado um alimento indispensável para a população do cerrado (Carvalho & Burguer, 1960; Vitaminas..., 2007; Vilela, 1998).

É um fruto proveniente de uma planta arbórea da família Caryocaraceae, gênero *Caryocar* L. Existem, aproximadamente, vinte espécies dessa planta, sendo a espécie *C. brasiliense* Camb. encontrada com maior incidência no Brasil, especialmente no cerrado. Os estados que apresentam esta espécie são Bahia, Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Tocantins, Ceará, Piauí e Maranhão. Esse fruto, de acordo com a região de ocorrência, é conhecido como pequi, piqui, pequiá, piquiá, piquiá-bravo, entre outros (Araújo, 1995; Almeida et al., 1998; Marques, 2001; Santos, 2004).

Do pequizeiro utilizam-se todas as suas partes (madeira, casca, folhas, raiz, fruto, amêndoa) com emprego específico (móveis, tintas, ornamentação, uso medicinal, na indústria cosmética e na alimentação) (Marques, 2001; Santos, 2004). Devido a sua ampla utilização, é considerada uma espécie de grande interesse econômico.

Os frutos do pequizeiro amadurecem em novembro, podendo ser encontrados até fevereiro, dependendo da região (Lorenzi, 2000). Eles são explorados pela população local, principalmente na extração de óleos, fabricação

de licor e na culinária regional (Almeida & Silva, 1994), constituindo em uma importante fonte de renda para os moradores do sertão (Pozo, 1997). Na Figura 1 mostra-se o fruto do pequi com o mesocarpo externo e o interno (de onde se extrai o óleo).

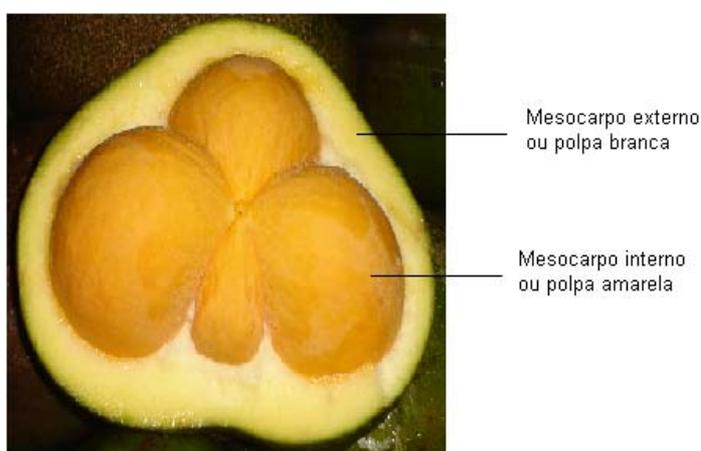


FIGURA 1. Frutos do pequi mostrando a polpa branca e a polpa amarela.

2.2 O óleo do pequi

O óleo do pequi é utilizado na indústria cosmética para a fabricação de cremes para a pele e sabonetes, devido ao seu delicado aroma e às suas propriedades químicas (Araújo, 1994; Marques, 2001). Peixoto (1973) verificou que a temperatura do ponto de fusão do óleo de pequi é igual à do corpo humano (37°C) e, por isso, é recomendado no preparo de cosméticos. Silva et al. (1993) estudou o comportamento do óleo de “piquei” em preparações emulsivas com acompanhamento da estabilidade dessas preparações. Silva (1994) pesquisou as propriedades cosméticas do óleo da polpa e verificou que ele é rico em ácido

oléico, um componente natural da pele e betacaroteno (pró-vitamina A), e estão associadas a anti-radicais livres. Lopes (1999) verificou a influência da papaína e do óleo de pequi como promotores de absorção do diclofenaco de sódio (antiinflamatório) que não é facilmente absorvido pela pele.

O óleo da polpa tem efeito tonificante, além de atuar contra resfriados, gripes, bronquites e até no controle de tumores. Por apresentar alto teor de carotenóides, ele é utilizado na medicina popular em problemas oftalmológicos relacionados à deficiência de vitamina A e, segundo o biólogo César Grisólia (Nera, 2004), da UNB, previne o desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Também é utilizado como bálsamo, em casos de reumatismo (Ribeiro, 1996; Pozo, 1997; Almeida et al., 1998; Brandão et al., 2002).

Segundo Azevedo (1987), o óleo da polpa pode ser utilizado para temperar alimentos e curtir pimenta. Outra utilidade do óleo é na fabricação de sabão e como lubrificante de máquinas (Fonseca & Muniz, 1992).

De acordo com Santos (2004), um subproduto do pequi é a castanha, da qual também se extrai óleo. Esse óleo, segundo Pozo (1997), é utilizado como remédio. O óleo retirado das sementes do pequi, denominado manteiga de pequiá, possui propriedades aromáticas e é utilizado na fabricação de licores e produção de paçoca, além de sabão (Brandão et al, 2002). A fotografia da Figura 2 mostra o fruto do pequi cortado, sendo possível ver os espinhos (marrons) entre a polpa amarela e a castanha (ou amêndoa).

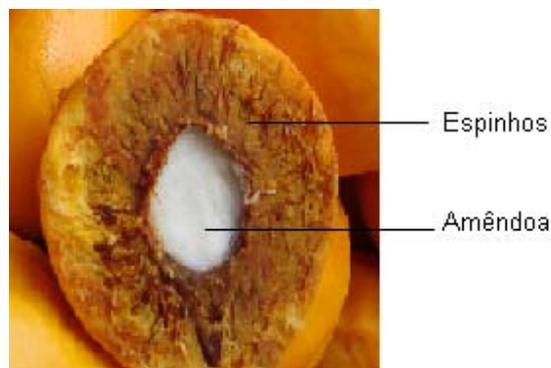


FIGURA 2. Fruto do pequi, com espinhos ao redor da amêndoa.

Segundo Petillo (2004), pesquisas revelaram que o óleo de pequi é um excelente biodiesel, que chega a ser 4% mais econômico, no que se refere ao consumo e 30% menos poluente, além de atuar como lubrificante.

2.3 Propriedades do óleo

O óleo de pequi tem a cor amarelo-alaranjado (devido à presença de carotenóides) e costuma coagular em massas irregulares, segundo Lisboa (1931), mas que se desfazem sob aquecimento.

2.3.1 Carotenóides

O pequi é rico em carotenóides (Lima, 2006; Silva et al., 1993), que possuem importantes funções biológicas no ser humano, além de atuar como pigmentos naturais. Uma função bastante conhecida é a atuação de alguns carotenóides como precursores de vitamina A (Ramos, 1991; Rodriguez-Amaya, 1993a). Outros exemplos que se destacam são: prevenção de alguns tipos de câncer, ação inibidora nas mucosas contra úlceras gástricas, capacidade de prevenir a fotossensibilização em certas doenças de pele, aumento da resposta

imunológica a determinados tipos de infecção e propriedades anti-nvelhecimento (Colditz et al., 1985; Rodriguez-Amaya, 1985; Olson, 1989).

Cuidados especiais com relação aos métodos de processamento e armazenamento do óleo de pequi devem ser levados em conta, devido à grande instabilidade dos carotenóides, que são substâncias altamente insaturadas e susceptíveis à isomerização e à oxidação (Ramos, 1991; Rodriguez-Amaya, 1993b). A exposição dos carotenóides ao calor, ao oxigênio, à luz, à acidez e à baixo valor de atividade de água são fatores que podem levar a mudanças estruturais, reduzindo, assim, sua atividade (Rodriguez-Amaya, 1993b).

A secagem é considerada um processamento prejudicial aos carotenóides, pois a quantidade de água é crítica na sua estabilidade. Por outro lado, uma pequena quantidade de água em um alimento desidratado age como barreira para o oxigênio, aumentando sua estabilidade e, conseqüentemente, sua vida de prateleira (Fennema, 2006).

Os carotenóides agem como protetores de óleos e gorduras, pois eles são considerados sequestradores de oxigênio, oxidando-se preferencialmente (Rodriguez-Amaya, 1993b).

2.3.2 Ácidos graxos

A composição química é que define as características de óleos e gorduras, determinando a adequação destes em vários processos e aplicações (O'Brien, 2004).

Em estudos realizados por Silva (1994) sobre as propriedades cosméticas do óleo do fruto da planta, observou-se que o óleo de pequi é rico em ácido oléico. Silva et al. (1993) citam a presença de ácido oléico (52% a 54%), ácido palmítico (39%), ácido linoléico (2%) e ácido esteárico (1%).

Na composição dos ácidos graxos do óleo de pequi, segundo Lima & Mancini Filho (2004), predominam ácidos oléico, linoléico e palmítico, e, em

menor quantidade, os ácidos esteárico, linolênico, vacênico, palmitoléico e araquídico. Os valores encontrados apresentaram alta discrepância com outros trabalhos, o que levou o autor a concluir que o óleo era adulterado, por exemplo, pela adição de óleo de soja.

3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI

3.1 Extração artesanal

O óleo de pequi é extraído de modo artesanal, por pequenos produtores, que empregam a extração com água quente. Esse processo é relatado por Pozo (1997) e se inicia tirando a casca dos frutos e colocando-os para cozinhar por 40 minutos. Após o cozimento, a água é separada dos frutos com uma escumadeira, deixando-os esfriar. Depois, os frutos são colocados em uma gamela e inicia-se o processo de maceração. Para facilitar a coagulação da gordura, esse processo é realizado nas horas em que a temperatura ambiente é baixa. A maceração tem como objetivo soltar a polpa do caroço e é feita manualmente, com um pilão. Durante o processo, são adicionadas pequenas quantidades de água gelada para que o pilão deslize mais facilmente e para indicar o término do processo, pois a gordura liberada fica suspensa. A gordura é retirada do recipiente e levada ao fogo para eliminar o restante da água. O óleo obtido é filtrado e envasado em garrafas.

Para cada 100 dúzias de pequi são obtidos, aproximadamente, 2 litros de óleo. Devido à falta de recursos para o armazenamento do fruto e de tecnologia para o processo de extração, a produção de óleo é baixa e, além disso, consome muitas horas de trabalho para produzir um litro de óleo (10 horas).

3.2 Pesquisas sobre o teor de óleo do pequi

Lisboa (1931) faz o primeiro relato sobre a análise do fruto do pequizeiro, realizada em Londres, na época, a pedido de uma firma que fabricava emulsão de pequi. Os resultados revelaram um teor de 16,2% de óleo.

Na caracterização química da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), Ferreira et al. (1988) encontraram teor de óleo de 61,79%, expresso em base seca, inferior ao citado por Peixoto (1973), de 67% de gordura quando a polpa é seca. A análise feita por Ramos (1987) resultou em um teor de óleo de 32,55% para a espécie *C. Brasiliense* Camb. Já Vilela (1998) obteve diferentes valores para o pequi de Brasilândia (26,2%) e de Montes Claros (20,6%), mostrando haver variação natural no teor nutricional de lipídeos não só para diferentes regiões, mas também para diferentes árvores da mesma região. Valor semelhante (25,6%) foi encontrado por Lima & Mancini Filho (2004).

Ao extrair o óleo da polpa de pequi fresco com hexano, em um processo de maceração a frio por oito dias, Marques (2001) encontrou um teor de óleo de 3,46%.

Segall (2004) determinou a concentração de óleo em diferentes frações do pequi, utilizando hexano como solvente. O rendimento encontrado foi de 1,08% para o mesocarpo externo, 48,73% para o mesocarpo interno e 12,41% para a semente.

O teor de óleo da polpa de pequi, de acordo com os resultados dos autores, varia muito. Essa variação depende da espécie do fruto, de fatores climáticos e regionais (área de cultivo, altitude) e do processo de extração.

4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Há relatos de inúmeros trabalhos na área de extração por solvente, principalmente na década de 1950. As pesquisas, naquela época, tinham o objetivo de estudar o mecanismo da extração por solvente para projetar equipamentos e controlar os parâmetros envolvidos, otimizando, assim, o processo. Nesses trabalhos, o estudo da extração abrange toda a área de alimentos, destacando-se a extração de óleos vegetais, tais como os de soja, algodão, milho e amendoim.

O solvente mais utilizado é o hexano, sendo também citados o etanol, o isopropanol, o tricloroetileno, etc. (Auer & Gardner, 1954; Beckel et al., 1948; Coats & Karnofsky, 1950; Cofield Jr., 1951; Fan & Morris, 1948; Kaparthy & Chari, 1959; King et al., 1944; Othmer & Agarwal, 1955; Othmer & Jaatinen, 1959; Pollard et al., 1945; Rao et al., 1955; Rao & Arnold, 1956a; Rao & Arnold, 1956b; Scheibel, 1957). Em 1969, Eldridge escreveu um artigo citando todas as referências existentes, desde 1944 até 1968, sobre a extração por solvente da soja.

Diante da necessidade de resolver problemas do processo de extração por solvente e desenvolver novas técnicas, pesquisadores, nas décadas de 1980 e 90, fizeram uma revisão e novas pesquisas foram realizadas sobre o processo de extração por solvente. Alguns pesquisaram a extração por membrana e com fluido supercrítico, que são as novas tendências do processo (Baird, 1991; Coursey et al., 1984; Hron et al., 1982; Hron & Koltun, 1984; Johnson & Lusas, 1983; Myers, 1981; Procházka et al., 1990; Rosenthal et al. (1996); Schwartzberg, 1980; Serrato, 1981; Sullivan et al., 1982).

Mesmo com o surgimento de novas tecnologias de extração, tais como fluido supercrítico, extração enzimática e por membrana utilizando diferentes

tipos de pré-tratamento (microondas, ultra-som e pulsos elétricos), ainda é de grande interesse o desenvolvimento de processos otimizados de extração à base de solventes orgânicos, principalmente de frutos como o pequi, ainda não pesquisado.

4.1 Definição

Extração por solvente (ou extração sólido-líquido) é uma operação unitária simples na qual se obtêm uma solução preferencial de um soluto, como o óleo, pelo contato com um solvente líquido. A extração envolve dissolução seletiva, com ou sem difusão, ou solubilização. O constituinte solúvel pode ser sólido ou líquido, podendo estar incorporado dentro, combinado quimicamente, adsorvido, ou mecanicamente preso na estrutura porosa do material insolúvel. Ele pode ser maciço e poroso ou, mais freqüentemente, particulado, em que as partículas podem ter poros, células com paredes celulares permeável seletivamente, ou superfície ativada (O'Brien, 2004; Perry & Green, 1997; Treybal, 1981).

4.2 Mecanismo

O mecanismo de extração pode envolver simples processo físico ou dissolução por reação química. A taxa de transporte do solvente para dentro do material a ser lixiviado, ou da fração solúvel para dentro do solvente, ou da solução extratante para fora do material insolúvel, ou alguma combinação destas taxas podem ser significantes. Uma membrana resistente pode estar envolvida. Uma taxa de reação química pode também afetar a taxa de lixiviação (Perry & Green, 1997). Sendo assim, o estudo dos fatores que afetam a velocidade de extração e, conseqüentemente, o rendimento de óleo é importante, tanto para o controle do processo quanto para o projeto de equipamentos.

4.3 Fatores que afetam a velocidade de extração

4.3.1 Preparo da matéria-prima

O preparo da matéria-prima, anterior ao processo de extração, é uma etapa importante para o sucesso da extração, principalmente no que diz respeito à qualidade do produto final.

A extração de substâncias de origem vegetal envolve passagem do soluto através da parede celular, caso a célula permaneça intacta sob exposição do solvente (Treybal, 1981).

