



Determinação da Atividade Antioxidante dos Óleos de Café e Maracujá: Coprodutos

Camila Silva de Lima
Fabiana da Silva Pontes

Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof. Suely Pereira Freitas, D. Sc.

M.Sc Ana Paula Gil Cruz

Agosto de 2011

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS ÓLEOS DE CAFÉ E MARACUJÁ

Camila Silva de Lima

Fabiana da Silva Pontes

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Alimentos.

Aprovado por:

Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D.Sc.

Alexandra Mara Goulart Nunes Mamede,
M.Sc.

Neusa Pereira Arruda, D.Sc.

Orientado por:

Suely Pereira Freitas, D Sc.

Ana Paula Gil Cruz, M Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2011

Lima, Camila Silva de; Pontes, Fabiana da Silva

Determinação da atividade antioxidante dos óleos de café e maracujá/ Camila Silva de Lima e Fabiana da Silva Pontes Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

X, 72p.; il.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Suely Pereira Freitas e Ana Paula Gil Cruz

1. Resíduos. 2. Café. 3. Maracujá. 4. Atividade Antioxidante. 5. Extração. 6. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 7. Suely Pereira Freitas. 8. Ana Paula Gil Cruz. I. Determinação da Atividade Antioxidante dos Óleos de Café e Maracujá: Coprodutos.

Dedicamos este projeto aos nossos pais.

“Se A é o sucesso, então A é igual a X mais Y mais Z.
O trabalho é X; Y é o lazer; e Z é manter a boca fechada.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos nossos amados pais e familiares por nos dar apoio e estrutura para seguirmos nosso caminho e crescermos cada vez mais. A eles dedicamos mais esta conquista.

A nossa orientadora Suely Pereira Freitas pela atenção, compreensão, dedicação, paciência e suporte durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às alunas de doutorado, Alexandra Mara Mamede e Ana Paula Gil Cruz, que nos auxiliaram e orientaram com relação aos procedimentos experimentais.

À Embrapa Agroindústria de Alimentos, por fornecer a estrutura e equipamentos para as análises da atividade antioxidante.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Engenharia de Alimentos.

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS ÓLEOS DE CAFÉ E MARACUJÁ

Camila Silva de Lima

Fabiana da Silva Pontes

Agosto, 2011

Orientadoras: Prof^ª. Suely Pereira Freitas, D. Sc.

Ana Paula Gil Cruz, M.Sc.

As indústrias de alimentos geram resíduos com potencial para a obtenção de coprodutos de alto valor agregado. O aproveitamento sustentável destes resíduos tem contribuído para a preservação do meio ambiente. O processamento de sementes geradas na industrialização de sucos e polpa de frutas tem contribuído para ampliar a oferta de óleos vegetais, ricos em compostos bioativos, para aplicações na formulação de alimentos funcionais, cosméticos e fármacos. Este trabalho teve como objetivos extrair o óleo da borra de café e semente de maracujá e avaliar a atividade antioxidante dos mesmos. O óleo da borra de café apresenta aroma similar ao da bebida e pode ser utilizado em diferentes formulações como realçador de sabor ou em cosméticos devido às propriedades emolientes e fator de proteção da pele contra a radiação solar. De forma análoga o óleo da semente de maracujá apresenta aroma agradável semelhante ao aroma característico da polpa e vem sendo utilizado com sucesso na formulação de cosméticos. Usando-se a técnica de extração com etanol foram obtidos, em média, 7,50 g de óleo para cada 100g da borra de café. O óleo da borra apresentou atividade antioxidante de 80,9 μ mol de Trolox/g de amostra, alta se comparado com outros óleos vegetais. Para a semente de

maracujá, o óleo foi extraído por prensagem a frio, cujas amostras foram provenientes de diferentes parcelas do campo, e obteve-se em média 11,9 g de óleo para cada 100g de amostra. A atividade antioxidante deste óleo variou entre 2,40 a 13,2 μmol de Trolox/g de amostra. O elevado valor obtido para o óleo de café deve-se provavelmente à presença de compostos fenólicos removidos para a fração lipídica quando se utiliza etanol como fluido extrator.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVO.....	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	RESÍDUOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.....	16
3.2	CAFÉ.....	24
3.2.1	<i>Características do Café.....</i>	24
3.2.2	<i>Importância Econômica.....</i>	26
3.2.3	<i>Café solúvel.....</i>	27
3.2.4	<i>Resíduos na Indústria de Café Solúvel.....</i>	28
3.3	MARACUJÁ.....	29
3.3.1	<i>Características do Maracujá.....</i>	29
3.3.2	<i>Importância Econômica.....</i>	34
3.3.3	<i>Resíduo de Maracujá na Indústria.....</i>	35
3.4	PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	36
3.5	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	39
3.5.1	<i>Conceito.....</i>	39
3.5.2	<i>Breve Histórico Sobre o Uso de Antioxidantes.....</i>	43
3.5.3	<i>Principais Métodos de Determinação da Atividade Antioxidante.....</i>	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	MATÉRIAS PRIMAS.....	48
4.2	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	48
4.2.1	<i>Borra de Café Solúvel.....</i>	48
4.2.2	<i>Café em Grão Conilon.....</i>	49
4.2.3	<i>Maracujá.....</i>	50
4.3	EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	51
4.3.1	<i>Borra de Café e Café em Grão Conilon.....</i>	51
4.3.2	<i>Maracujá.....</i>	52
4.4	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	53
4.4.1	<i>Preparo das Soluções.....</i>	53
4.4.2	<i>Preparo das Amostras.....</i>	54
4.4.3	<i>Procedimentos.....</i>	55
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	SEPARAÇÃO EM FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS.....	56
5.2	EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	56
5.2.1	<i>Borra de Café e Café em Grão Conilon.....</i>	56
5.2.2	<i>Maracujá.....</i>	58
5.3	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	58
5.3.1	<i>Borra de Café e Café em Grão Conilon.....</i>	58
5.3.2	<i>Maracujá.....</i>	61
6	CONCLUSÕES.....	64

7	ANEXOS	65
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - ESTUDO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE CONDUZIDA COM OS RESÍDUOS DE ACEROLA, ABACAXI E MARACUJÁ PELO MÉTODO DPPH. FONTE: OLIVEIRA ET AL., 2008.	17
FIGURA 3.2 – IMAGENS DO CAFÉ: (A) PÉ DO CAFÉ COM O FRUTO MADURO. (B) GRÃO DO CAFÉ TORRADO. FONTE: IAC, 2011.	24
FIGURA 3.3 – DIFERENÇA ENTRE O GRÃO DO CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA.	25
FIGURA 3.4 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DA FABRICAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL.....	27
FIGURA 3.5 – MARACUZEIRO COM FRUTOS ANTES DO AMADURECIMENTO. FONTE: EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS	30
FIGURA 3.6 – BANHO TERMOSTÁTICO COM SISTEMA DE AGITAÇÃO	37
FIGURA 3.7 – PRENSA HIDRÁULICA.....	38
FIGURA 3.8 – PRENSA CONTÍNUA TIPO PARAFUSO.....	39
FIGURA 3.9 – ESTRUTURA FENÓLICA DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS. FONTE: DIMITRIOS, 2006.	42
FIGURA 3.10 – REAÇÃO DO RADICAL ABTS NA PRESENÇA DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES NO ENSAIO ABTS. FONTE: TOMEI ET AL., 2007.	45
FIGURA 3.11 – REAÇÃO DO RADICAL APPH DURANTE O ENSAIO ORAC. FONTE: TOMEI ET AL., 2007.	46
FIGURA 3.12 – ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE DPPH. FONTE: TOMEI ET AL., 2007.....	46
FIGURA 3.13 – REDUÇÃO DO COMPLEXO TPTZ (2,4,6-TRI(2-PIRIDIL)-1,3,5-TRIAZINA) COM Fe^{3+} . FONTE: TOMEI ET AL., 2007.	47
FIGURA 4.1 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ, (COPRODUTO DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL).....	48
FIGURA 4.2 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DO ÓLEO DO GRÃO DO CAFÉ CONILON, (MATÉRIA PRIMA DA INDÚSTRIA CAFEIEIRA).....	50
FIGURA 4.3 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ.....	51
FIGURA 4.4 – SISTEMA DE FILTRAÇÃO À VÁCUO.....	51
FIGURA 4.5 – VISTA FRONTAL DA PRENSA CONTÍNUA	52
FIGURA 4.6 – VISTA LATERAL DA PRENSA CONTÍNUA	52
FIGURA 5.1 – CURVA PADRÃO EM ETANOL	59
FIGURA 5.2 – CURVA PADRÃO EM N-HEXANO	59

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS EXTRAÍDOS DAS SEMENTES DE TOMATE, LARANJA, MARACUJÁ E GOIABA.....	19
TABELA 3.2 – RESÍDUOS COMO FONTE NATURAL DE ANTIOXIDANTES.....	19
TABELA 3.3 – ALIMENTOS COMO FONTES DE ANTIOXIDANTES PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA.....	23
TABELA 3.4 – CALOR LATENTE DE DIVERSOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.....	29
TABELA 3.5 – COMPOSIÇÃO DO MARACUJÁ <i>IN NATURA</i>	30
TABELA 3.6 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO FARELO DESENGORDURADO DE SEMENTE DE MARACUJÁ.....	31
TABELA 3.7 - COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SEMENTE DE MARACUJÁ.....	31
TABELA 3.8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SEMENTE DE MARACUJÁ.....	32
TABELA 3.9 - PRODUÇÃO E VENDA DOS PRODUTOS DA INDÚSTRIA DE MARACUJÁ.....	35
TABELA 3.10 - PRINCIPAIS FONTES DE ANTIOXIDANTES FENÓLICOS EM PLANTAS.....	42
TABELA 4.1 – ABERTURA DE CADA PENEIRA.....	49
TABELA 4.2 – SOLUÇÃO DE ESTOQUE DE ABTS – 7MMOL.L ⁻¹	53
TABELA 4.3 - SOLUÇÃO DE ESTOQUE PERSULFATO DE POTÁSSIO – 140MMOL.L ⁻¹	53
TABELA 4.4 - COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO ABTS ⁺	54
TABELA 4.5 – CURVA PADRÃO DE TROLOX.....	54
TABELA 5.1 – DIVISÃO DA AMOSTRA EM FRAÇÃO GROSSA E FINA.....	56
TABELA 5.2 – QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DE CAFÉ.....	56
TABELA 5.3- QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO DO GRÃO DE CAFÉ.....	57
TABELA 5.4 – QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO DO MARACUJÁ.....	58
TABELA 5.5 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE CAFÉ OBTIDO A PARTIR DOS GRÃOS TORRADOS.....	60
TABELA 5.6 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ.....	60
TABELA 5.7 - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ.....	62
TABELA 5.8 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE MÉDIA DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ.....	63
TABELA 7.1 – TESTE REALIZADO PARA QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DE CAFÉ (TABELA 5.2).....	65
TABELA 7.2 – TESTE REALIZADO PARA QUANTIDADE DE ÓLEO EXTRAÍDO DO GRÃO DE CAFÉ (TABELA 5.3).....	65
TABELA 7.3 – TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE CAFÉ OBTIDO A PARTIR DOS GRÃOS TORRADOS (TABELA 5.5).....	65
TABELA 7.4 – TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO OBTIDO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ (TABELA 5.6) ..	65
TABELA 7.5 - TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.7 – FRAÇÃO HIDROFÍLICA).....	66
TABELA 7.6 – TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.7 – FRAÇÃO LIPOFÍLICA).....	66
TABELA 7.7 – TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.8 – AMOSTRA A2).....	66
TABELA 7.8 - TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.8 – AMOSTRA A3).....	66
TABELA 7.9 – TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.8 – AMOSTRA A4).....	67
TABELA 7.10 - TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.8 – AMOSTRA A6).....	67
TABELA 7.11 - TESTE REALIZADO PARA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ (TABELA 5.8 – AMOSTRA A10).....	67

1 Introdução

Tradicionalmente, os óleos vegetais são empregados em diferentes setores da indústria de transformação: química, alimentos, cosméticos e fármacos. Os óleos vegetais fornecem ao organismo ácidos graxos essenciais, vitaminas e minerais, além de compostos fenólicos bioativos. Estes compostos são metabólitos secundários presentes nos vegetais e descritos como substâncias protetoras de estresse oxidativo.

Nos últimos anos, o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento mais acentuado na demanda que na oferta. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2009) a produção mundial dos óleos commodities aumentou cerca de 36% no período de 2002 a 2008. O maior crescimento foi registrado para o óleo de palma (41%). Em 2008, o consumo de óleos vegetais registrou uma expansão de cerca de 5%, alcançando cerca de 190 milhões de toneladas, contrastando com um acréscimo de apenas 3% na oferta, de aproximadamente 175 milhões de toneladas (OIL WORLD, 2009).

No entanto, o aproveitamento de sementes geradas como sub-produtos no processamento de frutas tem contribuído para ampliar a oferta de óleos vegetais ricos em compostos bioativos com aplicações consolidadas na formulação de alimentos funcionais, cosméticos e fármacos. Considerando que o Brasil destaca-se como o terceiro maior produtor mundial de frutas (41,9 milhões de toneladas em 2007) aliado a uma perspectiva das Organizações das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO, 2006) de crescimento anual de 8% para a importação das frutas tropicais e as inúmeras inquietações no que se refere aos impactos ambientais resultantes da produção de alimentos é fundamental a busca de alternativas sustentáveis para o aproveitamento de resíduos agroindustriais.

Dentre as frutas produzidas no Brasil o maracujá, caracterizado por seu sabor exótico, é destinado ao consumo in natura e à industrialização, principalmente para a produção de polpa e suco. Um dos resíduos gerados são as sementes que representam cerca de 20 a 26% do peso total do fruto e, segundo Tochinni (1994), é considerada uma fonte de óleo, carboidratos, proteínas e minerais. O óleo de maracujá, de sabor agradável e odor suave e assemelha-se ao óleo de algodão em valor nutritivo e digestibilidade com aplicações importantes nas indústrias alimentícias e cosmética.

Segundo Kosseva (2008) são necessárias estratégias de produção de curto, médio e longo prazo para se atingir uma produção limpa ou verde. Para as indústrias de alimentos, cujos

resíduos gerados apresentam uma composição interessante do ponto de vista nutricional e ou funcional, as ações de médio prazo que visam o aproveitamento destes são as mais promissoras.

Atualmente, nas indústrias de processamento de café solúvel, a borra de café é utilizada na própria fábrica para geração de energia através do processo de combustão em caldeiras. A queima desses resíduos é importante no sentido de minimizar os custos e reduzir os problemas ambientais. No entanto, essa borra apresenta, em sua composição, substâncias de interesse industrial como lipídios e compostos fenólicos que são perdidos no processo da queima.

Com aumento do consumo de café solúvel, o aproveitamento sustentável da borra de café vem sendo incorporado pelos países produtores através de tecnologias alternativas que agregam maior valor a esse subproduto (MARQUES *et al.*, 2008).

O excesso de borra proveniente da indústria de café solúvel favorece a diversificação do uso do óleo de café em processos industriais (ARAUJO *et al.*, 2005).

O óleo de café, extraído a partir do grão torrado, é utilizados em diferentes formulações alimentícios como realçador do sabor (café instantâneo, café gelado, sobremesas, sorvetes, doces, cafés líquidos em lata, cappuccinos, pudins, iogurtes e outros preparos à base de leite) (SILVA *et al.*, 2007).

Tendo em vista as considerações discutidas acima, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades antioxidantes de óleos vegetais obtidos a partir de resíduos da agroindústria em especial da semente de maracujá e da borra de café.