Para obter uma matéria-prima em condições de se realizar uma extração com solvente rápida e econômica são realizados diversos processos:

- corte;
- moagem;
- prensagem;
- laminação;
- cozimento;
- secagem.

Esses processos aumentam a superfície de contato da matéria-prima por romper as células que comportam o óleo e facilitam o contato entre o soluto (óleo) e o solvente, inclusive se a difusão do soluto através da superfície porosa for um fator controlador do mecanismo da extração (Perry & Green, 1997).

O cozimento também é utilizado para facilitar o processo de extração, pois, além de resultar na quebra das células, coagula as proteínas para facilitar a separação do óleo e da torta, inativa enzimas, insolubiliza os fosfolipídios e aumenta a fluidez do óleo a altas temperaturas (O'Brien, 2004). César Grisólia, entrevistado por Nera (2004), afirma que a grande quantidade de óleo presente no fruto do pequi ajuda a conservar as vitaminas e os sais minerais, mesmo depois do cozimento.

4.3.2 Secagem

A secagem é um tipo de preparo da matéria-prima muito importante e muito utilizado em processos industriais, substituindo processamentos, como a esterilização pelo calor, a refrigeração ou o congelamento.

A secagem de alimentos sólidos, como frutas, tem o objetivo de conservar o fruto por meio da redução do teor de água e, conseqüentemente, inibir o desenvolvimento de microrganismos. Deve ainda conferir ao produto final boas qualidades nutricionais e organolépticas, além de reduzir seu peso, facilitando o armazenamento e o transporte (Travaglini et al., 1993). Segundo Biagi et al. (1992), alimentos ricos em óleo são mais fáceis de secar em função das propriedades físico-químicas e termodinâmicas das ligações de água nas estruturas sólidas.

Durante a secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade e assim, no processo de extração por solvente a partir da matéria seca ocorre a liberação do soluto para a ação direta do solvente, que deve, primeiramente, entrar nos poros para que o soluto seja dissolvido, antes que ocorra a difusão (Schwartzberg, 1987).

A secagem pode ser distinguida por dois métodos: secagem natural, em que se expõe o material ao sol, ou secagem artificial, utilizando algum tipo de energia calorífica. A secagem ao sol é vantajosa no que se refere ao baixo custo de operação, mas tem como desvantagem um processo lento e dependente das condições climáticas. A vantagem da secagem artificial está na rápida redução do teor de umidade do alimento e na redução das alterações metabólicas e da ação de fungos e insetos, apesar de seu custo mais elevado (Biagi et al., 1992; Nogueira, 1992).

A temperatura é um dos fatores mais importantes, no que diz respeito à qualidade do alimento seco. Um exemplo é a rancificação de gorduras e

alterações em pigmentos, tais como os carotenóides, quando submetidos a altas temperaturas (Biagi et al., 1992; Nogueira, 1992).

Para possibilitar seu consumo fora do pequeno período de safra, Ramos Filho (1987) estudou a preparação de molhos e condimentos a partir da polpa seca de pequi. Ramos (1987) avaliou o teor de carotenóides totais por meio de diferentes processos de desidratação do pequi e concluiu que a perda de carotenóides foi da ordem de 31%.

4.3.3 Temperatura

É usualmente desejável extrair a temperaturas tão altas quanto possível, pois, temperaturas altas resultam em maior solubilidade do soluto no solvente e, conseqüentemente, mais se extrai. Com o aumento da temperatura, menor será a densidade do líquido e maior a difusividade do solvente, aumentando, assim, a taxa de extração. Há limites de temperatura, no que se refere ao ponto de ebulição do solvente, a quantidades excessivas de solutos indesejáveis, à degradação do sólido e, também, a fatores econômicos (O'Brien, 2004; Treybal, 1981). A temperatura, segundo Dunford & Zhang (2003), deve ser escolhida para minimizar a degradação dos compostos bioativos da substância a partir da qual o óleo é extraído, mas, ao mesmo tempo, para explorar as taxas de extração a temperaturas mais altas. Os resultados mostraram que há um aumento da eficiência da extração do óleo de germe de trigo quando a temperatura é aumentada de 45°C a 135°C, não tendo a composição dos ácidos graxos sido afetada.

4.3.4 Agitação

A agitação diminui a espessura da camada limite que envolve a partícula, diminuindo a resistência à difusão do soluto para a solução. Quando o processo ocorre sem agitação, o soluto deve se difundir para a superfície da

partícula e para o seio da solução, tendo que atravessar a camada limite, que pode representar uma distância maior do que a percorrida para atingir a superfície do sólido (O'Brien, 2004, Treybal, 1981).

4.3.5 Seleção do solvente

A escolha do solvente é um fator importante no processo de extração sólido-líquido. Raramente é possível selecionar o solvente ideal, mas algumas características devem ser atentamente analisadas para que o processo seja viável (Mogensen, 1982; Treybal, 1981). Os fatores mais importantes são:

- seletividade: habilidade do solvente para extrair o soluto do material em estudo;
- viscosidade: alta viscosidade do solvente reduz a taxa de transferência de massa, influenciando o grau e a velocidade de extração;
- densidade: as densidades de duas fases devem ser diferentes para facilitar a separação delas;
- volatilidade: solventes mais voláteis são mais fáceis de recuperar, diminuindo os custos do processo. Entretanto, deve-se ter cuidado com perdas do solvente durante a lixiviação, o que diminui a porcentagem de soluto extraído;
- ponto de ebulição: é um fator limitante para a temperatura do processo de extração. Deve-se trabalhar a temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição, para evitar perdas do solvente;
- inflamabilidade: propriedade importante no que diz respeito à segurança;
- toxidez: aspecto extremamente importante na escolha do solvente e pode ser considerada sob três níveis: risco para o operador, risco quando liberado ao meio ambiente e risco para o consumidor;

- custo: deve ser analisado com detalhes, para se estimar os custos de operação em cada caso e selecionar o mais viável. Esta análise não deve ser feita independente dos outros fatores, pois um solvente mais barato pode não ser muito efetivo.

Na área de alimentos, o uso de solventes orgânicos é feito de modo a reduzir os resíduos nos produtos. O emprego de solventes, tais como a acetona, o etanol e o hexano, é permitido em processos da indústria alimentícia, segundo o Committe on Food Chemicals Codex (1996), sendo necessária sua eliminação na etapa final.

As propriedades de alguns solventes estão apresentadas na Tabela 1. A temperatura de ebulição do etanol é a mais alta dos solventes relacionados. Com relação à solubilidade na água, somente o hexano, solvente apolar, é insolúvel.

TABELA 1. Propriedades física e físico-química de alguns solventes.

Solvente	Fórmula	Densidade	T _{eb} (°C)	Solubilidade		
				Água	álcool	éter
Acetona	CH ₃ COCH ₃	0,792	56,5	S	S	S
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	0,789	78,4	S		S
Hexano	(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH ₃	0,654	60,2	I		S

S:solúvel; I:insolúvel

Fonte: Perry & Green (1997).

Baruffaldi et al. (1980) verificaram a possibilidade do emprego de solventes com diferentes polaridades (metanol, etanol, hexano e mistura hexano-etanol) na extração do óleo de amendoim, para verificar o rendimento do óleo e analisar a retirada de substâncias como a aflatoxina. Os resultados mostraram

que a mistura hexano-etanol apresentou comportamento comparável ao do hexano; já os álcoois metílico e etílico não apresentaram rendimento satisfatório. Dunford & Zhang (2003) avaliaram o efeito da polaridade do solvente, que foi dividido em dois grupos, sobre a eficiência da extração do óleo de germe de trigo. O primeiro grupo era composto por solventes orgânicos polares (etanol, isopropanol e acetona) e o segundo, solventes apolares (n-hexano, hexano de alta pureza e iso-hexano). Os extratos obtidos do primeiro grupo são de interesse, devido às suas propriedades antioxidantes. Os resultados mostram que foram extraídas maiores quantidades quando comparados aos do segundo grupo. Abu-Arabi et al. (2000) verificaram que a quantidade de óleo de jojoba extraído depende do tipo de solvente (polar ou apolar) utilizado no processo. Os solventes foram hexano, benzeno, éter de petróleo, tolueno, clorofórmio e isopropanol, tendo os três primeiros apresentado os maiores rendimentos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica mostrou a necessidade de um estudo sobre a extração do óleo de pequi, devido ao seu potencial econômica regional e nutricional. São poucas as pesquisas sobre a extração por solvente orgânico com dados termodinâmicos e cinéticos para os sistemas estudados que permitam desenvolver, otimizar e avaliar processos alternativos para a extração do óleo do pequi em substituição à extração com água quente, atualmente empregada.

O trabalho foi desenvolvido com o objetivo de otimizar as condições de extração que levaram a um maior rendimento de óleo e obter informações técnicas que forneçam subsídio para o desenvolvimento, no futuro, de uma tecnologia para extração do óleo de pequi por solvente, adequado a pequenas e médias empresas, ampliando a possibilidade da exploração comercial do fruto do pequi.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-ARABI, M. K.; ALLAWZI, M. A.; AL-ZOUBI, H. S.; TAMIMI, A. Extraction of jojoba oil by pressing and leaching. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, p. 61-65, 2000.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies úteis**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. p. 106-112.
- ALMEIDA, S. P. de; SILVA, J. A. **Piqui e Buriti: importância alimentar para a população dos cerrados**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1994. 38 p. (EMBRAPA-CPAC. Documentos, 54).
- ARAUJO, F. D. de. **The ecology, etnobotany and management of *Caryocar brasiliense* Camb. around Montes Claros, MG, Brasil**. 1994. 174 p. Thesis (Doctor in Ecology) - University of Oxford, Oxford.
- ARAUJO, F. D. A review of *Caryocar brasiliense* (Caryocaraceae): an economically valuable of central Brazilian cerrados. **Economic Botany**, Bronx, v. 49, n. 1, p. 40-48, Jan./Mar. 1995.
- AUER, P. L.; GARDNER, C. S. Countercurrent contactors. Engineering and process development. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, n. 1, p.39-42, 1954.
- AZEVEDO, T. **Plantas medicinais, benzeduras e simpatias**. São Paulo: Global, 1987. p. 87-96.
- BAIRD, M. H. I. Solvent extraction: the challenges of a “mature” technology. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, p. 1287-1301, Dec. 1991.
- BARUFFALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; SCHUCH, R. Extração de óleo de amendoim pelo emprego de solvente polar. **An. Farm. Quim.**, S. Paulo, v. 20, n. 1/2, p. 40-44, jan./dez. 1980.

- BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, Q. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 7-9, Jan. 1948.
- BIAGI, J. D.; VALENTINI, S. R. de T.; QUEIROZ, D. M. de. Secagem de produtos agrícolas. In: CORTEZ, L. A. B.; MAGALHÃES, P. S. G. (Ed.). **Introdução à engenharia agrícola**. Campinas: Unicamp, 1992. Cap. 3, p. 245-265.
- BRANDÃO, M.; LACA-BUENDÍA, J. P.; MACEDO, J. F. **Árvores nativas e exóticas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2002. 528 p.
- CARVALHO, M. C.; BURGUER, O. N. **Contribuição ao estudo do pequi de Brasília**. Brasília: SPAS, 1960. 15 p. (Coleção Estudo e Pesquisa Alimentar, 50).
- COATS, H. B.; KARNOFSKY, G. Solvent extraction. II. The soaking theory of extraction. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 51-53, Feb. 1950.
- COFIELD JR., E. P. Solvent extraction of oilseed. **Chemical Engineering**, v. 1, p. 42-49, Jan. 1951.
- COLDITZ, G. A.; BRANCH, L. G.; LIPNICK, R. J.; WILLET, W.C.; ROSNER, B.; POSNER, B. M.; HENNEKENS, C. H. "Increased green and yellow vegetable intake and lowered cancer death in an elderly population". **Journal Am. Clin. Nutr.**, v. 41, n. 32, 1985.
- COMMITTEE ON FOOD CHEMICALS CODEX. **Food chemicals codex**. 4.ed. Washington: Food and Nutrition Board Institute of Medicine National Academy of Sciences/ National Academy, 1996. 882 p.
- COURSEY, D. G.; MACFARLANE, N.; SWETMAN, A. A. Comparison of traditional and industrial palm oil. **Oil Palm News**, n. 28, p. 11-17, 1984.
- DUNFORD, N. T.; ZHANG, M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. **Food Research International**, v. 36, p. 905-909, 2003.
- ELDRIDGE, A. C. A bibliography on the solvent extraction of soybeans and soybean products 1944-1968. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 46, Sept. 1969.

FAN, H. P.; MORRIS, J. C. Diffusion phenomena in solvent extraction of peanut oil: effect of cellular structure. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 195-199, Feb. 1948.

FENNEMA, O. R. **Fennema's food chemistry (Food Science and Technology)**. 4. ed. New York: M. Dekker, 2006. 1208 p.

FERREIRA, F. R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J. F.; BELINGIERE, P. A. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987, Campinas. **Anais...** Campinas, SP: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. p. 643-646.

FONSECA, A. G. de; MUNIZ, I. A. de F. Informações sobre a cultura de espécies frutíferas nativas da região de cerrado. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 16, n. 173, p. 12-17, mar./abr. 1992.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 9, Sept. 1984.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P.; GRACI JR., A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 9, Sept. 1982.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, 181A-195A, p. 229-242. Feb. 1983.

KAPARTHI, R.; CHARI, K. S. Solubilities of vegetable oils in aqueous ethanol and ethanol-hexane mixtures. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 36, p. 77-80, Feb. 1959.

KING, C. O.; KATZ, D. L.; BRIER, J. C. The solvent extraction of soybean flakes. **American Institute of Chemical Engineers**, v. 14-16, p. 533-556, May 1944.

LIMA, A. Ouro do cerrado. **Revista Minas faz Ciência**, n. 27, p. 38-41, set./nov. 2006.

LIMA, A. de; MANCINI FILHO, J. Composição em ácidos graxos de óleo de pequi comercializado na cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, p. 58, 2004. Supl.1. Resumo ALN 64.

LISBOA, O. O pequizeiro. **Boletim de Agricultura Zootecnia e Veterinária**, Belo Horizonte, v. 416, n. 4/5/6, p. 51-55, abr./jun. 1931.

LOPES, P. S. **Influência da papaina e do óleo de pequi na penetração percutânea do diclofenaco de sódio**. 1999. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 2000. v. 1, p. 78.

MARQUES, M. C. S. **Estudo fitoquímico e biológico dos extratos de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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).

MYERS, N. How to control solvent losses. **Oil Mill Gazetteer**, p. 34-37, July 1981.

NERA, L. **Pequi pode ser consumido como farinha, óleo, castanha e até puro**. 2004. Disponível em: <www.folha.uol.com.br/folha/equilibrio/noticias/ult263u3787.shtml>. Acesso em: 20 maio 2005.

NOGUEIRA, R. I. Secagem e desidratação de frutas e hortaliças. In: _____. **Curso de processamento de frutas e hortaliças**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1992. Cap. 5, p. 117-130.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils**: formulating and processing for applications. 2nd.ed. New York: CRC/ LLC, 2004.

OLSON, J. A. “Provitamin A function of carotenoids: the conversion of β -carotene into vitamin A”, **Journal Nutrition**, v. 119, p. 105-108, 1989.

OTHMER, D. F.; AGARWAL, J. C. Extraction of soybeans: theory and mechanism. **Chemical Engineering Progress**, v. 51, n. 8, p. 372-378, Aug. 1955.

OTHMER, D. F.; JAATINEN, W. A. Extraction of soybeans: mechanism with various solvents. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, n.4, Apr. 1959.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo: Nobel, 1973. 284 p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7nded. New York: McGraw-Hill International, 1997. (Chemical Engineering Series).