2 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar e comparar a atividade antioxidante de óleos vegetais extraídos da semente de maracujá e da borra de café. O aproveitamento destes resíduos é uma alternativa potencial para aumentar a oferta de óleos comestíveis e de compostos antioxidantes.

2.1 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Extração por prensagem do óleo da semente de maracujá oriundo do campo experimental Embrapa Cerrados em Brasília;
- Secagem da borra de café, obtida como resíduo no processamento do café solúvel, em secador convectivo;
- Peneiramento para seleção de uma faixa granulométrica específica;
- Extração com etanol do óleo da borra de café;
- Extração do óleo de café a partir do grão torrado e moído usado no processamento do café solúvel;
- Análises de atividade antioxidante total em todas as amostras.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Resíduos na Indústria Alimentícia

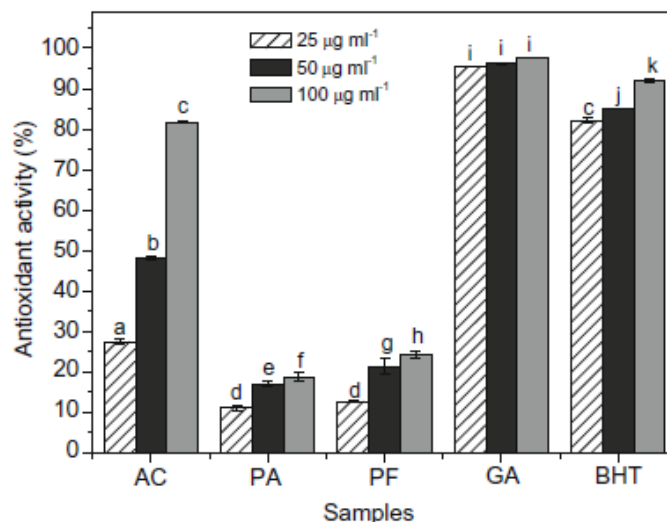
No Brasil, muitos produtos comestíveis de frutas tropicais naturais são transformados em sucos concentrados, geléias, polpas e extratos. Nestes processos, sementes, cascas e outras partes são rotineiramente descartadas, causando problemas ambientais (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O descarte dos resíduos do processamento das frutas tropicais e subtropicais representa um crescente problema devido ao aumento da produção. Em geral, o custo de processamento, armazenagem e transporte de subprodutos são fatores economicamente limitantes. Por estas razões, os resíduos industriais são freqüentemente descartados ou parcialmente utilizados como ração animal ou fertilizantes. Devido à abertura comercial, criou-se um ambiente competitivo e receptivo às tecnologias que priorizam a preservação do meio ambiente. Nesse contexto, o aproveitamento de resíduos gerados na atividade industrial passou a ser uma meta de todas as empresas de transformação (SCHIEBER *et al.*, 2001).

O uso eficiente de resíduos da agroindústria é viável economicamente e minimiza impactos ambientais já incorporados pelo setor. Uma das opções mais atraentes é a recuperação dos compostos bioativos, que podem ser utilizados na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia e por isso apresentam maior valor agregado.

Além disso, alternativas economicamente mais vantajosas para a exploração do conteúdo antioxidante de resíduos das indústrias de frutas tropicais processadoras de sucos, pode fornecer suplementos nutricionais para a população pobre e com baixo custo. Na indústria de alimentos, os antioxidantes sintéticos, tem sido amplamente utilizados como aditivos antioxidantes para preservar e estabilizar o frescor, valor nutritivo, sabor e cor dos alimentos. No entanto, estudos revelam que estes antioxidantes sintéticos podem ser tóxicos, especialmente em altas doses. Assim, é importante considerar os riscos potenciais à saúde associados à ingestão destes em longo prazo (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

OLIVEIRA *et al.* (2008) investigaram a capacidade antioxidante de extratos metanólicos de resíduos de uma indústria de processamento de sucos localizada no estado de Alagoas. Os resíduos analisados incluíam acerola, abacaxi e maracujá e foram comparados com um antioxidante sintético, o BHT (2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil fenol) e com o ácido gálico. O método utilizado foi o DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) e os resultados encontrados para as diversas concentrações estão ilustrados na figura 3.1:



Legenda do gráfico: AC – Acerola; PA – Abacaxi; PF – Maracujá; GA – Ácido Gálico; BHT - 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil fenol

Figura 3.1 - Estudo da atividade antioxidante conduzida com os resíduos de acerola, abacaxi e maracujá pelo método DPPH. Fonte: OLIVEIRA et al., 2008.

As amostras de extratos de acerola apresentaram maior atividade antioxidante quando comparado com amostras de abacaxi e maracujá, especialmente nas concentrações mais elevadas. O ácido gálico e BHT, como esperado, foram eficazes em todas as concentrações. O extrato de acerola apresentou resultados mais promissores como um antioxidante, porém mais dependentes da concentração.

O número de estudos sobre o aproveitamento de resíduos como fontes de antioxidantes têm aumentado consideravelmente nos últimos anos. Shui e Leong (2006) observaram que os compostos antioxidantes, obtidos a partir dos resíduos da carambola, retardaram o processo de oxidação de óleos vegetais sendo mais eficazes que o BHT (um antioxidante sintético). Eles enfatizaram o grande potencial desse resíduo para a prevenção do ranço em óleos vegetais. Os compostos antioxidantes a partir de resíduos agroindustriais podem não só aumentar a estabilidade dos alimentos, evitando peroxidação lipídica, mas em seres humanos ou animais também podem proteger dos danos oxidativos às biomoléculas.

Cascas e sementes de maracujá, provenientes do processo de esmagamento da fruta para a obtenção do suco, atualmente, são utilizadas por produtores rurais na suplementação da alimentação animal, como ração para bovinos e aves, ainda sem muita informação técnica adequada. Como este volume representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes subprodutos é de interesse econômico, científico e tecnológico (FERRARI, 2004).

A casca de maracujá é rica em fibras solúveis, principalmente pectina, que é benéfica ao ser humano. Ao contrário da fibra insolúvel (contida no farelo dos cereais), que pode interferir na absorção do ferro, a fibra solúvel pode auxiliar na prevenção de doenças cardiovasculares e gastrointestinais, câncer de colón, diabetes e obesidade, entre outras. Adicionalmente, a casca do maracujá contém niacina (vitamina B3), ferro, cálcio, e fósforo. De acordo com ZERAIK (2010) o emprego dos resíduos industriais do maracujá (cascas e sementes) na alimentação de bovinos promove um aumento na produção de leite, inibindo inclusive problemas digestivos.

A semente de maracujá apresenta elevado percentual de fibra, o que a torna, possivelmente, inviável como insumo para ração animal. Entretanto as sementes são consideradas como boa fonte de óleo que pode ser utilizado nas na formulação de alimentos e cosméticos. O óleo das sementes de maracujá possui coloração amarela, sabor agradável e odor suave, com as seguintes características físico-químicas: baixa secatividade, médio índice de saponificação e baixa estabilidade devido seu teor elevado de ácido linoléico. O óleo da semente de maracujá ainda pode ser utilizado para fabricação de sabonetes, tintas, vernizes e, após refinação ou hidrogenação, para fins comestíveis (MEDINA *et al.*, 1980).

Conforme relata a literatura (KOBORI & JORGE, 2005), as análises feitas com o óleo bruto extraído das sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba indicam que estes possuem características físico-químicas semelhantes a alguns óleos comestíveis, podendo ser uma nova fonte de óleos para o consumo humano. A tabela 3.1 apresenta as características físico-químicas dos óleos obtidos a partir destes frutos. Segundo os autores, a utilização dos resíduos do processamento de tomate, laranja, maracujá e goiaba para a extração de óleo é uma forma de agregar valor a estas matérias-primas e, ao mesmo tempo, minimizar os problemas ambientais associados à deposição desses resíduos, tendo em vista os elevados volumes gerados.

Tabela 3.1 - Características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de tomate, laranja, maracujá e goiaba.

Determinações Físico-químicas	Óleos			
	Tomate	Laranja	Maracujá	Goiaba
Ácidos Graxos livres (%) ^a	0,5	3,95	7,35	0,23
Índice de Peróxidos (meq/kg) ^a	10,29	29,4	0,59	0,2
Índice de Refração (40°C) ^b	1,4708	1,4651	1,4691	1,4605
Índice de Iodo (gl ₂ /100g) ^a	128,59	97,99	124,36	134,3
Índice de Saponificação (mgKOH/g) ^a	172,86	181,05	174,97	198,91
Matéria Insaponificável (%) ^a	2,1	0,67	0,91	0,71
Medida da Estabilidade Oxidativa (h) ^c	14,41	3,25	16,50	20,33

^a Valores obtidos da média dos resultados das análises feitas em duplicatas

^b Valor obtido da média dos resultados das análises feitas em triplicatas

^c 3g de óleo, temperatura de 100°C, fluxo de ar: 20 L/h

Fonte: KOBORI & JORGE, 2005

A tabela 3.2 resume os principais estudos envolvendo resíduos da indústria alimentícia:

Tabela 3.2 – Resíduos como fonte natural de antioxidantes.

Fontes	Principais resultados
Resíduos da vinicultura	O extrato etanólico dos resíduos estudados exibiu elevada atividade antioxidante, quando comparado com os extratos em outros solventes, contra o antioxidante sintético BHT, o palmitato de ascorbila e a vitamina E. Não foi observada correlação positiva entre atividade antioxidante e conteúdo total de fenois.
Resíduos sólidos de azeitona	O extrato (1-20 µg/mL) analisado foi pré-incubado em células endoteliais e preveniu a peroxidação lipídica e a morte celular. Os resultados indicam uma grande capacidade antioxidante dos extratos.

Resíduos de carambola	A alta quantidade de fenóis e a elevada capacidade antioxidante dos resíduos estudados indicam que poderiam ser empregados como aditivos alimentares.
Bagaço de uva	Encontraram-se 17 tipos de compostos polifenólicos diferentes, entre eles, ácido gálico, catequina, epicatequina, quercetina.
Bagaço de maçã	Todos os compostos antioxidantes encontrados apresentaram elevada atividade antioxidante, sendo a atividade sequestradora de radicais DPPH 2 a 3 vezes e a do anion radical superóxido 10 a 30 vezes maior do que a das vitaminas C e E.
Resíduos de maçã, pêra e alcachofra	Foram encontrados extratos com elevado conteúdo de fenóis e elevada capacidade antioxidante.
Folhas de chá velho e resíduos de chá preto	O resíduo de chá preto apresentou maior capacidade antioxidante quando comparado com a folha de chá velho. Recomendam o uso destes chás como fontes naturais de antioxidantes.
Sementes (soja) e resíduos agrícolas de soja	Os extratos das sementes mostraram variações no conteúdo de fenóis (6,4 a 81,7 mg EAG/g), de flavonoides (3,5 a 44,6 mg QE (quercetina)/g) e atividade antioxidante (7,5 a 74,7%).
Resíduos de sementes de groselha preta	Fenóis e os tocoferóis foram os mais importantes constituintes do resíduo pressionado de semente de groselha preta estudado.

Sementes, casca de semente, casca e óleo de abóbora	O ácido p-hidroxibenzóico foi o composto fenólico mais abundante nas amostras estudadas.
Resíduos de cebola	Resíduos de cebola mostraram ser fonte de antioxidantes e de compostos anti-escurecimento, podendo ser utilizados como ingredientes de alimentos.
Casca de maçã	A preservação dos compostos antioxidantes variou de acordo com o tempo de estocagem. No período de 45 dias ocorreu um aumento na quantidade de antioxidantes. Na estocagem durante 90 dias, a quantidade de antioxidantes foi mais preservada em atmosfera controlada quando comparado com estocagem comum a frio.
Casca de manga	O extrato da casca de manga mostrou atividade antioxidante em diferentes sistemas e poderia ser usado como nutracêutico e alimento funcional. O extrato da casca de manga mostrou proteção contra modificações morfológicas e degradação da membrana protéica causada pelo peróxido de hidrogênio. Os resultados demonstram que o extrato estudado protege os eritrócitos contra o estresse oxidativo e poderia trazer benefícios à saúde.
Casca de manga	A casca de manga apresenta grande potencial como fonte de compostos benéficos para a saúde, fonte de quercetina 3-O glicosilada e mangiferina.

Cascas de oito diferentes frutas	As cascas de rambutan podem ser consideradas uma fonte natural de antioxidantes para alimentação ou ser adicionadas a produtos farmacêuticos, devido a sua elevada capacidade antioxidante e propriedade não tóxica em células normais.
Resíduos de limão	Encontrou-se correlação entre teor de compostos fenólicos e a atividade antioxidante total, sendo que tais compostos foram os antioxidantes que mais contribuíram para a atividade do produto.
Bagaço e pedúnculo do caju	Nas frações estudadas, foram identificados os ácidos gálico, ferúlico, cafeico, protocateoquínico, quínico, cinâmico, gentísico, p-cumárico e salicílico, os quais conferem o potencial antioxidante. Estes resultados caracterizaram <i>in vitro</i> o potencial antioxidante do bagaço e do extrato bruto do pedúnculo de caju clone CCP-76.
Casca de batata	Extrato da casca de batata foi capaz de proteger eritrócitos contra o estresse oxidativo, provavelmente por atuar como potente antioxidante.
Farinhas de resíduos de acerola, maracujá e abacaxi	Os extratos metanólicos de farinhas de resíduos de acerola (FRAC), maracujá (FRMA) e abacaxi (FRAB) exibiram capacidade antioxidante. FRAC e FRMA podem ser úteis como suplementos antioxidantes ou aditivos alimentares, em especial, o extrato de acerola.

Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2009

A tabela 3.3 exemplifica casos aonde os alimentos foram enriquecidos com antioxidantes oriundos dos resíduos da agroindústria:

Tabela 3.3 – Alimentos como fontes de antioxidantes produzidos a partir de resíduos da agroindústria.

Fontes	Principais resultados
Barras de cereais à base de cascas de cenoura	O tratamento térmico, durante o branqueamento e secagem, causou diminuição no conteúdo de β -caroteno e compostos fenólicos, diminuindo a atividade antioxidante do produto final.
Óleos e azeites enriquecidos com carotenóides	A incorporação da casca do tomate provocou um aumento na concentração de β -caroteno e licopeno quando comparado com a polpa do tomate puro. Entretanto, a incorporação do tomate completo (polpa e casca) induziu melhor estabilidade térmica dos óleos refinados quando comparados com o óleo extravirgem e óleo de girassol.
Biscoitos enriquecidos com casca de manga	O conteúdo de polifenóis aumentou de 0,54 para 4,50 mg/g e o de carotenóides de 17 para 247 μ g/g de biscoito com 20% de adição de farinha de casca de manga. Biscoitos com boa aceitabilidade foram obtidos após adição de 10% de farinha de casca de manga.
Óleo de soja enriquecido com casca de batata	Extrato de casca de batata mostrou elevada capacidade antioxidante, igualando-se à dos padrões BHA e BHT. Portanto, esse extrato poderia ser utilizado como antioxidante natural.

Fonte: OLIVEIRA, *et al.*, 2009

3.2 Café

3.2.1 Características do Café

A planta do café pertence à família das Rubiáceas e ao gênero *Coffea*. As duas espécies de importância comercial são a *Coffea arábica* Linn. e a *Coffea canephora*, conhecidas como arábica e robusta, respectivamente. Entre as variedades de arábica (a amarela já não é mais muito cultivada) encontram-se a Caturra, Mundo Novo (híbrido de Bourbon e Sumatra) e a Catuai. A variedade mais popular de robusta é a Kouilouensis ou Conillon. No Brasil, entre as variedades de cafés arábica encontram-se a Acaiá, Catuai vermelho, Catuai amarelo, Bourbon vermelho e B. amarelo (IAC, 2011). Na figura 3.2, pode-se observar imagens do café: fruto maduro de café (A) e o grão do café após o processo de torra (B).