PETILLO, A. Pequi no tanque, pé na estrada. **Revista Super Interessante**, n. 205, p. 34, out. 2004.

POLLARD, E. F.; VIX, H. L. E.; GASTROCK, E. A. Solvent extraction of cottonseed and peanut oils: boiling point – vapor pressure – composition relations for miscellas of oils in hexane. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 10, p. 1022-1026, Oct. 1945.

POZO, O. V. C. **O pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**. 1997. 100 p. Dissertação (Mestrado em Administração Rural) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PROCHÁZKA, J.; SOVOVÁ, H.; BÍZEK, V.; HEYBERGER, A. Optimum criterion of extractor design and operation. **Collect. Czech. Chem. Commun.**, v. 55, p. 2417-2427, Mar. 1990.

RAMOS, D. M. R. **Avaliação das perdas de carotenóides e valor de vitamina A durante a desidratação e a liofilização industrial de cenoura e espinafre**. 1991. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

RAMOS, M. I. L. **Desidratação do piqui (*Caryocar brasiliense*, Camb.)** – avaliação do processo através dos teores de carotenóides totais. 1987. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMOS FILHO, M. M. **Emprego de frutos desidratados de piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.) na obtenção de molho.** 1987. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 32, p. 420-423, July 1955.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 33, p. 82-84, Feb. 1956a.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapessed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 33, p. 389-391, Sept. 1956b.

RIBEIRO, A. E. O espaço, o homem e o seu destino no norte de Minas. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. Departamento de Administração e Economia. **Manejo sustentado do cerrado para uso múltiplo: sub-projeto agroecologia e desenvolvimento.** Lavras, 1996. p. 11-18.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. “Os carotenóides como precursors de vitamina A”, **Boletim Sociedade Brasileira Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 19, n. 4, p.227-242, 1985.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. “Nature and distribution os carotenoids in foods”. In: CHARALAMBOUS, F. (Ed.). **Shelf life studies of foods and beverages: chemical, biological, physical and nutritional aspects.** Amsterdam: Elsevier Science, 1993a. p.547-589.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. “Stability of carotenoids during the storage of foods”. In: CHARALAMBOUS, F. (Ed.). **Shelf life studies of foods and beverages: chemical, biological, physical and nutritional aspects.** Amsterdam: Elsevier Science, 1993b. p.591-624.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D. L.; NIRANJAN, K. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. **Enzyme Microb. Technol.**, v. 19, p. 402-420, nov. 1996.

SANTOS, B. R. **Micropropagação de pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 2004. 239 p. Tese (Doutorado em Agronomia. Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SCHWARTZBERG, H. G. Continuous counter-current extraction in the food industry. **Chemical Engineering Progress**, v. 1, p. 38-44, Apr. 1980.

SCHWARTZBERG, H. G. Leaching- organic materials. In: ROSSEAU, R. **Handbook of Separation Process Technology**. New York: J. Wiley, 1987. 1010 p.

SCHEIBEL, E. G. Bench scale liquid extraction techniques. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, n. 10, p. 1679-1684, Oct. 1957.

SEGALL, S. D. **Análise por CG/EM e CLAE – ESI/EM dos óleos de pequi, ouricuri e de seus produtos de transformação usando lipases**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

SERRATO, A. G. Extraction of oil from soybeans. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 3, p. 157-159, Mar. 1981.

SILVA, E. C. da; SOARES, I. C.; HELOU, J. H. Formulações emulsivas contendo óleo de “piqui” (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Cosmetics and Toiletries**, São Paulo, v. 5, n. 6, p. 31, nov./dez. 1993.

SILVA, R. A. da. **Desenvolvimento de emulsões cosméticas utilizando o óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 1994. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SULLIVAN, D. A.; CAMPBELL, B. D.; CONWAY, M. F.; GRIMSBY, F. N. Isopropanol extraction of oilseeds. **Oil Mill Gazetteer**, p. 24-27, Apr. 1982.

TRAVAGLINI, D. A.; PEREIRA NETO, M.; BLEINROTH, E. W.; LEITÃO, M. F. **Banana-Passa: princípios de secagem, conservação e produção industrial**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1993.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3nded. New York: McGraw-Hill International, 1981. 784 p.

VILELA, G. F. **Variações em populações naturais de Caryocar brasiliense Camb. (Caryocaraceae)**: fenológicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos. 1998. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

VITAMINAS ao alcance da mão. 2007. Disponível em:
<<http://globoreporter.globo.com/Globoreporter/0,19125,VGC0-2703-16211-3-262648,00.html>>. Acesso em: 19 jan. 2007.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO DA POLPA DE PEQUI NO EXTRATO OLEAGINOSO

1 RESUMO

AQUINO, Ludmila Pereira. Influência do pré-tratamento da polpa de pequi no extrato oleaginoso. In: _____. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*):** influência das variáveis operacionais. 2007. Cap. 2, p.27-47. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*.

A extração do óleo da polpa de pequi é, atualmente, realizada em pequena escala, por um processo artesanal que emprega água quente. Para estudar processos alternativos de extração com solvente orgânico, utilizado na indústria, torna-se necessário determinar as condições mais adequadas de preparo da polpa e das variáveis envolvidas neste processo. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a influência do pré-tratamento da polpa de pequi no processo de extração do extrato oleaginoso em batelada, utilizando acetona como solvente. Avaliou-se o efeito do cozimento (vapor d'água a 98°C, por 15 minutos), da laminação (espessura de 1mm) e da secagem (40°C, por 4 horas). Adotou-se um planejamento fatorial para estudar os fatores cozimento (2 níveis: com e sem cozimento), laminação (2 níveis: com e sem laminação) e secagem (2 níveis: com e sem secagem). As variáveis controladas durante o processo de extração foram temperatura (50°C), razão sólido-líquido (1:2 p/p), agitação (22Hz) e tempo (16 horas). Os resultados mostraram a influência da água da polpa de pequi no processo de extração. A acetona solubilizou a água da polpa juntamente com o extrato oleaginoso. O processo de secagem teve efeito significativo sobre o rendimento do extrato, podendo-se concluir que o tratamento da polpa de pequi com maior rendimento do extrato foi a secagem na ausência do cozimento. O processo de laminação não foi significativo para o rendimento do extrato oleaginoso.

*Comitê orientador: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Orientador), Soraia Vilela Borges (Co-orientador) – UFLA

2 ABSTRACT

AQUINO, Ludmila Pereira. Influence of the treatment of pequi pulp in oleaginous extract. In: _____. **Extraction of pequi pulp oil (*Caryocar brasiliense*):** influence of the operational variables. 2007. Cap. 2, p.27-47. Dissertation (Master in Food Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The extraction of pequi pulp oil is, at present, performed on a small scale, by an handmade process which uses hot water. To study alternative processes of extraction with organic solvent, utilized in the industry, it becomes necessary to determine the most adequate conditions of pulp preparation and of the variables involved in this process. This work was performed with the objective of evaluating the influence of the pequi pulp pre-treatment on the process of extraction of oleaginous extract in batches, utilizing acetone as a solvent. The effect of cooking (water steam at 98°C, for 15 minute), of lamination (thickness of 1mm) and of drying (40°C for 4 hours) were evaluated. A factorial planning to study the factors cooking (2 levels: with and without cooking), lamination (2 levels: with and without lamination) and drying (2 levels: with and without drying) was adopted. The variables controlled during extraction process were temperature (50°C), solid:liquid ratio (1:2 p/p), stirring (22Hz) and time (16 hours). The results showed the influence of water of pequi pulp in the extraction process. Acetone solubilized the water of the pulp along with oleaginous extract. The drying process had a significant effect on the extract yield, one can conclude that the treatment of pequi pulp with the highest yield of the extract was the drying in the absence of cooking. The lamination process was not significant to the yield of oleaginous extract.

*Guidance Comitee: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Adviser), Soraia Vilela Borges (Co-adviser) – UFLA

3 INTRODUÇÃO

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) é um fruto oleaginoso do cerrado, amplamente utilizado pela população local. Dentre os produtos obtidos do pequi, o óleo extraído da polpa, apesar de ser pouco explorado industrialmente, possui inúmeras aplicações nos setores alimentício (como tempero e para curtir pimenta), farmacêutico (contra gripes, bronquites e até no controle de tumores; problemas oftalmológicos relacionados à deficiência de vitamina A e em casos de reumatismo) e cosmético (fabricação de cremes para a pele e sabonetes) (Almeida et al., 1998; Azevedo, 1987; Araújo, 1994; Brandão et al., 2002; Marques, 2001; Pozo, 1997; Ribeiro, 1996; Silva, 1994).

O teor de óleo da polpa de pequi, de acordo com resultados de alguns autores, sofre uma variação que depende tanto da espécie do fruto quanto de fatores climáticos e regionais (área de cultivo, altitude). Na caracterização química da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), Ferreira et al. (1988) encontraram teor de óleo de 61,79% (base seca), inferior ao encontrado por Peixoto (1973) que cita, em seu trabalho, 67% (base seca) de gordura. A análise feita por Ramos (1987) resultou em um teor de óleo de 32,55% para a espécie *C. Brasiliense* Camb. Já Vilela (1998) obteve diferentes valores para o pequi de Brasilândia (26,2%) e de Montes Claros (20,6%), ambas em Minas Gerais, mostrando que há variação natural no teor nutricional de lipídeos não só para diferentes regiões, mas também para diferentes árvores da mesma região. Valor semelhante (25,6%) foi encontrado por Lima & Mancini Filho (2004), para o óleo de pequi.

A extração do óleo da polpa de pequi é, atualmente, realizada em pequena escala, por um processo artesanal que emprega água quente (Pozo,

1997). Este tipo de extração demanda tempo e resulta em baixo rendimento do óleo.

Diante desses fatores, surgiu o interesse pela busca de processos alternativos para a obtenção de óleo com qualidade e maior rendimento, tais como a extração por solvente orgânico. Para estudar e otimizar o processo de extração com solvente, utilizado na indústria de óleos, torna-se necessário determinar as condições mais adequadas de preparo da polpa e das variáveis envolvidas neste processo.

O preparo da matéria-prima, anterior ao processo de extração, é uma etapa importante para o sucesso da extração, principalmente no que diz respeito à qualidade do produto final. Cozimento, laminação e secagem são alguns dos pré-tratamentos utilizados para a extração de óleos vegetais, com o objetivo de facilitar esse processo.

O cozimento, além de resultar na quebra das células, coagula as proteínas para facilitar a separação do óleo e da torta, inativa enzimas, insolubiliza os fosfolípidios e aumenta a fluidez do óleo a altas temperaturas (O'Brien, 2004). A laminação também está relacionada com a ruptura das células e a conseqüente exposição do óleo. Este princípio é utilizado no processo de extração de azeites virgens, o qual utiliza prensas na obtenção do óleo a partir da pressão aplicada nas oleaginosas (Oliveira & Vieira, 2004).

Já na secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade e a conseqüente liberação do soluto para a ação direta do solvente que deve, primeiramente, entrar nos poros para que o soluto seja dissolvido, antes que ocorra a difusão (Schwartzberg, 1987). Produtos com umidade elevada devem, segundo Biagi et al. (1992), ser secos sob baixas temperaturas (40°C a 60°C) para que seja possível a difusão da umidade para a superfície, sem ocasionar o endurecimento superficial e o conseqüente impedimento da evaporação da umidade no interior. Segundo os mesmos autores, alimentos

ricos em óleo são mais fáceis de secar, em função das propriedades físico-químicas e termodinâmicas das ligações de água nas estruturas sólidas.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do pré-tratamento da polpa de pequi em função dos fatores cozimento, laminação e secagem, no processo de extração do extrato oleaginoso em batelada utilizando acetona como solvente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Os pequis (*Caryocar brasiliense* Camb.) utilizados eram provenientes do município de Cordisburgo (MG), colhidos no período de safra (janeiro de 2006). Foram selecionados frutos que não estivessem danificados, pegos do chão, o que indicava que estavam maduros.

4.2 Preparo das amostras

Os frutos foram lavados em água corrente, submersos em solução de hipoclorito de sódio a 50 ppm, por cinco minutos e, após esse período, descascados. Em seguida, os pequis foram despulpados manualmente com faca de aço inoxidável, sendo cortados em lascas e congelados em sacos plásticos, até a realização dos experimentos.

Neste experimento, a polpa de pequi em lascas foi cortada com tesoura de aço inoxidável ainda congelada, pois o pequi, devido à alta oleosidade, fica muito escorregadio. O corte da polpa teve por objetivo aumentar a área superficial, bem como facilitar a saída de água durante a etapa de secagem, facilitando a difusão do óleo entre os poros na extração. Esse procedimento também permitiu, ainda que grosseiramente, uma padronização do tamanho das partículas (espessura até 3 mm, largura até 5 mm e comprimento até 15 mm). Foi verificado, experimentalmente, que o manuseio da polpa de pequi antes da secagem é muito difícil, não sendo possível o tritramento das mesmas em multiprocessador e a granulometria por meio do uso de peneiras.

4.3 Análise do teor de umidade

Os teores de umidade das amostras (polpa de pequi) pós-tratamento e pós-extração foram obtidos de acordo com as normas do *Association of the Official Analytical Chemists* (AOAC, 1990).

4.4 Planejamento experimental

Foi empregado um planejamento fatorial 2^3 em triplicata, considerando o delineamento inteiramente casualizado, com as codificações apresentadas na Tabela 1:

TABELA 1. Planejamento fatorial.

Tratamento	Fatores		
	X ₁	X ₂	X ₃
T1	-1	-1	-1
T2	+1	-1	-1
T3	-1	+1	-1
T4	+1	+1	-1
T5	-1	-1	+1
T6	+1	-1	+1
T7	-1	+1	+1
T8	+1	+1	+1

X₁:cozimento; X₂:laminação; X₃:secagem
-1:ausência; +1:presença

O cozimento foi feito em um cozedor a vapor (98°C) de aço inoxidável marca Tramontina (d=20cm), por 15 minutos. A laminação foi feita em laminador caseiro da marca Lucre (cilindro LX-2), sendo a espessura ajustada a 1 mm. A secagem foi feita em estufa da marca Fanem, a 40°C, por 4 horas. As variáveis respostas analisadas foram o teor de umidade após pré-tratamento e rendimento do extrato extraído com acetona.

A secagem foi feita na temperatura de 40°C para evitar reações indesejáveis dos componentes da polpa de pequi, o que pode ocorrer a temperaturas mais elevadas. O tempo de 4 horas foi o necessário, segundo testes preliminares, para a evaporação da grande quantidade de água presente na polpa.

4.5 Extração do óleo

A extração do extrato oleaginoso foi realizada em batelada numa incubadora refrigeradora – shaker – da marca Marconi (MA830/A). Em um balão de 250 ml da Pyrex® (N:4100J24/40), com tampa e previamente tarado, foram colocados a amostra (pequi) e o solvente. As variáveis controladas durante o processo de extração foram temperatura (50°C), razão sólido-líquido (1:2 p/p), agitação (22Hz) e tempo (16 horas). Foi utilizada acetona (reagente PA da Vetec) como solvente.

Após a extração, a solução foi filtrada a vácuo (bomba de vácuo Primar, modelo 141, nº 284, Tipo 2 vc e deslocamento de ar de 37 L/min) e o extrato foi levado à estufa, a 65°C, até que o solvente fosse evaporado. A massa de soluto (extrato) foi determinada pelo método gravimético e o rendimento (expresso em base seca) calculado pela razão entre a massa do extrato e da amostra (polpa) colocada no extrator inicialmente.