(A)



(B)

Figura 3.2 – Imagens do café: (A) Pé do café com o fruto maduro. (B) grão do café torrado. Fonte: IAC, 2011.

O café arábica é mais valioso por oferecer sabor mais apurado. É fácil distinguir entre grãos crus de café arábica e robusta, pelas diferenças de tamanho e cor. Isso pode ser melhor observado na figura 3.3. Todavia, estas diferenças deixam de existir após a torrefação e moagem dos grãos. A composição em voláteis no grão torrado é uma alternativa para distinção entre grãos de diferentes variedades.



Figura 3.3 – Diferença entre o grão do café arábica e robusta.

São vários os fatores que estão associados à qualidade do café. Dentre eles destacam-se a composição química do grão, determinada por fatores genéticos, culturais e ambientais; o processo de preparo e conservação do grão, a torrefação e o preparo da infusão, que podem modificar a constituição química do grão. O sabor e o aroma da bebida café são altamente complexos, resultantes da presença combinada de vários constituintes químicos voláteis e não voláteis, destacando-se entre eles os ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos, etc. e também a ação de enzimas em alguns destes constituintes, cujos produtos de reações são compostos que interferem no sabor da prova de xícara.

É no processo de torrefação que os compostos fenólicos são gradualmente decompostos resultando na formação de voláteis do aroma, materiais poliméricos (melanoidinas) e liberação de dióxido de carbono.

O ácido clorogênico é degradado nos ácidos caféico e quínico, cujos sabores são mais amargos e adstringentes do que dos outros ácidos, pois seu grupo cíclico é um fenol. Um grande número de compostos fenólicos tem sido identificado em café torrado e alguns deles são originados dos ácidos clorogênicos (FERNANDES et al., 2001).

Os principais grupos de ácidos clorogênicos (CGA) encontrados nos grãos de café verde incluem os ácidos cafeoilquínicos, dicafeoilquínicos, feruloilquínicos, p-cumaroilquínicos e ésteres mistos dos ácidos caféico e ferúlico com ácido quínico, com pelo menos três isômeros por grupo. Durante o processamento do café, os CGA podem ser parcialmente isomerizados, hidrolizados ou degradados a compostos de baixo peso molecular (FARAH et al).

Os compostos fenólicos encontrados em maior quantidade no café torrado foram descritos por MOREIRA *et al* e são eles: o 4-vinil-guaiacol, o guaiacol e o fenol . O conteúdo desses

compostos fenólicos é pequeno no café verde, aumentando, porém, durante a torrefação desse grão. Esse aumento está relacionado à degradação dos ácidos clorogênicos.

Os lipídios de grãos de café verde estão presentes, substancialmente, no endosperma e pequena quantidade de ceras encontra-se na camada externa do grão. É a fração lipídica do café que preserva sua integridade após a torra e preparo do café solúvel. O tipo de extração e o solvente utilizado na mesma influenciam não só o rendimento como também a qualidade do óleo de café.

Estudos demonstram que o teor de lipídios aumenta após a torrefação devido, sobretudo, à destruição de carboidratos durante o processamento térmico. Assim, o café pode se tornar uma matéria – prima importante na elaboração de novos produtos de interesse da indústria alimentícia ou para uso como ingrediente na formulação de cosméticos, tendo em vista suas propriedades benéficas normalmente associadas, como atividade antioxidante e proteção em relação à radiação UV.

Pesquisas recentes demonstram que o óleo de café verde apresenta propriedades hidratantes, emolientes e amaciantes superiores às dos óleos comuns, enquanto o óleo do grão torrado é usado para aromatização de cafés solúveis e produtos de confeitaria. O óleo de café é utilizado, ainda, em cafés instantâneos, cafés líquidos em lata, “iced coffee”, “cappuccinos”, sobremesas, sorvetes, pudins, doces e outros preparados à base de leite (LAGO, 2001).

3.2.2 Importância Econômica

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional de café, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores países produtores. É também o segundo mercado consumidor, atrás somente dos Estados Unidos.

As áreas cafeeiras estão concentradas no centro-sul do país, onde se destacam quatro estados produtores: Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná. A região Nordeste também tem plantações na Bahia, e na região Norte pode-se destacar Rondônia.

Em termos espaciais, os estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo e Paraná são os maiores produtores, sendo Minas Gerais o maior produtor de café arábica e o Espírito Santo, o maior produtor de café conillon. É importante ressaltar que, mesmo nos estados anteriormente mencionados, há uma heterogeneidade espacial na produtividade e no uso de tecnologia (Rugani e Silveira, 2006).

A produção de café arábica se concentra em São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e parte do Espírito Santo, enquanto o café robusta é plantado principalmente no Espírito Santo e Rondônia. Segundo Gomes e Rosado (2005), a atividade cafeeira apresenta grande potencial de crescimento tanto no mercado interno, devido, em grande parte, ao processo de estabilização, quanto no externo, devido ao processo de globalização. O Brasil tem potencial para aumentar a produção em 10% ou 20% em um ano. Se isso ocorrer, o país tornar-se-á, novamente, uma importante peça da atividade cafeeira.

O consumo está crescendo e a estimativa que continuará a crescer numa proporção de 1,9% ao ano até cerca de 2020 e a produção estará aumentando em cerca de 0,6% ao ano. Sendo assim, os produtores de café estarão vislumbrando uma oportunidade de crescimento para atender a demanda, fazendo com que os valores estejam em crescente (SCOMBATI, 2008).

3.2.3 Café solúvel

O Brasil é o maior produtor e exportador de café solúvel do mundo e seu café solúvel é consumido em mais de 100 países. Isto porque o Brasil começou a produzir café solúvel em 1962 e tem sido o maior produtor desde 1970, quando a produção atingiu 36 milhões de quilogramas por ano (SILVA, 1998).

Café solúvel ou extrato de café desidratado é o produto obtido da desidratação ou secagem apropriada do extrato aquoso do café (*Coffea arábica* e outras espécies do gênero *Coffea*) torrado e moído, apresentando-se na forma de pó ou granulado. O produto tende a ser higroscópico, devendo ser mantido em recipiente hermeticamente fechado. Ele apresenta sabor diferenciado frente ao torrado e moído, em geral mais suave e com notas de caramelo. A figura 3.4 exemplifica as principais etapas da produção do café solúvel.

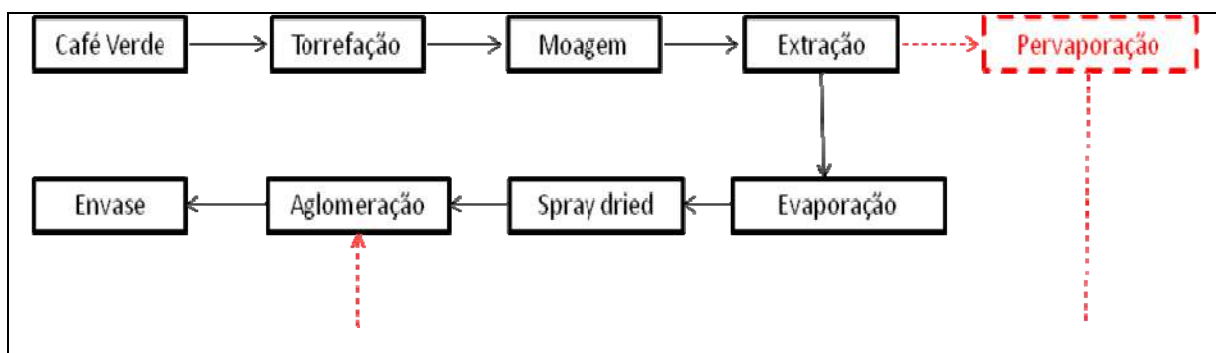


Figura 3.4 – Diagrama simplificado da fabricação do café solúvel

Neste diagrama, pode-se observar a etapa de pervaporação após a extração. Apesar de não ser um método utilizado em indústrias, estudos mostram que a adição do extrato

pervaporado na etapa de aglomeração, devolve ao café solúvel parte das características sensoriais que são perdidas durante o processo de fabricação.

A Portaria nº130 de 1999 do Ministério da Saúde (MS, 1999) prevê que o café solúvel pode ser classificado de acordo com o seu processo de desidratação (secagem): Spray-dried (pó fino), Spray-dried (granulado ou aglomerado) e Freeze dried (liofilizado).

i. *Spray-dried (pó fino):*

Obtido através de processo no qual o extrato de café no estado líquido é pulverizado em uma corrente de ar quente, que promove a evaporação instantânea da água, formando partículas secas.

ii. *Spray-dried (granulado ou aglomerado):*

Neste caso, o produto é obtido por processamento, no qual as partículas de café solúvel são fundidas para formar partículas maiores chamadas de grânulos.

iii. *Freeze dried:*

Também chamado de liofilizado, trata-se de um produto obtido por processamento, no qual o café no estado líquido é congelado e a água removida por sublimação, formando partículas secas de formas irregulares. Este é um método mais caro, mas produz um café de melhor qualidade.

3.2.4 Resíduos na Indústria de Café Solúvel

A indústria de processamento do café solúvel tem como resíduo a borra de café. Inicialmente, para cada quilograma de café solúvel produzido, obtinha-se 1,86kg de borra de café. Devido às melhoras na indústria, esse número diminuiu para 0,91kg em 1997.

A borra de café é altamente poluente, pois é rica em material orgânico e demanda uma grande quantidade de oxigênio para se degradar. Além disso, se empilhada, esse resíduo pode fermentar e sofrer combustão espontânea e por estas razões, não pode ser descartada sem tratamento.

Uma das finalidades estudadas para a borra de café foi o uso como adubo. Porém, por se tratar de uma baixa fonte de nitrogênio, sua utilização não era econômica. Outra opção analisada foi utilizá-la na composição de ração animal, mas o estudo da sua composição aminoácido mostrou que este subproduto não possui metade dos aminoácidos essenciais necessários para ser utilizado no consumo animal (SILVA, 1998).

Segundo Silva *et al.* (1998), a finalidade mais viável para este resíduo, é utilizá-lo como combustível, pois seu calor latente é maior que o da madeira e de outras biomassas como pode ser visto na tabela 3.4. Após a combustão, as cinzas poderiam ser utilizadas como fertilizante, pois se tornam um composto rico em magnésio, fósforo e cálcio.

Tabela 3.4 – Calor latente de diversos resíduos da indústria alimentícia.

Material	Heat Value	
	kcal/kg (seca)	kJ/kg (seca)
Caules de Juta	4619,10	19307,84
Casca de arroz	3805,30	15906,15
Fibra de coco	4707,83	19678,73
Palha de trigo	4185,02	17493,38
Galhos de algodão	3750,00	15675,00
Espiga de milho	3804,35	15902,18
Bagaço de cana de açúcar	4600,00	19228,00
Madeira	5450,00	22781,00
Borra de café	5960,00	24912,80

Fonte: Adaptado de SILVA, 1998.

Assim, a extração do óleo da borra de café com potencial propriedade antioxidante poderia ser uma alternativa para agregar valor ao subproduto antes dele ser utilizado com a fonte de calor para própria indústria cafeeira.

3.3 Maracujá

3.3.1 Características do Maracujá

O maracujá é uma planta de clima tropical com ampla distribuição geográfica. A cultura do maracujá está em expansão tanto para a produção de frutas para consumo *in natura* como para a produção de suco. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de maracujá e acredita-se que este seja o seu país de origem. Apreciada de norte a sul do país, o Brasil possui o recorde de ter mais de 150 variedades da fruta, das quais são comestíveis o maracujá-amarelo, o maracujá-roxo e o avermelhado, bastante comuns nas regiões Sudeste e Sul.

O maracujá pertence à ordem Passiflorales, família Passifloraceae, gênero Passiflora. Esta família compreende 12 gêneros com cerca de 600 espécies com distribuição tropical principalmente nas Américas e na África. São plantas herbáceas ou lenhosas, em geral trepadeiras com folhas em disposição alterna, flores grandes fortemente perfumadas e fruto baciforme com muitas sementes em seu interior (JOLY, 1976). O maracujá de uso comercial é redondo ou ovóide amarelo ou púrpura escuro quando está maduro. As figuras abaixo mostram o maracujazeiro com o fruto antes e depois do amadurecimento. Na figura 3.5, pode-se observar a flor do maracujá, famosa pela beleza e perfume.



Figura 3.5 – Maracujazeiro com frutos antes do amadurecimento. Fonte: Embrapa Agroindústria de Alimentos

A tabela 3.5 mostra a composição do maracujá *in natura*, pela qual pode-se observar que a semente representa cerca de 26% do peso total do fruto. A semente de maracujá pode ser uma fonte potencial para obtenção de óleo, carboidratos, proteínas e minerais, apesar do alto conteúdo de celulose e lignina que pode limitar seu uso na alimentação animal, principalmente monogástricos. O óleo da semente de maracujá, de sabor agradável e odor suave, é similar ao óleo de algodão em valor nutritivo e digestibilidade (FERRARI, 2004). Considerando que no Brasil 50% da produção é usada para industrialização, cerca de 4 toneladas de semente são descartadas anualmente (COUTO, 1996).

Tabela 3.5 – Composição do Maracujá *in natura*

Componente (%)	Maracujá
Casca	50,3
Suco	23,2
Sementes	26,2

Fonte: FERRARI et al., 2004.

Devido ao alto teor em massa das sementes no maracujá in natura, buscou-se informações sobre composição em ácidos graxos do óleo da semente e informações sobre as características físico-químicas e da composição centesimal do farelo da mesma. As tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 mostram essas informações.

Tabela 3.6 Composição centesimal do farelo desengordurado de semente de maracujá

Componente (%)	Farelo Desengordurado de Semente de Maracujá
Umidade	10,53
Proteínas	15,62
Lipídeos	0,68
Cinzas	1,80
Fibras	58,98
Carboidratos	12,39

Fonte: FERRARI et al., 2004.

Tabela 3.7 - Composição em ácidos graxos do óleo de semente de maracujá

Ácido Graxo (%)	Óleo de Semente de Maracujá
C 14:0 (mirístico)	0,08
C 16:0 (palmítico)	12,04
C 18:0 (estereático)	tr *
C 18:1 (oléico)	18,06
C 18:2 (linoléico)	68,79
C 18:3 (linolênico)	0,69
Σ Saturados	12,46
Σ Insaturados	87,54

tr * =traços

Fonte: FERRARI et al., 2004.

Tabela 3.8 - Características físico-químicas do óleo de semente de maracujá

Características	Óleo de Semente de Maracujá
Índice de Iodo ($\text{gl}_2/100$)	136,50
Índice de Acidez (% Ácido Oléico)	1,34
Índice de Peróxido (meq/Kg)	4,7
Densidade 25°C	0,905
% Ácidos Graxos Livres	0,67

Fonte: FERRARI et al., 2004.