4.6 Análise estatística

Para estudar as médias dos tratamentos considerando as variáveis respostas – umidade pós-tratamento, umidade pós-extração e rendimento do extrato -, foram realizadas análises de variância (5% de significância). Para essas variáveis, foi utilizado o teste de Tukey para identificar quais tratamentos diferiram significativamente entre si (Gomes, 1990).

As análises estatísticas foram realizadas com o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados os teores de umidade da polpa de pequi pós-tratamento e pós-extração para cada tipo de tratamento (cozimento, laminação e secagem) e o rendimento do extrato oleaginoso.

A umidade do pequi na ausência dos tratamentos da polpa, ou seja, polpa de pequi descongelado foi de 51,71% (Tabela 2). Ramos (1987) encontrou um valor para a umidade da polpa de pequi de 50%, aproximadamente. Valor semelhante foi obtido por Ramos Filho (1987), 48,74%. Ferreira et al. (1988) obtiveram teor de umidade de 76% (base seca), para o pequi *Caryocar Brasiliensis* Camb. Já Sales (1972) encontrou 36,99% da polpa de pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm) do Ceará e 36,78% para o pequi do Piauí. Observou-se, pelos resultados de diferentes autores, que há diferença entre a umidade da polpa de pequi. Essa variação depende tanto da espécie do fruto quanto de fatores climáticos e regionais (área de cultivo, altitude).

Pela análise estatística, observa-se que houve diferença significativa entre os diferentes tipos de tratamento. Todas as variáveis foram significativas para a umidade da polpa pós-tratamento, exceto para a interação cozimento-laminação-secagem. O teste de Tukey ($p < 0,05$), feito para as variáveis de interação significativas, encontra-se nas Tabelas 3, 4 e 5. Isto posto, segue a interpretação da cada tabela.

TABELA 2. Valores médios da umidade (%) do pequi após o pré-tratamento da polpa (cozimento, laminação e secagem), do processo de extração e do rendimento do extrato (% bs)*.

Tratamento	Umidade pós-tratamento (%)	Umidade pós-extração (%)	Rendimento do extrato (% bs)
T1	51,71	2,03	17,02
T2	58,58	1,86	16,38
T3	47,34	1,16	14,14
T4	55,92	1,31	18,72
T5	5,31	3,37	25,64
T6	4,62	3,09	10,65
T7	3,87	3,83	29,26
T8	5,01	3,33	15,37

*Média de três repetições

Analisando-se os resultados da Tabela 3, pode-se dizer que, para o cozimento, houve diferença significativa entre os níveis de laminação, sendo a umidade maior na ausência de laminação. Esse fato pode estar relacionado com o propósito da laminação: romper as células da amostra, facilitando a saída tanto da água que está presente quanto do óleo. Com o cozimento, os valores de umidade foram maiores, ou seja, houve aumento da umidade da polpa de pequi, sendo maior na ausência de laminação. Como o cozimento foi feito com vapor d'água, a água presente no vapor pode ter afetado a polpa, proporcionando o aumento de umidade.

TABELA 3. Comparação entre os tratamentos na interação cozimento e laminação para a umidade da polpa de pequi (%) pós-tratamento.

Cozimento	Laminação	
	-1	+1
-1	28,51aA	25,61aB
+1	31,60bA	30,46bB

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são não significativas.

**Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, são não significativas.

Os resultados encontrados na Tabela 4 permitem inferir que, dado o nível de significância de 5%, constata-se que houve uma diferença significativa entre os níveis de cozimento na ausência de secagem. Neste caso, também foi verificado um aumento de umidade para a polpa de pequi cozida. Considerando-se a presença de secagem e comparando-se os níveis do fator cozimento, verificou-se que as médias não diferiram significativamente.

Esse resultado concorda com os já esperados, pois, mesmo havendo um aumento de umidade da polpa com o cozimento, o processo de secagem, nas condições deste experimento, é suficiente para a extração da umidade até um valor residual inferior a 5%.

Na interação entre os níveis de laminação e secagem (Tabela 5) houve diferença significativa, tendo a maior média sido observada na ausência de laminação e secagem. Na presença da secagem não houve diferença significativa da umidade pós-tratamento para os níveis de laminação. Analisando-se as variáveis respostas (umidade pós-tratamento) em relação à secagem, notou-se diferença significativa para os tratamentos, tanto na ausência quanto na presença do processo de laminação.

TABELA 4. Comparação entre os tratamentos na interação cozimento e secagem para a umidade da polpa de pequi (%) pós-tratamento.

Cozimento	Secagem	
	-1	+1
-1	49,53aB	4,58aA
+1	57,25bB	4,82aA

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são não significativas.

**Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, são não significativas.

TABELA 5. Comparação entre os tratamentos na interação laminação e secagem para a umidade da polpa de pequi (%) pós-tratamento.

Laminação	Secagem	
	-1	+1
-1	55,15bB	4,97aA
+1	51,63aB	4,44aA

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são não significativas.

**Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, são não significativas.

Em uma análise geral, notou-se que, com o cozimento, a polpa ganhou umidade. Já com a secagem, independente de haver ou não cozimento e/ou laminação, houve uma diminuição do teor de umidade para valores abaixo de 5,5% (umidade residual utilizada em processos de secagem). Essa umidade residual, segundo Silva & Turatti (1991), que estudaram a extração de óleo de soja com etanol, não interferiu no grau de extração do óleo.

Na análise de umidade pós-extração, os fatores mais significativos foram a secagem e a interação laminação-secagem. Portanto, procedeu-se a discussão dos resultados mediante o desdobramento da interação (Tabela 6).

TABELA 6. Comparação entre os tratamentos na interação laminação e secagem para a umidade da polpa de pequi (%) pós-extração.

Laminação	Secagem	
	-1	+1
-1	1,95bA	3,23aB
+1	1,24aA	3,58aB

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são não significativas.

**Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, são não significativas.

Após o processo de extração, a umidade da polpa reduziu para valores abaixo de 3,85%. Pode-se observar que, na ausência da secagem, houve variação da umidade da polpa entre os níveis da laminação, sendo que os tratamentos com laminação tiveram um teor de umidade menor após a extração do pequi com acetona. Para os tratamentos com secagem, a laminação não teve efeito significativo sobre o teor de umidade do material após extração. Essa redução pode estar relacionada com a solubilidade do solvente utilizado (acetona) em água (Perry & Green, 1997). Contudo, analisando-se os níveis com “ausência” e “presença” de laminação, notou-se que o teor de umidade foi menor para o processo sem secagem, confirmando a solubilidade da água no solvente durante o processo de extração.

Os valores médios do rendimento do extrato de pequi em base seca obtido da extração com acetona para os diferentes tratamentos da polpa são apresentados na Tabela 2.

A análise estatística para o rendimento da extração revelou que os fatores significativos foram o cozimento, a secagem e a interação cozimento-secagem. A discussão dos resultados foi feita mediante o desdobramento da interação (Tabela 7).

TABELA 7. Comparação entre os tratamentos da interação cozimento e secagem para o rendimento da extração (% bs).

Cozimento	Secagem	
	-1	+1
-1	15,58aA	27,45bB
+1	17,55aB	13,01aA

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são não significativas.

**Médias seguidas da mesma letra maiúscula, na linha, são não significativas.

A análise desse resultado deve ser separada para os tratamentos na ausência e presença de secagem. Verificou-se que a água da polpa do pequi, durante o processo de extração, é dissolvida na acetona, alterando a polaridade do solvente. Dessa forma, o valor do rendimento do extrato acetônico é diferente do extrato acetona/água, pois a acetona, na ausência de água, extrai determinadas classes de substâncias em diferentes quantidades em relação à acetona na presença de água (polpa sem o processo de secagem).

Sendo assim, de acordo com a Tabela 7, na ausência de secagem, não há diferença significativa do rendimento de extração, quando é feito o cozimento da polpa de pequi. Na presença de secagem, o rendimento obtido na ausência de cozimento representou o maior valor.

Montano et al. (1962) observaram que quando empregou-se uma mistura de 5% de hexano e 95% de etanol, a polpa era desidratada, facilitando o processo de extração do óleo de abacate. Já na extração utilizando apenas o hexano, observou-se que o teor de óleo aumentava com a diminuição do teor de umidade da polpa de abacate. Tango et al. (2004), neste mesmo processo de extração do óleo de abacate por hexano, verificaram que o alto teor de umidade da polpa afetou o rendimento da extração e o custo de produção. Esses resultados demonstraram que a polaridade do solvente está relacionada com a

solubilidade da água presente na matéria-prima e estes influenciam na extração de óleo, principalmente no que diz respeito à composição do extrato. Ou seja, solventes polares tendem a extrair maiores teores de extrato polares e os apolares, tais como hexano, extrato apolares e aplicação do princípio “semelhante dissolve semelhante”.

Apesar disso, Silva & Turatti (1991), ao estudarem a extração de óleo de soja com etanol, verificaram que a redução da umidade da farinha de soja aumenta a concentração de óleo na micela final, pois a redução da umidade diminui a diluição do solvente durante o processo de extração.

6 CONCLUSÃO

No estudo do tratamento da matéria-prima (cozimento, laminação e secagem) em relação ao teor de umidade da polpa de pequi, notou-se que, com o cozimento, a polpa ganha umidade. Após o processo de extração, a umidade da polpa reduziu para valores abaixo de 3,85%, mesmo havendo uma considerável quantidade de água na polpa (como nos tratamentos sem secagem).

Pode-se concluir que a umidade influencia no processo de extração do extrato. Nas condições deste experimento e independente da composição do extrato, o maior rendimento foi obtido com o processo de secagem, na ausência de cozimento. O processo de laminação não foi significativo para o rendimento do extrato oleaginoso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.
Cerrado: espécies úteis. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. p. 106-112.
- ARAÚJO, F. D. de. **The ecology, ethnobotany and management of *Caryocar brasiliense* Camb. around Montes Claros, MG, Brasil.** 1994. 174 p. Thesis (Doctor in Ecology) - University of Oxford, Oxford.
- ASSOCIATION OF THE OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Official Analytical Chemists.** Arlington, 1990.
- AZEVEDO, T. **Plantas medicinais, benzeduras e simpatias.** São Paulo: Global, 1987. p. 87-96.
- BIAGI, J. D.; VALENTINI, S. R. de T.; QUEIROZ, D. M. de. Secagem de Produtos Agrícolas. In: CORTEZ, L. A. B.; MAGALHÃES, P. S. G. (Ed.) **Introdução a Engenharia Agrícola.** Campinas: Unicamp, 1992. Cap. 3, p. 245-265.
- BRANDÃO, M.; LACA-BUENDÍA, J. P.; MACEDO, J. F. **Árvores nativas e exóticas do Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: EPAMIG, 2002. 528 p.
- BUCIC-KOJIC, A.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M.; VELIC, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 236-242, 2007.
- FERREIRA, F. R.; BIANCO, S.; DURIGAN, J. F.; BELINGIERE, P. A. Caracterização física e química de frutos maduros de pequi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 9., 1987, Campinas. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, 1988. p. 643 – 646.
- GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental.** 13.ed. São Paulo: Nobel, 1990. 468p.

LIMA, A. de; MANCINI FILHO, J. Composição em ácidos graxos de óleo de pequi comercializado na cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, p. 58, 2004. Supl.1. Resumo ALN 64.

LUQUE-RODRÍGUEZ, J. M.; CASTRO, M. D. L. de; PÉREZ-JUAN, P. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. **Talanta**, v. 68, p. 126-130, 2005.

MARQUES, M. C. S. **Estudo fitoquímico e biológico dos extratos de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MONTANO, G. H.; LUH, B. S.; SMITH, L. M. Extracting and refining avocado oil. **Food Technology**, v. 16, n. 2, p. 96-101, Feb. 1962.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2nded. New York: CRC/LLC, 2004.

OLIVEIRA, M. F. de; VIEIRA, O. V. **Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa**. Londrina: EMBRAPA-CNPSO, 2004. 27 p. 2004 (Embrapa Soja. Documentos, 237).

PAN, X.; NIU, G.; LIU, H. Microwave-assisted of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, p. 129-133, 2003.

PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo: Nobel, 1973. 284 p.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7nded. New York: McGraw-Hill International, 1997. (Chemical Engineering Series).

PINELO, M.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 57-63, 2006.

POZO, O.V.C. **O pequi (*Caryocar brasiliense*): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**. 1997. 100p. Dissertação (Mestrado em Administração Rural) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

RAMOS, M. I. L. **Desidratação do piqui (*Caryocar brasiliense*, Camb.):** avaliação do processo através dos teores de carotenóides totais. 1987. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMOS FILHO, M. M. **Emprego de frutos desidratados de piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.) na obtenção de molho.** 1987. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

RIBEIRO, A. E. O espaço, o homem e o seu destino no norte de Minas. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. Departamento de Administração e Economia. **Manejo sustentado do Cerrado para uso múltiplo:** sub-projeto agroecologia e desenvolvimento. Lavras, 1996. p. 11-18.

SALES, F. J. M. O óleo no fruto de piquizeiro, *Caryocar coriaceum*, Wittm. **Turrialba**, San Jose, v. 23, n. 1, p. 108-109, 1973.

SCHWARTZBERG, H. G. Leaching- organic materials. In: ROSSEAU, R. **Handbook of separation process technology.** New York: J. Wiley, 1987. 1010 p.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletâneas ITAL**, Campinas, v. 21, n. 1, p.73-89, jan./jun. 1991.

SILVA, R. A. da. **Desenvolvimento de emulsões cosméticas utilizando o óleo de piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.).** 1994. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p.17-23, abr. 2004.

VILELA, G. F. **Variações em populações naturais de *Caryocar brasiliense* Camb. (*Caryocaraceae*):** fenológicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos. 1998. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES MÉTODOS DE SECAGEM NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI

1 RESUMO

AQUINO, Ludmila Pereira. Influência dos diferentes métodos de secagem na extração do óleo de pequi. In:_____. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*):** influência das variáveis operacionais. 2007. Cap. 3, p.48-68. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) tem se destacado por ser um fruto oleaginoso e rico em carotenóides. Na extração do óleo por solvente, a secagem é um processo muito utilizado, entretanto, podem ocorrer a degradação de compostos nutricionais, tais como caroteno, e a rancificação do óleo. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a influência de diferentes métodos (ao sol, estufa a 40°C e a 60°C) e tempos de secagem (4 horas e até peso constante) no rendimento e na qualidade do óleo extraído por solvente. A extração do óleo foi realizada no extrator soxhlet, empregando hexano como solvente. Verificou-se que, quando a polpa de pequi foi seca até peso constante, houve maior rendimento de óleo. As análises físico-químicas do óleo revelaram que os teores de carotenóides foram maiores quando a polpa foi desidratada a temperaturas mais baixas (40°C) e também apresentou menores taxas de oxidação (representado pelo índice de peróxido), independente do tempo utilizado. De forma geral, os resultados deste experimento indicaram que a secagem em estufa a 40°C, por 19 horas, resultou em maior rendimento do óleo e menor degradação térmica.

*Comitê orientador: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Orientador), Soraia Vilela Borges (Co-orientador) – UFLA

2 ABSTRACT

AQUINO, Ludmila Pereira. Influence of the different drying methods in the extraction of pequi oil. In: _____. **Extraction of pequi pulp oil (*Caryocar brasiliense*):** influence of the operational variables. 2007. Cap. 3, p.48-68. Dissertation (Master in Food Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG*.

Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) stands out as an oleaginous fruit rich in carotenoids. Drying is a process widely used in the solvent extraction process of the oil, but degradation of nutritional compounds such as the carotenoids may occur and the oil may become rancid. The objective of this study was to evaluate the influence of different drying methods (sun, incubators at 40°C and at 60°C) and times (4h and up to constant weight) on the yield and quality of the oil extracted by solvent. The oil was extracted in a soxhlet apparatus using hexane as the solvent. An increased oil yield was obtained when the *pequi* pulp was dried to constant weight. The physical-chemical analyses of the oil showed that the carotenoid contents were higher when the pulp was dehydrated at lower temperatures (40°C), also showing lower rates of oxidation (represented by the peroxide index), independent of the time used. In general the results of these experiments indicated that drying in an incubator at 40°C for 19h resulted in higher oil yields with less heat degradation.

*Guidance Comitee: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Adviser), Soraia Vilela Borges (Co-adviser) – UFLA

3 INTRODUÇÃO

O pequi é um fruto sazonal com safra entre os meses de novembro até fevereiro, dependendo da região (Lorenzi, 2000). Por ser fonte de renda da população do cerrado, pesquisadores têm desenvolvido projetos voltados para o processamento da polpa de pequi e a fabricação de conservas, além do congelamento tradicional da polpa (Lima, 2006), com o objetivo de diminuir a deterioração e a descaracterização do sabor da polpa.

O pequi é rico em carotenóides (Azevedo-Meleiro & Rodriguez-Amaya, 2004; Lima, 2006; Oliveira et al., 2006; Silva, 1993), os quais possuem importantes funções biológicas no ser humano, atuando na prevenção de alguns tipos de câncer, na inibição das mucosas contra úlceras gástricas, na capacidade de prevenir a fotossensibilização em certas doenças de pele, no aumento da resposta imunológica a determinados tipos de infecção e nas propriedades antienvhecimento (Colditz et al., 1985; Rodriguez-Amaya, 1985; Olson, 1989), além de atuar como pigmentos naturais, tais como a vitamina A (Ramos, 1991; Rodriguez-Amaya, 1993a) e protetores de óleos e gorduras, por serem considerados sequestradores de oxigênio, oxidando-se preferencialmente (Rodriguez-Amaya, 1993b).

Cuidados especiais com relação aos métodos de processamento e armazenamento de alimentos devem ser levados em conta, devido à grande instabilidade dos carotenóides. Por causa de seu alto grau de insaturação, eles são susceptíveis à isomerização e à oxidação (O' Brien, 2004; Ramos, 1991; Rodriguez-Amaya, 1993b). A exposição dos carotenóides ao calor, ao oxigênio, à luz, à acidez e à baixa atividade de água pode levar a mudanças estruturais, reduzindo assim sua atividade (Rodriguez-Amaya, 1993b).

A secagem é considerada um processamento prejudicial aos carotenóides, pois a quantidade de água é crítica na sua estabilidade. Por outro lado, pequena quantidade de água em um alimento desidratado age como barreira para o oxigênio, aumentando sua estabilidade e, conseqüentemente, sua vida de prateleira (Fennema, 2006).

A secagem é muito utilizada em processos industriais, substituindo processamentos como a esterilização pelo calor, a refrigeração ou o congelamento. Na extração de óleo, a secagem de grãos e frutos também é uma prática usual que facilita o processo, no que diz respeito ao contato entre o solvente e o soluto (óleo) a ser extraído, resultando em maiores rendimentos (Tango et al., 2004).

Nesse processo, a temperatura é um dos fatores mais importantes, podendo afetar as propriedades físico-químicas do óleo, levar à rancificação de gorduras e alterar pigmentos, tais como os carotenóides, quando submetidos a altas temperaturas (Biagi et al., 1992; Nogueira, 1992). Dessa forma, a seleção das condições de operação (tipo de secagem e tempo) que minimizam essas alterações é importante para a obtenção de produtos de qualidade.

Alguns métodos analíticos são utilizados para analisar a qualidade do óleo extraído e caracterizá-lo, do ponto de vista funcional e de conservação. Dentre esses métodos, destacam-se a acidez e o índice de peróxido. O índice de refração revela a presença de insaturação dos ácidos graxos, podendo ser alterado com o processo de secagem e de extração, por envolver elevação de temperatura. Outra análise importante é a avaliação da perda de carotenóides, que, por ser muito instável, indica quão prejudicial foi o processamento (Rossell & Pritchard, 1991).

No capítulo anterior, definiu-se a secagem da matéria-prima como favorável à extração do óleo da polpa de pequi empregando-se solvente. Neste capítulo, o objetivo foi o de avaliar o efeito do método e o tempo de secagem

sobre o teor de óleo extraído e sua qualidade físico-química (índice de acidez, de peróxido e de refração), além do teor de carotenóides totais presentes no óleo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este experimento foi conduzido no Laboratório de Microestrutura e Engenharia de Alimentos e no Laboratório de Produtos Vegetais do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. As análises físico-químicas, tais como acidez e índice de peróxido, além do teor de carotenóides do óleo, foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Embrapa Agroindústria de Alimentos, no Rio de Janeiro.

4.1 Preparo das amostras

Os frutos de pequi, congelados em lascas, foram descongelados e submetidos aos diferentes tratamentos de secagem.

4.2 Caracterização da matéria-prima

O teor de umidade da polpa de pequi congelada em lascas foi realizado de acordo com o método do *American Oil Chemists' Society*, AOCS Bc 2-49 (AOCS, 1990).

4.3 Planejamento experimental

A polpa de pequi em lascas foi submetida a seis tratamentos de secagem aleatorizados com seis repetições para cada tratamento, sendo:

- .T1- secagem ao sol por 4 horas;
- . T2- secagem ao sol por 12 horas;
- . T3- secagem em estufa, a 40°C, por 4 horas;
- . T4- secagem em estufa, a 40°C, por 19 horas;
- . T5- secagem em estufa, a 60°C, por 4 horas;
- . T6- secagem em estufa, a 60°C, por 16 horas.

Nos tempos adotados nos tratamentos T2, T4 e T6, obteve-se peso constante do pequi no processo de secagem.

A polpa de pequi foi colocada em bandejas de aço inox e secas em estufa de convecção natural da marca Fanem. A temperatura média e a umidade relativa do ar no dia do experimento foram de 28°C e 55%, respectivamente.

Após a secagem, o material foi triturado em multiprocessador Britânia, por 1 minuto, sendo a polpa submetida às análises do teor de umidade e à extração do óleo da polpa de pequi, empregando-se hexano como solvente.

4.4 Extração do óleo

Na extração do óleo utilizou-se a metodologia de Soxhlet descrita pela AOCS Bc 3-49 (AOCS, 1993), com emprego de hexano como solvente (reagente PA da Proquímios), no período de 4 horas de extração. O rendimento de óleo foi expresso em porcentagem (g de óleo/100g de amostra).

4.5 Análises físico-químicas do óleo

No óleo extraído foram realizadas análises de acidez segundo metodologia do AOCS Ca 5a 40 (1997), índice de peróxido (IP) segundo AOCS Cd 8 53 (1997) e índice de refração (IR), realizado em refratômetro de Abbé, de acordo com o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993).

4.6 Análise do teor de carotenóides do óleo

A análise do teor de carotenóides totais foi realizada por meio da leitura das amostras, no espectro visível a 452 nm, utilizando hexano, grau espectrofotométrico, como solvente e feito os cálculos de carotenóides totais com valor de extinção de 2500, sugerido por Davies (1976).

4.7 Análise estatística

Para estudar as médias dos tratamentos considerando as variáveis respostas - umidade final da polpa, rendimento do óleo, parâmetros físico-químicos do óleo (acidez, IP, IR) e teor de carotenóides totais - foram realizadas análises de variância (a 5% de significância). Para estas variáveis, foi utilizado teste de Tukey para identificar quais tratamentos diferiram significativamente entre si (Gomes, 1990).

As análises estatísticas foram realizadas com o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de umidade da polpa de pequi congelada em lascas foi de 53,58%. Esse resultado diferiu do valor encontrado no Capítulo II, de 51,71%. Como discutido anteriormente, essa variação depende de vários fatores e, como os pequis eram provenientes da mesma região, e colhidos em um único dia, a variação pode estar relacionada ao desenvolvimento do fruto individualmente. Essa mesma variabilidade com os fatores climáticos e espécie foi relatada por Vilela (1998) e Oliveira et al. (2006), na análise da composição centesimal (umidade, lipídios, proteínas e glicídios) da polpa de pequi.

Os valores médios de umidade final da polpa (% em base seca) e teor de óleo extraído (% em base seca), para os seis tratamentos, encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1. Teor de umidade final (% bs) e teor de óleo (% bs) da polpa de pequi, para os diferentes tratamentos de secagem.

Tratamento	Teor de umidade final (% bs)	Teor de óleo (% bs)
T1	10,37b	42,5c,d
T2	2,93d	59,0a
T3	20,53a	46,0c
T4	0,96d	52,2b
T5	7,41c	39,1d
T6	1,36d	59,4a

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são iguais entre si, pelo teste de Tukey (5% de significância).

A análise de variância dos dados experimentais detectou diferença significativa entre os tratamentos para a umidade final ($p < 0,05$) e o teor de óleo extraído na polpa seca ($p < 0,05$).

Nas diferentes condições e métodos de secagem, verificou-se que, quanto maior o tempo de secagem, mais umidade é removida da polpa de pequi (Tabela 1). Para os diferentes métodos de secagem, observou-se que a umidade final da polpa seca ao sol por 4 horas foi menor do que quando seca a 40°C pelo mesmo tempo, mesmo sendo a temperatura de 40°C maior que a temperatura provocada do sol. Esse fato pode estar relacionado a outras variáveis envolvidas na secagem, como a umidade do ar.

Na secagem em estufa, fixando-se o tempo de 4 horas (T3 e T5), pode-se inferir que o aumento da temperatura provocou redução do teor de umidade. Ramos (1987) chegou a esses resultados quando estudou a desidratação do pequi nas temperaturas de 70°C, 80°C e 95°C, até uma percentagem de umidade residual de 1,14%, 1,19% e 0,75%, respectivamente, para um tempo total de 160 minutos. Na secagem do fruto da palma, Guarte et al. (1996) estudaram a influência desse processo na qualidade do fruto e do óleo, utilizando várias temperaturas (40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C e 100°C) e também verificaram que a umidade da polpa e o tempo de secagem reduziram com o aumento da temperatura.

Para o teor de umidade nos diferentes métodos de secagem, não houve diferença significativa entre os tratamentos, quando as amostras foram submetidas à secagem até peso constante. Este resultado é observado mesmo empregando-se diferentes temperaturas e umidades relativas do ar nesses tratamentos.

Na análise do teor de óleo (expresso em base seca), verificou-se diferença significativa entre os tratamentos. Os maiores valores de teor de óleo

foram obtidos na secagem a 60°C e ao sol até peso constante (59,4% e 59,0%, respectivamente).

Ghaly & Sutherland (1983) e Ghaly & Sutherland (1984), ao estudarem a influência da secagem da soja em diferentes temperaturas (40°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C e 80°C) e das sementes de girassol, açafroa e canola (55°C, 60°C e 65°C), por 4 horas à temperatura ambiente, observaram que não houve diferença significativa sobre o rendimento do óleo extraído com éter de petróleo.

Pode-se observar, pela Tabela 1, que o rendimento do processo de extração do óleo do pequi estava diretamente relacionado com o tempo de secagem, de modo que o rendimento de óleo foi aumentado de acordo com o tempo de secagem da polpa. Isso mostra que a presença da água afeta negativamente o rendimento da extração de óleo, como observado por Tango et al. (2004), na extração do óleo de abacate com hexano. Silva & Turatti (1991), ao estudarem a extração do óleo de soja com etanol, também verificaram que a água influencia na solubilidade do óleo no solvente, diminuindo o rendimento deste durante o processo de extração.

As análises físico-químicas, tais como acidez, índice de peróxido e índice de refração, além do teor de carotenóides totais do óleo de pequi extraído da polpa seca para os seis tratamentos, estão representadas na Tabela 2.

Os tratamentos não exerceram efeitos significativos sobre o índice de refração ($p > 0,05$). Entretanto, a acidez, o índice de peróxido e o teor de carotenóides foram afetados pelas condições de secagem.

TABELA 2. Valores médios dos parâmetros físico-químicos do óleo da polpa de pequi, para os diferentes tratamentos de secagem.

Tratamento	Acidez (% de ácido oléico)	IP (meq O ₂ /kg de amostra)	IR (Nd40)	Teor de carotenóides (µg/g)
T1	0,69c	47,17a	1,4598a	8,54c
T2	0,65c	45,45a	1,4603a	14,50c
T3	1,03a	4,47c	1,4630a	213,75a
T4	1,09a	1,24c	1,4630a	246,70a
T5	0,70c	8,09c	1,4595a	111,99b
T6	0,82b	22,19b	1,4590a	10,45c

*Médias seguidas da mesma letra minúscula, na coluna, são iguais entre si, pelo teste de Tukey (5% de significância).

O estado de conservação do óleo, indicado pela acidez, revelou que a temperatura de secagem interferiu mais na acidez do que o tempo de secagem, em virtude da não significância observada entre os diferentes tempos de secagem ao sol e a 40°C. Para esses tratamentos o resultado pode estar relacionado com a grande quantidade de água presente na polpa de pequi (Tabela 1) e isso pode ter provocado hidrólise e o conseqüente aumento na acidez, semelhante à polpa submetida à secagem até peso constante. Já na temperatura de 60°C houve efeito significativo do tempo e a diferença da acidez para os dois tratamentos pode estar relacionada tanto à exposição do pequi a altas temperaturas e tempo quanto pela baixa atividade de água do pequi seco até peso constante (Rodriguez-Amaya, 1993b).

Outro fato observado foi que a secagem a 40°C resultou em um óleo com maior acidez do que a 60°C e ao sol, resultado não esperado, pois, com o aumento da temperatura, o teor de ácidos graxos livres tende a aumentar, como foi observado no trabalho de Adeeko & Ajibola (1990) para o óleo de amendoim extraído por prensagem ao secar a amostra a 70°C, 90°C, 115°C, 135°C e 160°C por 15, 25, 35 e 45 minutos.

Segundo Ajiwe et al. (1995), para aumentar a vida de prateleira do óleo seria necessário um processo de refino, muito utilizado nas indústrias.

Outros resultados na literatura mostraram que a temperatura não teve efeito sobre a acidez. Guarte et al. (1996), na secagem do fruto da palma utilizando várias temperaturas (40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C e 100°C), não verificaram diferença significativa para o teor de óleo e acidez, concordando com os resultados obtidos por Ghaly & Sutherland (1983) e Ghaly & Sutherland (1984), ao analisarem a influência da secagem em diferentes temperaturas (40°C-80°C), por 4 horas, da soja e para as sementes de girassol, de açafoa e de canola.

O índice de peróxido revelou o estado de oxidação do óleo. Este fato foi perceptível ao analisar os resultados encontrados na Tabela 2, de tal forma que os menores valores para este índice foram obtidos na temperatura de 40°C, indiferente do tempo utilizado, e a 60°C por 4 horas. No caso de secagem a 60°C, o tempo influenciou na qualidade do óleo. Já para a secagem ao sol, pode-se dizer que os altos valores encontrados estão relacionados com a exposição aos raios ultravioleta, aumentando a oxidação do óleo.

Convém salientar que valores acima de 20 meq O₂/kg não podem ser utilizados para o consumo humano (ANVISA, 2005) e, neste caso, o óleo bruto obtido por meio da secagem da polpa de pequi a 60°C, por 16 horas e ao sol pode ser considerado de má qualidade.