A maior importância econômica do fruto do maracujazeiro está no produto industrializado sob a forma de suco concentrado. O suco de maracujá é um produto de aroma e acidez acentuados, e o aroma deve-se a um óleo insolúvel em água, constituindo cerca de 36 ppm de suco. O óleo da semente de maracujá é secativo, com elevada insaturação devido ao teor em ácido linoléico. Apresenta coloração amarela, sabor agradável e odor suave, podendo ser usado na fabricação de sabonetes, tintas e vernizes. E também pode ser usado para fins comestíveis.

i. Solo e Clima

O maracujazeiro pode ser cultivado na maioria das regiões tropicais e subtropicais, sendo que os solos mais indicados são os arenosos ou levemente argilosos, profundos e bem drenados com pH entre 5,0 e 6,0, pois o encharcamento favorece a ocorrência de doenças do sistema radicular. Após a escolha da área, devem ser feitas amostragens do solo para análise química. A temperatura média oscila em torno de 23 a 25°C com precipitação de 800 a 1700 mm bem distribuídas por todo o ano. Para que o maracujazeiro se desenvolva melhor, deve-se evitar lugares com ventos fortes, muito frios ou muito quentes e secos (TODA FRUTA, 2006).

ii. Segurança e Qualidade

As pragas mais freqüentes na cultura são: percevejo, lagartas, besouros e moscas das frutas. As lagartas são controladas com a catação dos ovos ou o uso de inseticida biológico a base de *Bacillus thuringiensis*. Para os percevejos, o controle pode ser feito através da catação dos mesmos. Já os besouros, estes podem ser controlados através da poda ou queima do ramo infestado e da aplicação de uma pasta de fosfato de alumínio na haste principal. Com relação às moscas das frutas, a retirada do fruto infectado e o plantio afastado do cafezal reduzem a

população dos mesmos. Além disso, podem ser utilizadas iscas envenenadas que devem ser aplicadas em apenas um lado das plantas e a cada 15 dias.

Além das pragas, o maracujazeiro também pode ser atacado por doenças causadas por fungos, vírus e bactérias. O endurecimento dos frutos é uma das mais importantes doenças do maracujazeiro, podendo atingir mais de 70% das plantas em pomares afetados. A doença encontra-se presente em áreas de produção de maracujá em São Paulo, Minas Gerais, Alagoas, Distrito Federal, Goiás e Paraná. Plantas infectadas apresentam mosaico foliar que pode ser acompanhado ou não de bolhosidade e deformação. Os frutos podem apresentar-se deformados, pequenos e duros. No albedo, podem ser observadas bolsas de goma. Como esta doença é causada por um vírus que pode ser transmitido pelo pulgão, ainda não se sabe a melhor maneira de controlá-la a não ser o controle do hospedeiro.

Outras doenças freqüentes são antracnose, verrugose bacteriose, definhamento precoce, podridão do colo e murcha ou fusariose. Destes, vale ressaltar que o controle da verrugose, antracnose e bacteriose pode ser feito com pulverizações de oxiclreto de cobre. Já a podridão de cola e murcha, seu controle está ligado à escolha do solo.

O rendimento da cultura do maracujá depende de fatores como clima, solo, espaçamento, tratos culturais, adubação e controle fitossanitário. Normalmente a colheita é efetuada em dias alternados, de janeiro a julho, podendo durar até 9 meses. Quando o plantio é efetutado nos meses próximos ao verão, é possível ter uma colheita mais precoce (6 meses).

A colheita é feita sacudindo levemente a ramagem para a queda dos frutos maduros e depois os recolhendo do chão. Para os frutos destinados à exportação, estes são colhidos um a um para evitar que se danifiquem com a queda.

A produtividade normal está em tomo de 15 a 25 toneladas de frutos por hectare. A colheita é, em geral, classificada e embalada em caixotes tipo "querosene" ou caixas de papelão de 9,9 litros, com os frutos separados em camadas regulares (TODA FRUTA, 2006).

iii. Maracujá como Alimento Funcional

A presença de substâncias polifenólicas, ácidos graxos poliinsaturados e fibras, entre outras classes de substâncias, podem indicar o potencial do maracujá como um alimento funcional. Nos últimos anos tem-se atribuído aos alimentos, além das funções de nutrição e de prover apelo sensorial, uma terceira função relacionada à resposta fisiológica específica produzida

por alguns alimentos, que são chamados de alimentos funcionais. Estes alimentos podem prevenir, curar ou auxiliar na recuperação de determinadas doenças.

Várias pesquisas têm sido conduzidas mostrando o potencial do maracujá (fruto, casca e semente) para várias finalidades, e a atividade biológica mais estudada com relação aos frutos do maracujá é sua ação antioxidante. A atividade antioxidante em sucos é atribuída aos polifenóis, principalmente aos flavonóides (PEREIRA, 2010).

A cor amarela intensa do suco de maracujá deve-se aos pigmentos carotenóides. O principal papel dos carotenóides na dieta humana é de serem precursores de vitamina A. O β -caroteno é o que possui maior atividade como provitamina A. Os carotenóides pró-vitâmicos presentes em frutas e vegetais atuam como antioxidantes na prevenção do câncer, catarata, arteriosclerose e processos de envelhecimento em geral (ZERAİK, 2010).

Devido ao seu “flavour” único e delicado, os frutos das espécies do gênero *Passiflora* têm sido assunto de intensa pesquisa, resultando na caracterização de centenas de constituintes voláteis. Os compostos voláteis predominantes na polpa de maracujá pertencem às classes de ésteres (alifáticos, aromáticos e terpenóides) (59,24%), aldeídos (15,27%), cetonas (11,70%) e álcoois (6,56%) (NAIRAN, 2004). Apesar disso, sabe-se que, por efeitos sinérgicos ou antagônicos, essas substâncias são extremamente importantes na composição do aroma do maracujá. A diferença na composição destas classes de substâncias que diferencia principalmente o “flavour” das formas amarela e roxa.

Os flavonóides encontrados em espécies de *Passiflora* são principalmente do tipo C-glicosídeo, nos quais os açúcares apresentam pouca diversificação, sendo o principal a glicose. Estes apresentam vários efeitos biológicos e farmacológicos, incluindo atividade antibacteriana, antiviral, anti-inflamatória, antialérgica e vasodilatadora. Além disso, estas substâncias inibem a peroxidação lipídica e reduzem o risco de doenças cardiovasculares, efeitos estes relacionados à sua atividade antioxidante, caracterizada pela capacidade de seqüestrar radicais livres em organismos vivos (ZERAİK, 2010)

3.3.2 Importância Econômica

Segundo o IBGE (2007), o Brasil é o maior produtor mundial de maracujá, e a produção brasileira em 2007 foi de 664.286 toneladas, com 47.032 ha de área plantada ou destinada à colheita, concentrada nos estados do Pará, Bahia, Sergipe e São Paulo.

No Brasil, o consumo de sucos de frutas, frescos ou industrializados, já é um hábito consolidado e em 2003 o consumo do suco de maracujá representou quase 25% dentre o total de 579 mil litros de sucos de frutas integrais industrializados.

A partir da década de 90 do século passado, houve valorização do preço da fruta fresca, e atualmente quase toda a produção de frutas frescas é destinada ao mercado interno, enquanto que menos da metade do volume de frutas processadas, essencialmente na forma de suco concentrado, é voltado ao mercado brasileiro. (ZERAIK, 2010).

3.3.3 Resíduo de Maracujá na Indústria

O Rio de Janeiro possui a primeira fábrica de extração de óleo de maracujá, a Extrair Óleos Naturais situada em Bom Jesus do Itabapoana no Rio de Janeiro. A perspectiva de produção é de 600 litros de óleo de semente de maracujá por dia, destinados à indústria de cosméticos. Segundo a Embrapa, a idéia da fábrica surgiu com a necessidade de dar destino aos resíduos das indústrias de suco e polpa de fruta, pois 1 tonelada de maracujá gera 700kg de cascas e sementes (EMBRAPA, 2010). Considerando a composição demonstrada na tabela 3.5, pode-se estimar que desses 700kg de resíduos, 239,74kg são sementes. A produção de suco concentrado, pronto para consumo e integral está descrito na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Produção e venda dos produtos da indústria de maracujá

Descrição do produto	Produção		Venda	
	Quantidade (L)	Valor (1.000 R\$)	Quantidade (L)	Valor (1.000 R\$)
Suco concentrado de Maracujá	24.022.724	48.689	16.444.159	32.236
Suco de Maracujá pronto para consumo	26.439.544	46.082	27.145.533	47.345
Suco integral de Maracujá	4.552.436	14.377	4.637.431	14.683

Fonte: IBGE, 2008.