Adeeko & Ajibola (1990) observaram que o índice de peróxido do óleo de amendoim aumentou com a temperatura e o tempo de secagem, para as condições utilizadas: 70°C, 90°C, 115°C, 135°C e 160°C, por 15, 25, 35 e 45 minutos.

Ghaly & Sutherland (1983), no estudo da secagem da soja, verificaram que o índice de peróxido do óleo bruto aumentou a temperaturas acima de 50°C. Contudo, na secagem a 55°C, 60°C e 65°C. Para as sementes de girassol, açafoa

e canola, os mesmos autores (Ghaly & Sutherland, 1984) não observaram diferença significativa deste índice (80 meq O₂/kg para sementes de girassol, 40 meq O₂/kg para açafrão e 70 meq O₂/kg para a semente de canola).

Os resultados do índice de refração revelaram que não houve diferença significativa para os diferentes tratamentos, podendo-se concluir que a variação da temperatura e do tempo de secagem, nas condições deste experimento não interferiu no índice de refração do óleo extraído após a secagem.

Este resultado já era esperado, pois esse índice identifica apenas grandes alterações durante o processamento. Resultados similares foram obtidos no experimento realizado por Elleuch et al. (2006), ao analisarem as características físico-químicas (índice de refração, índice de iodo e composição de ácidos graxos) da fração do óleo da semente de sesamo.

Com relação ao teor de carotenóides nos frutos de pequi, Lima (2006) e Silva et al. (1993) referiram-se à quantidade significativa deste composto. Os valores obtidos neste experimento indicaram que ocorreram perdas de carotenóides entre os diferentes tratamentos feitos para a polpa de pequi.

O tratamento de secagem a 40°C, independente do tempo de secagem, resultou nos maiores teores de carotenóides do óleo de pequi, como visto na Tabela 2. Esses valores estão próximos ao encontrado por Ramos et al. (2001) para a polpa de pequi crua (231,09 µg/g). Assim, observou-se que o tempo de secagem não influenciou no teor de carotenóides a baixas temperaturas, mas, na temperatura de 60°C, o efeito do tempo foi verificado, ou seja, quanto maior o tempo, maior a perda de carotenóides.

Na secagem ao sol, foram obtidos valores menores de carotenóides, independente do tempo de secagem. Isso é devido ao possível efeito dos raios ultravioleta e à presença do oxigênio na degradação dos carotenóides.

Com relação à secagem em estufa na faixa de temperatura estudada, o aumento da temperatura, principalmente quando a secagem ocorreu até peso

constante, indicou diminuição do teor de carotenóides. De forma semelhante, Ramos (1987) verificou maior perda de carotenóides totais no pequi com o aumento da temperatura de secagem. Mariano et al. (2006) observaram perdas de beta-caroteno (30,83%, 32,00% e 43,90%) em pequi, com o aumento da temperatura, ao desidratá-lo nas temperaturas de 60°C, 70°C e 105°C, respectivamente. Ao estudarem o teor de carotenóides pró-vitamínicos A do fruto do bacuri em natura e seco em estufa a 60°C por dois dias, Hiane et al. (2003) verificaram diminuição de 31%.

Segundo Ramos (1987), a perda de carotenóides é mais afetada na presença de oxigênio do que na temperatura de secagem. Esse fato foi confirmado nos resultados deste experimento, que revelaram menores teores de carotenóides ao pequi seco ao sol, onde está exposto a maiores quantidades de oxigênio.

6 CONCLUSÃO

De acordo com as condições operacionais empregadas neste experimento, concluiu-se que a secagem da polpa de pequi em estufa a 40°C foi o melhor método de preservação das características do fruto, devido à maior retenção de carotenóides durante o pré-tratamento da polpa de pequi e menor índice de peróxido do óleo extraído com hexano. Além disso, como o maior rendimento de óleo se deu com o maior tempo de secagem, definiu-se que o tempo de 19 horas para a secagem da polpa de pequi é o mais viável.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEEKO, K. A.; AJIBOLA, O. O. Processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil. **Journal Agricultural Engng. Res.**, v. 45, p. 31-43, 1990.

AJIWE, V. I. E.; OKEKE, C. A.; AGBO, H. U. Extraction and utilization of Afzelia Africana Seed Oil. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 89-90, 1995.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. 4nded. Champaign, 1990. v. 2.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. 4nded. Champaign, 1993. v. 3.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. Champaign, 1997.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 270 de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 23 set 2005.

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**, v. 17, p. 385-396. 2004.

BIAGI, J. D.; VALENTINI, S. R. de T.; QUEIROZ, D. M. de. Secagem de Produtos Agrícolas. In: CORTEZ, L. A. B.; MAGALHÃES, P. S. G. (Ed.) **Introdução a Engenharia Agrícola**. Campinas: Unicamp, 1992. Cap. 3, p. 245-265.

COLDITZ, G. A.; BRANCH, L. G.; LIPNICK, R. J.; WILLET, W. C.; ROSNER, B.; POSNER, B. M.; HENNEKENS, C. H. Increased green and yellow vegetable intake and lowered cancer death in an elderly population. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 41, n. 32, 1985.

DAVIES, B. H. Carotenoids. In: GOODWIN, T. W. (Ed.). **Chemistry and biochemistry of plant pigments**. London: Academic, 1976. v. 2. p. 38–165.

ELLEUCH, M.; BESBES, S.; ROISEUX, O.; BLECKER, C; ATTIA, H. Quality characteristics of sesame seeds and by-products. **Food Chemistry**, v. 31, n. 22, p. 115-124, 2006.

FENNEMA, O. R. **Fennema's food chemistry (Food Science and Technology)**. 4nded. New York: M. Dekker, 2006. 1208 p.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar, 2000.

GHALY, T. F.; SUTHERLAND, J. W. Quality aspects of heated-air drying of soybeans. **Journal of Stored Products Research**, v. 19, n. 1, p. 31-41, 1983.

GHALY, T. F.; SUTHERLAND, J. W. Heat damage to grain and seedes. **Journal Agric. Eng. Res.**, v. 30, p. 337-345, 1984.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 13.ed. São Paulo: Nobel, 1990. 468p.

GUARTE, R. C.; MUHLBAUER, W.; KELLERT, M. Drying characteristics of copra and quality of copra and coconut oil. **Postharvest Biology And Technology**, v. 9, p. 361-372, 1996.

HIANE, P. A.; BOGO, D.; RAMOS, M. I. L.; RAMOS FILHO, M. M. Carotenóides pró-vitâmico A e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, maio/ago. 2003.

LIMA, A. Ouro do cerrado. **Revista Minas faz Ciência**: FAPEMIG, Belo Horizonte, n. 27, p. 38-41, set./nov. 2006.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 2000. v. 1, 78 p.

MARIANO, R. G. de B.; GONÇALVES, A. M.; ESTEVES, A. C.; KLING, S. H. Comparação da perda percentual de beta-caroteno no pequi (*Caryocar brasiliense*) desidratado a 60°C, 70°C e 105°C. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 20., 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SBCTA, 2006. p. 362.

NOGUEIRA, R. I. Secagem e desidratação de frutas e hortaliças. In: _____. **Curso de processamento de frutas e hortaliças**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1992. Cap. 5, p. 117-130.
O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2nded. New York: Crc LLC, 2004.

OLIVEIRA, M. N. S. de; GUSMÃO, E.; LOPES, P. S. N.; SIMÕES, M. O. M.; RIBEIRO, L. M.; DIAS, B. A. S. Estágio 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, dez. 2006.

OLSON, J. A. Provitamin A function of carotenoids: the conversion of β -carotene into vitamin A. **Journal of Nutrition**, v. 119, p. 105-108, 1989.

RAMOS, D. M. R. **Avaliação das perdas de carotenóides e valor de vitamina A durante a desidratação e a liofilização industrial de cenoura e espinafre**. 1991. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAMOS, M. I. L.; UMAKI, M. C. S.; HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M. Efeito do cozimento convencional sobre os carotenóides pró-vitamínicos "A" da polpa do piqui (*Caryocar brasiliense* Camb). **Boletim Ceppa**, Curitiba, v. 19, n. 1, p.23-32, jan./jun. 2001.

RAMOS, M. I. L. **Desidratação do piqui (*Caryocar brasiliense*, Camb.) – avaliação do processo através dos teores de carotenóides totais**. 1987. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacéuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. Nature and distribution of carotenoids in foods. In: CHARALAMBOUS, F. (Ed.). **Shelf life studies of foods and beverages – chemical, biological, physical and nutritional aspects**. Amsterdam: Elsevier Science, 1993a. p. 547-589.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. Stability of carotenoids during the storage of foods. In: CHARALAMBOUS, F. (Ed.). **Shelf life studies of foods and beverages** – chemical, biological, physical and nutritional aspects. Amsterdam: Elsevier Science, 1993b. p. 591-624.

RODRIGUES-AMAYA, D. B. Os carotenóides como precursors de vitamina A. **Boletim da Sociedade Brasileira Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 19, n. 4, p. 227-242, 1985.

ROSSELL, J. B; PRITCHARD, J. L. R. **Analysis of oilseeds, fats and fatty foods**. New York: Elsevier, 1991.

SILVA, E. C. da; SOARES, I. C.; HELOU, J. H. Formulações emulsivas contendo óleo de “piqui” (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Cosmetics And Toiletries**, São Paulo, v. 5, n. 6, p. 31, nov./dez. 1993.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 73-89, jan./jun. 1991.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p.17-23, abr. 2004.

VILELA, G. F. **Variações em populações naturais de *Caryocar brasiliense* Camb. (*Caryocaraceae*):** fenológicas, genéticas e de valores nutricionais de frutos. 1998. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI POR VÁRIOS SOLVENTES E SUAS MISTURAS

1 RESUMO

AQUINO, Ludmila Pereira. Estudo da extração do óleo de pequi por vários solventes e suas misturas. In: _____. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*):** influência das variáveis operacionais. 2007. Cap. 4, p.69-95. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

A ampliação do emprego do óleo de pequi em diversos produtos está relacionada com o estudo de processos alternativos de extração em relação ao processo artesanal utilizado atualmente. Dessa forma, estudou-se o processo de extração da polpa de pequi empregando diferentes solventes (hexano, acetona e álcool etílico) e suas misturas. Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com seis repetições, sendo os tratamentos gerados pela regra da mistura empregando-se um planejamento simplex centróide para os três solventes. A extração foi realizada na temperatura de 50°C, sob agitação (22Hz) e tempo de 16 horas. A razão sólido-líquido utilizada foi de 1:10 (p/p). As variáveis respostas foram rendimento da extração, análises físico-químicas, composição em ácidos graxos e teor de carotenóides do extrato. Para o rendimento, os maiores valores foram para a extração com acetona e hexano, principalmente suas misturas com álcool. Os índices de iodo, saponificação e refração não diferiram significativamente entre os tratamentos. A acidez apresentou o maior valor para o extrato obtido com álcool etílico. Os maiores teores de carotenóides no extrato foram obtidos com o emprego de acetona e álcool etílico como solventes puros. O perfil de ácidos graxos na fração oleosa dos extratos não variou com os diferentes tipos de solventes e suas misturas.

*Comitê orientador: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Orientador), Soraia Vilela Borges (Co-orientador) – UFLA

2 ABSTRACT

AQUINO, Ludmila Pereira. Study of pequi oil extraction by several solvents and their mixtures. In: _____. **Extraction of pequi pulp oil (*Caryocar brasiliense*):** influence of the operational variables. 2007. Cap. 4, p.69-95. Dissertation (Master in Food Science)-Federal Univeristy of Lavras, Lavras, MG.*

The widening of the use of pequi oil in several products is related to the study of alternative processes of extraction in relation to handmade process utilized at present. In that way, the process of extraction of pulp pequi employing different solvents (hexane, acetone and ethylic alcohol) and their mixtures was investigated. The experimental completely randomized design with six replicates was utilized, the treatments being generated by the mixture rule, by employing a simplex centroid design for the three solvents. Extraction was performed at the temperature of 50°C, under stirring (22Hz) and time of 16 hours. The solid: liquid ratio utilized was of 1:10 (p/p). The variables responses were extraction yield, physicochemical analyses, composition in fatty acids and carotenoid content of the extract. Regards yield, the highest values were for the extraction with acetone and hexane, mainly their mixtures with alcohol. The indices of iodine, saponification and refraction did not differ significantly among the treatments. Acidity presented the highest value to the extract obtained with ethylic acid. The highest contents of carotenoids in the extract were obtained with the use of acetone and ethylic alcohol as pure solvents. The profile of fatty acid in the oil fraction of the extracts did not range with the different sorts of solvents and their mixtures.

*Guidance Comitee: Fabiana Queiroz Ferrua – UFLA (Adviser), Soraia Vilela Borges (Co-adviser) – UFLA

3 INTRODUÇÃO

O óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), apesar de ser pouco explorado industrialmente, possui inúmeras aplicações, como nos setores alimentício (como tempero e para curtir pimenta), farmacêutico (contra gripes, bronquites e até no controle de tumores, problemas oftalmológicos relacionados à deficiência de vitamina A e em casos de reumatismo) e de cosmético (fabricação de cremes para a pele e sabonetes) (Araújo, 1994; Marques, 2001; Silva, 1994; Ribeiro, 1996; Pozo, 1997; Almeida et al., 1998; Brandão et al., 2002).

Uma das técnicas largamente empregadas para a extração de óleo (extração sólido-líquido ou lixiviação) utiliza solventes orgânicos, permitidos pelo Committee on Food Chemicals Codex (1996), tais como a acetona, o etanol e o hexano, sendo necessário sua eliminação na etapa final.

A água pode ser utilizada na extração do óleo de pequi, como é feito no processo artesanal (Pozo, 1997). Entretanto, o rendimento é baixo, conforme resultados obtidos na extração do óleo de soja, além do alto potencial de contaminação microbiológica (Wilcox, 1987; Lawhon et al., 1981; Johnson & Lusas, 1983).

O hexano é o solvente mais utilizado nos processos de extração sólido-líquido, principalmente na indústria de óleo vegetal. Porém, outros solventes, principalmente solventes polares, têm sido estudados com o objetivo de substituir o hexano, por ser derivado do petróleo e apresentar possível efeito cancerígeno (Johnson & Lusas, 1983). Pesquisas sobre o efeito da extração de diferentes solventes e suas misturas sobre o rendimento e a qualidade do óleo têm sido realizadas por diversos autores (Abu-Arabi et al., 2000; Dunford & Zhang, 2003 e Kim & Yoon, 1990).

Com relação à polaridade do solvente, dois grupos de solventes foram examinados por Dunford & Zhang (2003), para avaliar o efeito sobre a eficiência da extração do óleo de germe de trigo. O primeiro grupo era composto por solventes orgânicos polares (etanol, isopropanol, e acetona) e o segundo, por solventes apolares (n-hexano, hexano de alta pureza e isohexano). Os extratos obtidos do primeiro grupo são de interesse devido às suas propriedades antioxidantes. Os resultados mostraram que foram extraídos maiores quantidades quando comparados aos do segundo grupo. Abu-Arabi et al. (2000) verificaram que a quantidade de óleo extraído depende do tipo de solvente (polar ou apolar) utilizado no processo.

O objetivo da realização deste trabalho foi avaliar o extrato de pequi na extração utilizando diferentes tipos de solventes (hexano, acetona e álcool etílico) e suas misturas sobre o rendimento de óleo, as análises físico-químicas (índices de iodo, de saponificação, a acidez e índice de refração), a composição em ácidos graxos e o teor de carotenóides totais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Microestrutura e Engenharia de Alimentos, no Departamento de Ciência dos Alimentos, da Universidade Federal de Lavras. As análises físico-químicas, tais como índice de iodo, índice de saponificação e acidez, além do teor de carotenóides do óleo e da composição em ácidos graxos, foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Embrapa Agroindústria de Alimentos, no Rio de Janeiro.

4.1 Preparo das amostras

A polpa de pequi congelada foi seca em estufa da marca Fanem, a 40°C, por 19 horas (conforme resultado do capítulo III). Em seguida, foi triturada em multiprocessador Britânia, por 1 minuto, tendo sido determinada a granulometria em peneiras (marca Granutest) de Tyler 9 (2,00 mm), 20 (0,85 mm) e 60 (0,25 mm), por 10 minutos. Foram utilizadas amostras com granulometria de Tyler entre 9 e 20.

4.2 Delineamento experimental

Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com seis repetições. Os tratamentos foram gerados pela regra da mistura empregando-se um planejamento simplex centróide para três componentes (Barros Neto et al., 2003). Os tratamentos estão especificados na Tabela 1.

TABELA 1. Planejamento estatístico das misturas com os níveis das variáveis empregadas no planejamento simplex centróide.

Ensaio	Proporção		
	X ₁	X ₂	X ₃
T1	1	0	0
T2	0	1	0
T3	0	0	1
T4	1/2	1/2	0
T5	1/2	0	1/2
T6	0	1/2	1/2
T7	1/3	1/3	1/3

X₁: fração mássica do hexano; X₂: fração mássica da acetona; X₃: fração mássica do álcool etílico

Os extratos obtidos dos diferentes tratamentos foram comparados com uma amostra padrão, obtida no mercado municipal de Belo Horizonte e submetida às análises físico-químicas (índice de iodo, índice de saponificação, acidez e índice de refração) e do teor de carotenóides totais e da composição em ácidos graxos. A extração do óleo da amostra controle foi feita utilizando água como solvente.

4.3 Extração do óleo

A extração foi realizada numa incubadora refrigeradora – shaker – da marca Marconi (MA830/A). Em um balão de 250 ml da Pyrex® (N:4100J24/40) com tampa esmerilhada e previamente tarado, foram colocados a amostra (pequi) e o solvente. As variáveis controladas durante o processo de extração foram temperatura (50°C), agitação (22Hz), tempo (16 horas) e razão sólido-líquido de 1:10 (p/p).

A temperatura usada para o processo de extração de óleo de pequi foi escolhida considerando o ponto de ebulição dos solventes (acetona, hexano e álcool etílico) utilizados nesta etapa. Embora elevadas temperaturas reduzam a viscosidade do óleo e aumentem a difusão, a pressão de vapor do hexano,

segundo O' Brien (2004), limita a operação da temperatura do extrator para, aproximadamente, 50°C a 55°C. De acordo com Perry & Green (1997), a menor temperatura de ebulição é da acetona: 56,5°C. Sendo assim, para todos os tratamentos, foi utilizada a temperatura de 50°C.

Após a extração a solução foi filtrada a vácuo (bomba de vácuo Primar, modelo 141, nº 284, Tipo 2 vc e deslocamento de ar de 37 L/min) e o extrato coletado em béquer de 250 ml da Pyrex®, previamente tarado, foi levado à estufa a 65°C, até que o solvente fosse evaporado. A massa de soluto (óleo) foi determinada pelo método gravimético e o rendimento foi calculado pela razão entre a quantidade de extrato obtido e a amostra colocada no extrator inicialmente.

4.4 Análises físico-químicas

Os extratos foram analisados quanto ao índice de iodo (II), segundo o método do *American Oil Chemists' Society*, AOCS Cd 1c-85 (1997), índice de saponificação (IS) segundo AOCS Cd 3a-94 (1997), acidez segundo metodologia do AOCS Ca 5a 40 (1997) e índice de refração (IR) realizado em refratômetro de Abbé, de acordo com o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993).

4.5 Análise da composição em ácidos graxos

Para a composição em ácidos graxos, os ésteres metílicos foram preparados de acordo com Hartman & Lago (1973) e analisados por cromatografia gasosa de alta resolução, em aparelho HP 5890, utilizando-se coluna capilar de sílica fundida de filme de cianopropilsiloxano (60m x 0,32mm x 0,25µm), com programação de temperatura de 150°C a 200°C e 1,3°C/min. A identificação foi realizada por comparação entre os tempos de retenção com os padrões da Nuchek Inc. (Elysian, IL.) e a quantificação foi realizada por normalização interna.

4.6 Teor de carotenóides

A análise do teor de carotenóides totais foi realizada por meio da leitura das amostras, no espectro visível a 452 nm, utilizando hexano, grau espectrofotométrico, como solvente. Os cálculos de carotenóides totais foram feitos com valor de extinção de 2.500, sugerido por Davies (1976).

4.7 Análise estatística

As variáveis respostas - rendimento de óleo, índice de iodo (II), índice de saponificação (IS), acidez, índice de refração (IR) e teor de carotenóides - de todos os experimentos, foram analisadas utilizando-se o programa Statistica (Statsoft. Inc, 1999) por análise da regra da mistura, empregando-se um planejamento simplex – centróide. A análise de variância foi aplicada para testar a adequação dos modelos. Foi observada a significância da regressão e da falta de ajuste com relação a 95% de confiança e pelo coeficiente de determinação R^2 , que estabelece que quanto mais próximo de 1, melhor terá sido o ajuste do modelo. Para determinar o efeito das variáveis independentes nas respostas avaliadas, foram construídos gráficos de curva de nível definido na região experimental delimitada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores dos coeficientes da equação quadrática, Q, (rendimento, índice de iodo, acidez, índice de refração e teor de carotenóides) e cúbica, C, (índice de saponificação) dos resultados experimentais para o planejamento simplex-centróide da regra da mistura ajustados ao modelo que obteve o melhor ajuste.

TABELA 2. Resultados dos modelos ajustados para as variáveis respostas rendimento, índice de iodo (II), acidez, índice de refração (IR), índice de saponificação (IS) e teor de carotenóides.

	Rendimento	II	IS	Acidez	IR	Teor de carotenóides
Modelo	Q	Q	C	Q	Q	Q
R ² (%)	69,41	62,27	46,59	67,19	29,23	66,42
Efeito	S	NS	NS	S	NS	S
β_1	60,17	49,19	197,49	1,54	1,4576	199,50
β_2	61,07	50,15	197,20	1,75	1,4586	300,50
β_3	39,78	51,34	197,22	4,00	1,4566	296,10
β_{12}	-29,98	0,39	1,03	4,00	-0,0034	50,20
β_{13}	47,28	-2,01	0,16	-0,77	-0,0014	50,50
β_{23}	53,74	-5,41	1,15	-3,17	-0,0034	-151,80
β_{123}	-	-	-21,78	-	-	-

Q: modelo quadrático; C: modelo cúbico

S: significativo; NS: não significativo

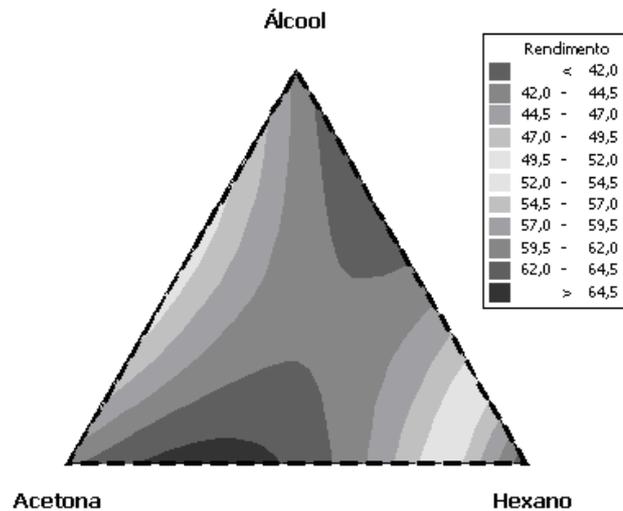
$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}, \beta_{123}$ são os coeficientes da equação

O modelo da equação é dado por:

$$y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3,$$

onde Y representa a variável resposta para cada tipo de tratamento, X_1 , a fração mássica do solvente hexano, X_2 , da acetona e X_3 do álcool etílico.

A análise estatística para o rendimento do extrato para os diferentes tratamentos está representada na Figura 1. O modelo que melhor se ajustou aos dados, com um coeficiente de regressão de 69,41%, foi o quadrático.



$$y = 60,17x_1 + 61,07x_2 + 39,78x_3 - 29,98x_1x_2 + 47,28x_1x_3 + 53,74x_2x_3, \quad (R_2=69,41\%)$$

y representa o rendimento e os termos x_1 (Hexano); x_2 (Acetona) e x_3 (Álcool).

FIGURA 1. Curva de nível para o rendimento do extrato de pequi (% bs), para os diferentes tratamentos.

Pela equação do modelo observou-se efeito sinérgico com maiores rendimentos para as proporções 1:1 de hexano-álcool etílico (61,80%) e acetona-álcool etílico (63,86%), sendo os resultados expressos em base seca.

Nos tratamentos T1 (hexano) e T2 (acetona), de acordo com a equação, também foram observados bons rendimentos, 60,17% e 61,07%, respectivamente. O resultado obtido por Segall (2004), 48,73%, na extração do óleo de pequi com hexano utilizando um liquidificador foi menor que o obtido neste experimento utilizando o mesmo solvente.

Abu-Arabi et al. (2000), ao estudarem a extração sólido-líquido do óleo de jojoba por diferentes solventes (hexano, benzeno, tolueno, éter de petróleo, clorofórmio e isopropanol), observaram que o processo de extração está relacionado com a semelhança da estrutura dos grupos funcionais do óleo e do solvente, em que se aplica o princípio “semelhante dissolve semelhante”. Dessa forma, pode-se explicar o maior rendimento de extrato utilizando acetona-álcool etílico e hexano-álcool etílico como solvente, pois eles apresentam diferentes polaridades e, assim, extraem-se componentes de diferentes polaridades. O extrato obtido com acetona e hexano também apresentou bons rendimentos. O menor rendimento do extrato foi obtido com o emprego do álcool etílico como solvente (39,78%), o que revela que o extrato oleoso do pequi é composto em sua maior parte por grupos funcionais apolares.

O rendimento do extrato do pequi com etanol poderia ser elevado operando a temperaturas próximas ao ponto de ebulição (78,4°C). Segundo O'Brien (2004) e Treybal (1981), a solubilidade de óleos em solvente aumenta com o aumento da temperatura e, para o etanol absoluto à temperatura de ebulição, os óleos vegetais são praticamente solúveis. Porém, na extração do óleo de amendoim com álcool etílico em ebulição, Baruffaldi et al. (1980) não obtiveram rendimento satisfatório comparável ao hexano. Este fato pode estar relacionado a outros fatores, pois a solubilidade, além de estar em função da temperatura, pode variar também com a composição da matéria-prima e a metodologia do estudo (Erick, 1980; Hron & Koltun, 1984).

Mesmo resultando em rendimentos mais baixos neste experimento, o extrato de álcool etílico apresentou valores superiores ao encontrado por alguns autores na extração do óleo de outros cultivares, mostrando que o pequi é um fruto com grande potencial de extração de óleo. D'Arce & Lima (1987), ao estudarem o emprego do álcool etílico na extração de óleo de sementes de girassol utilizando um extrator especial, encontraram valores de 1,038% e 1,658%, para duas espécies de girassol. Já para o hexano, os valores foram de 0,800% e 1,090%. Szpiz et al. (1987) encontraram valores que variaram de 2,4% a 28,1%, para óleos provenientes de diferentes tipos de cultivares de abacate, extraídos em aparelho Soxhlet com éter de petróleo.

As análises físico-químicas (II, IS, acidez e IR) dos extratos para os diferentes tratamentos foram realizadas através do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

O índice de iodo (II) é uma importante análise em óleos e gorduras porque mede a quantidade de insaturação presente no óleo. A análise deste índice mostrou que o modelo quadrático proposto ($y=49,19X_1+50,15X_2+51,34X_3+0,39X_1X_2-2,01X_1X_3-5,41X_2X_3$) apresentou um coeficiente de regressão de 62,27%. Este modelo foi aceitável devido à baixa variação entre as respostas. Com isso, pode-se afirmar que o II não foi afetado pelo uso de diferentes solventes (polar e apolar).

Esse resultado já era esperado, pois esta análise compara apenas a fração glicerídica presente nos diferentes extratos e esta apresenta a mesma composição, independente do solvente utilizado.

Neste experimento, o índice de iodo apresentou valores que estão entre 49,19 g I²/100g de amostra e 51,34 g I²/100g de amostra. O valor deste índice para a amostra controle foi de 50,69 g I²/100g de amostra. A literatura relata valores mais altos para o II do óleo: 52,95 g I²/100g de amostra, nos trabalhos de Silva (1994) e 56-58 g I²/100g de amostra, para Handro & Barradas (1971).

O índice de saponificação (IS) revelou a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Este índice é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis.

O modelo proposto para este índice ($y=197,49X_1+197,20X_2+197,22X_3+1,03X_1X_2+0,16X_1X_3+1,15X_2X_3-21,78X_1X_2X_3$) apresentou baixa variação entre as respostas dos ensaios dados pelos vários tipos de solvente e suas misturas, de modo que o ajuste quadrático foi baixo. Esse fato foi notório pelo valor do coeficiente de regressão (46,59%).

Para a amostra controle, o índice de saponificação apresentou valor de 197,23 mg de KOH/g de amostra. Resultados semelhantes foram encontrados por Silva (1994), 198,10 mg de KOH/g de amostra e por Handro & Barradas (1971), 195-204 mg de KOH/g de amostra.

A acidez é uma determinação analítica muito importante, pois revela o estado de conservação do óleo. É uma variável que está relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, a qualidade e o grau de pureza do óleo, as condições de conservação deste e, também, com o processamento da extração (Moretto et al., 2002).

Para os diferentes tipos de tratamento, observa-se, por meio da Figura 2, que o modelo linear ajustado apresentou R^2 de 67,19%. A acidez apresentou significativa variação da resposta do ensaio utilizando álcool etílico e este fato é perceptível pelas estimativas dos parâmetros da equação.

2:1 v/v) mostrou que o índice de iodo (133-136 g I²/100g de amostra) e o índice de saponificação (195-198 mg de KOH/g de amostra) não diferiram significativamente. Já para a acidez, o valor mais alto foi o da mistura de solvente, 1,3% de ácido oléico, em comparação com os solventes hexano e água, 0,5% e 0,4% de ácido oléico, respectivamente (Kim & Yoon, 1990).

O índice de refração revelou que não houve diferença significativa para os diferentes tipos de tratamento (baixa variação entre as respostas dos ensaios dados pelos vários tipos de solvente e suas misturas), obtendo-se um valor médio semelhante ao da amostra controle, 1,4575. Este índice pode ser alterado não só em função dos ácidos graxos (que poderá variar de acordo com o tipo de solvente), mas com a isomerização e a conjugação que ocorrem quando o óleo sofre maus tratos (Elleuch, 2006). O resultado deste experimento pode ser confirmado por meio do modelo proposto ($y=1,4576X_1+1,4586X_2+1,4566X_3-0,0034X_1X_2-0,0014X_1X_3-0,0034X_2X_3$), em que as estimativas dos parâmetros dos componentes principais são semelhantes, e do baixo valor do coeficiente de regressão (29,23%).

Silva (1994) encontrou valor semelhante de índice de refração para o pequi, 1,4589, e Handro & Barradas (1971) encontraram o valor de 1,4671.

A composição em ácidos graxos do extrato de pequi, para os diferentes tipos de tratamento, é apresentada na Tabela 3. Notou-se uma semelhança entre os diferentes tipos de tratamento, tal como nos resultados de Dunford & Zhang (2003), ao extrair óleo de germe de trigo com diferentes tipos de solventes: grupo polar (etanol, iso-propanol e acetona) e apolar (n-hexano, hexano de alta pureza e isohexano). Observa-se no extrato de pequi uma maior quantidade de ácido oléico (ácido graxo insaturado), também verificado por Silva (1994), seguido do ácido palmítico (ácido graxo saturado). Handro & Barradas (1971) verificaram que o óleo de pequi é constituído, em sua maior parte, por ácidos

graxos insaturados, o que o caracteriza como sendo de excelente qualidade, principalmente para o consumo.

TABELA 3. Composição, em ácidos graxos, dos óleos de pequi (%) para os diferentes tratamentos.

Ácidos graxos saturados										
	Caprílico C8:0	Cáprico C10:0	Láurico C12:0	Mirístico C14:0	Palmitico C16:0	Margárico C17:0	Estearico C18:0	Araquídico C20:0	Behênico C22:0	Lignocérico C24:0
T1	0,05	T	T	0,09	41,55	0,11	2,52	0,19	t	t
T2	0,04	Nd	T	0,08	40,48	0,10	2,58	0,20	t	t
T3	0,05	Nd	0,04	0,08	39,64	0,09	2,28	0,18	t	t
T4	t	Nd	T	0,18	40,87	0,10	2,52	0,20	t	t
T5	0,03	T	T	0,08	40,75	0,10	2,50	0,20	t	t
T6	0,05	T	T	0,09	41,41	0,10	2,41	0,20	t	T
T7	0,03	T	T	0,09	41,50	0,50	2,44	0,20	t	T
AC	0,04	T	T	0,10	40,71	T	1,73	0,16	t	T
Ácidos graxos insaturados										
	Palmitoléico C16:1	Heptadecanóico C17:1	Oléico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3	Gadoléico C20:1				
T1	1,11	0,10	52,90	1,10	0,24	0,15				
T2	1,07	Nd	54,09	1,11	0,21	0,16				
T3	1,09	0,10	54,79	1,32	0,29	0,17				
T4	1,10	Nd	53,50	1,13	0,27	0,17				
T5	1,05	0,09	53,69	1,13	0,23	0,16				
T6	1,05	0,09	53,17	1,12	0,26	0,17				
T7	1,08	0,09	52,97	1,11	0,26	0,16				
AC	0,96	0,09	54,70	1,11	0,25	0,22				

T= traços; Nd= não detectado; AC= amostra controle.

Na Tabela 4 comparam-se os diversos valores referentes à composição em ácidos graxos, do óleo de pequi, encontrados na literatura. Os ácidos graxos margárico, heptadecanóico, gadoléico, behênico e lignocérico não foram citados. Observou-se que as concentrações citadas pelos autores estão muito próximas das encontradas neste experimento.

TABELA 4. Composição dos ácidos graxos presentes no óleo da polpa de pequi encontrada na literatura.

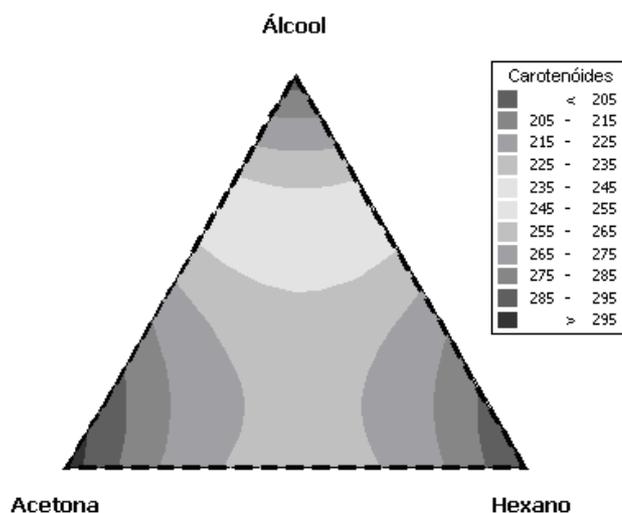
Ácidos graxos saturados	Handro & Barradas (1971)	Ramos Filho (1987)	Silva (1994)
Capróico	0,8	Nd	-
Caprílico	0,1	-	-
Cáprico	0,1	T	0,5
Láurico	0,1	T	0,8
Mirístico	0,3	0,1	0,1
Palmítico	39,0	38,4	35,6
Esteárico	1,0	2,0	2,3
Araquídico	-	-	0,5
Ácidos graxos insaturados			
Palmitoléico	1,7	0,6	1,4
Oléico	52,9	57,6	57,0
Linoléico	2,8	1,4	1,8
Linolênico	1,1	-	

Nd: não detectado; T: traços

Silva (1993) cita a presença de ácido oléico (52 a 54%), ácido palmítico (39%), ácido linoléico (2%) e ácido esteárico (1%) no óleo de pequi. Segundo o autor, esta composição é compatível com a emulsão epicutânea, o que justifica seu uso em formulações cosméticas e farmacêuticas.

A composição dos ácidos graxos do óleo de pequi, segundo Lima & Mancini Filho (2004), revelou a predominância dos ácidos oléico, linoléico, palmítico e, em menor quantidade, os ácidos esteárico, linolênico, vacênico, palmitoléico e araquídico. Os valores encontrados revelam alta discrepância com outros trabalhos, o que levou o autor a concluir que o óleo era adulterado, por exemplo, pela adição de óleo de soja.

Em relação ao teor de carotenóides, conforme as curvas de níveis ilustradas na Figura 3 e obtidas por meio de um modelo quadrático com R^2 de aproximadamente 66%, observaram-se os seguintes resultados:



$$y = 199,50x_1 + 300,50x_2 + 296,10x_3 + 50,20x_1x_2 + 50,50x_1x_3 - 151,80x_2x_3$$

($R^2=66,42\%$)

y representa a resposta para o teor de carotenóides e os termos x_1 (Hexano); x_2 (Acetona) e x_3 (Álcool).

FIGURA 3. Curva de nível para o teor de carotenóides ($\mu\text{g/g}$), para os diferentes tratamentos.

O efeito mais significativo, de acordo com a equação, foi o tratamento utilizando acetona (T2) e álcool etílico (T3), no qual observam-se os maiores valores, 300,50µg/g e 298,59µg/g, respectivamente. Para a amostra controle, o teor de carotenóides foi de 202,72µg/g, sendo maior apenas que o hexano (199,50µg/g).

Sachindra et al. (2005), ao estudarem a recuperação de carotenóides de resíduos de camarão por vários solventes, observaram que o maior teor foi obtido da mistura de isopropanol e hexano (1:1), 43,90µg/g de resíduo. Com relação aos extratos obtidos a partir dos solventes (hexano, acetona e álcool etílico), verificou-se que, semelhante a este experimento, a acetona obteve o maior valor (40,6µg/g), seguido do álcool etílico (31,9µg/g) e, por último, o hexano (13,1µg/g). Para a mistura de hexano-acetona (1:1), o valor obtido foi de 38,5µg/g. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que o teor de carotenóides foi menor quando se extraiu com solvente apolar, tal como o hexano.

Delgado-Vargus et al. (2000) relataram as vantagens e as desvantagens do uso de vários solventes orgânicos para a extração de carotenóides e verificaram que, para amostras úmidas, não é recomendado o uso de solventes apolares. Contudo, De Ritter & Purcell (1981) verificaram que a extração completa deve ser realizada em amostras com baixo teor de umidade pelo uso da mistura de solventes apolares e levemente polares. Este fato foi confirmado, neste experimento, pelo rendimento obtido para as diferentes misturas, hexano-acetona e hexano-álcool etílico.

O resultado obtido neste trabalho revela que a extração do óleo de pequi com solvente tem grande potencial de aplicação ao apresentar alto rendimento. O tipo de solvente a ser utilizado na extração do óleo de pequi depende do teor e da composição do extrato e, conseqüentemente, da finalidade do mesmo.

Entretanto, alguns fatores são essenciais para a decisão sobre qual solvente utilizar no processo de extração.

O extrato obtido com acetona e hexano apresentou os maiores rendimentos, principalmente suas misturas com o álcool etílico. Com relação às propriedades físico-químicas analisadas, tais como índice de iodo, índice de saponificação e índice de refração, não houve diferença entre os diferentes tratamentos. A acidez revelou que o extrato obtido com álcool etílico apresentou o valor mais alto e um processo de purificação deve ser feito para aumentar a vida de prateleira do óleo quando extraído com este solvente. Outra característica importante para a utilização do óleo é a composição em ácidos graxos. Independente do solvente, o óleo de pequi se mostrou viável tanto para o consumo (devido à grande composição em ácidos graxos insaturados) quanto para o uso em formulações cosméticas e farmacêuticas. Houve menor perda de carotenóides do extrato obtido com acetona e álcool. Este dado é importante, pois, além da ação protetora dos carotenóides contra a oxidação, mostra o potencial deste óleo como alimento funcional.

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os maiores rendimentos de óleo foram obtidos na extração com acetona e hexano, principalmente suas misturas com álcool etílico. Os diferentes tipos de solvente não influenciaram no índice de iodo, de saponificação e de refração. A acidez apresentou o maior valor para o extrato obtido com álcool etílico. Os maiores teores de carotenóides no extrato foram obtidos com o emprego de acetona e álcool etílico como solventes puros. O perfil de ácidos graxos na fração oleosa dos extratos não variou com os diferentes tipos de solventes e suas misturas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-ARABI, M. K.; ALLAWZI, M. A.; AL-ZOUBI, H. S.; TAMIMI, A. Extraction of jojoba oil by pressing and leaching. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, p. 61-65, 2000.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies úteis**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. p. 106-112.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices. 4nded. Champaign, 1993. v. 3.
- ARAÚJO, F. D. de. The ecology, ethnobotany and management of Caryocar brasiliense Camb. around Montes Claros, MG, Brasil. 1994. 174 p. Thesis (Doctor in Ecology) - University of Oxford, Oxford.
- 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**, v. 17, p.385-396, 2004.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2.ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2003. 401 p.
- BARUFFALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; SCHUCH, R. Extração de óleo de amendoim pelo emprego de solvente polar. **An. Farm. Quim.**, S. Paulo, v. 20, n. 1/2, p. 40-44, jan./dez. 1980.
- BRANDÃO, M.; LACA-BUENDÍA, J. P.; MACEDO, J. F. **Árvores nativas e exóticas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2002. 528 p.
- COMMITTEE ON FOOD CHEMICALS CODEX. **Food chemicals codex**. 4.ed. Washington: Food and Nutrition Board Institute of Medicine National Academy of Sciences/ National Academy, 1996. 882 p.

D'ARCE, M. A. B. R.; LIMA, V. A. Emprego do álcool etílico na extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 1, p.1-14, 1987.

DAVIES, B. H. Carotenoids. In: GOODWIN, T. W. (Ed.). **Chemistry and biochemistry of plant pigment**. London: Academic, 1976. v. 2. p. 38–165.

DELGADO-VARGUS, F.; JIMENEZ, A. R.; PEREDES-LOPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins and betalains: characteristics, biosynthesis, preparation and stability. **CRC Crit. Rev. Food Science Nutr.**, v. 40, p. 173-289, 2000.

DE RITTER, E.; PURCELL, A. E. Carotenoid analytical methods. In: BAUERNFEIND, J. C. (Ed.). **Carotenoids, as colorants and Vitamin A precursors**. New York: Academic, 1981. p.815-882.

DUNFORD, N. T.; ZHANG, M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. **Food Research International**, v. 36, p. 905-909, 2003.

ELLEUCH, M.; BESBES, S.; ROISEUX, O.; BLECKER, C; ATTIA, H. Quality characteristics of sesame seeds and by-products. **Food Chemistry**, v. 31, n. 22, p. 115-124, 2006.

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

HANDRO, W.; BARRADAS, M. M. Sobre os óleos do fruto e da semente do pequi *Caryocar brasiliensis* Camb. In: SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO, 3., 1971, p.110-113.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Pract.**, v. 22, p. 245, 1973.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n.9, Sept. 1984.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, 181A-195A, p.229-242, Feb. 1983.

KIM, I. H.; YONN, S. H. Effect of extraction solvents on oxidative stability of crude soybean oil. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 3, p. 165-167, Mar. 1990.

LAWHON, J. T.; MANAK, L. J.; RHEE, K. C.; RHEE, K. S.; LUSAS, E. W. Combining aqueous extraction and membrane isolation techniques to recover protein and oil from soybean. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 912-916, 1981.

LIMA, A. de; MANCINI FILHO, J. Composição em ácidos graxos de óleo de pequi comercializado na cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, p. 58, 2004. Supl.1. Resumo ALN 64.

MARQUES, M. C. S. **Estudo fitoquímico e biológico dos extratos de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à ciência dos alimentos**. Florianópolis, UFSC, 2002. 255 p. (Série Nutrição).
O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2nd ed. New York: CRC LLC, 2004.

OLIVEIRA, M. N. S. de; GUSMÃO, E.; LOPES, P. S. N.; SIMÕES, M. O. M.; RIBEIRO, L. M.; DIAS, B. A. S. Estágio 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, dez. 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7nded. New York: McGraw-Hill International Editions. 1997. (Chemical Engineering Series).

POZO, O. V. C. **O pequi (*Caryocar brasiliense*): Uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**. 1997. 100 p. Dissertação (Mestrado em Administração Rural) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

RAMOS, M. I. L.; UMAKI, M. C. S.; HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M. Efeito do cozimento convencional sobre os carotenóides pró-vitamínicos "A" da polpa do piqui (*Caryocar brasiliense* Camb). **B. Ceppa**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 23-32, jan./jun. 2001.

RAMOS FILHO, M. M. **Emprego de frutos desidratados de piqui (*Caryocar brasiliense* Camb.) na obtenção de molho.** 1987. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)- Universidade de São Paulo, São Paulo.

RIBEIRO, A. E. O espaço, o homem e o seu destino no norte de Minas. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. Departamento de Administração e Economia. **Manejo sustentado do cerrado para uso múltiplo:** sub-projeto agroecologia e desenvolvimento. Lavras, 1996. p. 11-18.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Recovery of carotenoids from shrimp waste in organic solvents. **Waste Management**, v. 1, p.24-30, 2005.

SEGALL, S. D. **Análise por CG/EM e CLAE – ESI/EM dos óleos de pequi, ouricuri e de seus produtos de transformação usando lípases.** 2004. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

SILVA, E. C. da; SOARES, I. C.; HELOU, J. H. Formulações emulsivas contendo óleo de “piqui” (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Cosmetics and Toiletries**, São Paulo, v. 5, n. 6, p. 31, nov./dez. 1993.

SILVA, R. A. da. **Desenvolvimento de emulsões cosméticas utilizando o óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.).** 1994. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

STATSOFT. **Statistica for windows.** 2300. 1999. Software

SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. Avaliação de óleo de cultivares de abacate provenientes da região do cerrado. **Boletim da EMBRAPA**, n.16, nov. 1987.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** 3nded. New York :McGraw-Hill International, 1981. 784 p. (Chemical Engineering Series).

TURATTI, J. M.; SANTOS, L. C. dos; TANGO, J. S.; ARIMA, H. K. Caracterização do óleo de abacate obtido por diferentes processos de extração. **Boletim ITAL**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 267-284, abr./jun. 1985.

WILCOX, J. T. **Soybeans: improvement, production, and uses.** 2nded. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 1987.