Para suprir a demanda da fábrica de óleos, as sementes estão sendo compradas das indústrias de sucos e polpas do Rio de Janeiro e Espírito Santo.

O processamento das sementes de maracujá dará saída para dois produtos: óleo para a indústria de cosméticos e torta (bagaço resultante da prensagem da semente) para incorporação às rações para gado leiteiro. Isto porque o óleo da semente de maracujá tem propriedade hidratante e aroma característico podendo ser incorporado em cremes, shampoos e sabonetes (EMBRAPA, 2010).

3.4 Processos de Extração de Óleos Vegetais

Os processos industriais tradicionalmente utilizados na produção de óleos vegetais consistem na prensagem contínua ou hidráulica seguida ou não da extração com hexano para ampliar o rendimento do processo. Nas últimas décadas, os órgãos governamentais ampliaram as restrições para uso de solventes derivados de petróleo aumentando os custos operacionais das usinas de óleos vegetais obrigadas a atingir os limites desejados de emissão de gases do efeito estufa. Portanto, o desenvolvimento de novos processos, ambientalmente mais amigáveis, tem sido recomendado (FREITAS & LAGO, 2007).

3.4.1 Extração com Solvente

Essa tecnologia é utilizada em plantas para extração de sementes oleaginosas, *commodities*, e em escala laboratorial, para a determinação dos lipídeos totais. Os solventes utilizados são apolares.

Neste método, a penetração do solvente no interior dos grãos triturados é facilitada pela exposição de uma superfície maior e com isso, o óleo presente na superfície desse material triturado é removido por simples dissolução enquanto o óleo presente no interior de células intactas é removido por difusão. Ou seja, a velocidade de extração do óleo decresce ao longo do processo. O fator que determina a velocidade de extração é o equilíbrio no sistema óleo-micela-solvente sendo micela, a solução de óleo no solvente. A difusão do solvente será mais rápida quanto mais finos forem os flocos laminados, e quanto mais próximo à temperatura de ebulição do solvente.

Em geral, utiliza-se o n-hexano com ponto de ebulição aproximado de 70°C como solvente. Este solvente apresenta um rendimento superior a 95%, mas a probabilidade de explosão e incêndio em plantas comerciais requer cuidados especiais na sua manipulação, pois se trata de um líquido de alta volatilidade e inflamabilidade (ROSENTHAL *et al.*, 1996). Por esta razão, a construção de novas usinas de extração de óleos com uso de n-hexano vem sendo limitada e há um espaço para a busca de novas tecnologias visando substituir este solvente através de um estudo que envolve viabilidade técnica e econômica (FREITAS *et al.*, 1996). Uma das alternativas avaliada é o uso do álcool etílico, pois é derivado de uma fonte renovável e considerado um solvente mais limpo para o meio ambiente. Assim, ele representa uma alternativa economicamente praticável em países onde a sua disponibilidade o torna menos caro que o hexano (RITTNER, 1991).

O estudo sobre o uso do álcool etílico como auxiliar na extração de óleo foi feito para os óleos de café e girassol em escala de laboratórios e para o óleo de soja em escala piloto. Porém, estes estudos mostraram que a baixa solubilidade do óleo vegetal no álcool etílico comercial representa um fator limitante para a sua utilização (FREITAS & LAGO, 2007).

A figura 3.6 ilustra uma das etapas utilizada no processo de extração com solvente:



Figura 3.6 – Banho termostático com sistema de agitação

3.4.2 Extração Enzimática

Este método é consiste em utilizar enzimas hidrolíticas para romper a parede celular que envolve o óleo e deve ser combinado a outros tipos de extração.

Esse tipo de extração foi pesquisado intensamente nas últimas décadas e foi aplicado para todas as oleaginosas de interesse comercial, pois o tratamento enzimático tem se mostrado eficiente na degradação das paredes dos tecidos vegetais, proporcionando maior rendimento na extração de óleos, melhorias na qualidade nutricional da torta e aumento na estabilidade do produto final.

Quando utilizado em processos industriais, observa-se um baixo impacto ambiental, uma redução no consumo de energia e um aumento na qualidade do produto final (FREITAS *et al.*, 1996; SANTOS & FERRARI, 2005).

Um fator negativo para este tipo de extração é o elevado custo das enzimas. Isto se deve ao monopólio exercido na sua comercialização. Várias pesquisas estão sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas no Brasil com o objetivo de viabilizar o uso da tecnologia enzimática em diversos setores da indústria (COURI & FREITAS, 2003).

3.4.3 Prensagem Hidráulica

A prensa hidráulica (figura 3.7), também chamada de prensa descontínua, funciona a partir de um sistema de compressão, o qual é formado por um pistão acionado por uma unidade hidráulica. A prensa pode ser manual ou motorizada, dependendo da capacidade de produção e da matéria prima a ser utilizada. Para a prensagem, coloca-se a matéria prima dentro de um cesto de compressão contendo aberturas definidas de acordo com o material a ser processado.

Esse tipo de extração é indicado no caso de operação com sementes à temperatura ambiente e em pequena escala. Isto porque não há aquecimento devido ao atrito entre a matéria prima e o cesto de compressão. A desvantagem é a de necessitarem de mão de obra, pois exigem força da realização da prensagem. Há uma tendência de substituir as pensas hidráulicas por prensas contínuas, pois são mais eficientes na extração do óleo, com funcionamento simples e baixo custo de aquisição e manutenção, sendo recomendadas para pequenas cooperativas (WEISS, 1983).



Figura 3.7 – Prensa Hidráulica

3.4.4 Prensagem Contínua

Este método é considerado ideal para extrair o óleo das sementes oleaginosas, pois a operação em uma prensa contínua é simples e não exige mão de obra qualificada. Ou seja, é um sistema adaptável a diversos tipos de oleaginosas dependendo apenas de ajustes mecânicos. O alto rendimento associado ao baixo custo, à facilidade de manuseio, ao reduzido teor de resíduos e a não utilização de solventes, tornam este método o mais promissor e ecologicamente correto.

Como o processo é conduzido sem uso de produtos químicos, ele é considerado seguro e o subproduto da extração mecânica pode ser usado como alimento ou ração animal. Essa torta é rica em proteína e isenta de solventes tóxicos (SINGH & BARGALE, 2000).

O rendimento em óleo pode ser afetado por parâmetros construtivos da prensa, como dimensionamento do eixo sem fim e do canhão, pela pressão aplicada sobre a matéria prima e também pelo preparo prévio do material a ser processado, como temperatura de prensagem e teor de umidade das amostras.

Uma maneira de aumentar o rendimento dessa extração é acoplar um sistema de aquecimento à prensa contínua. Isto porque o aquecimento provoca uma quebra nas células de óleo, uma coagulação nas proteínas e uma diminuição na viscosidade do óleo, tornando o escoamento mais fácil (WARD, 1976). Além deste benefício, o aquecimento também está relacionado ao aumento do rendimento e à eliminação dos compostos tóxicos ou constituintes não desejados no óleo ou na torta (WIESENBORN *et al.*, 2002).

A figura 3.8 ilustra uma prensa contínua tipo parafuso:



Figura 3.8 – Prensa Contínua tipo parafuso

3.5 Atividade Antioxidante

3.5.1 Conceito

Os antioxidantes têm recebido maior atenção por nutricionistas e pesquisadores da área médica por seus efeitos potenciais na prevenção de doenças crônicas e degenerativas, como câncer e doenças cardiovasculares, bem como o envelhecimento. Estudos epidemiológicos têm fornecido evidências de uma associação inversa entre as dietas ricas em frutas e verduras e essas doenças. Estes efeitos na promoção da saúde podem estar relacionados a componentes nos alimentos com atividade antioxidante. A capacidade dos antioxidantes para seqüestrar radicais livres no corpo humano e, assim, diminuir a quantidade de danos causados pelos radicais livres de moléculas biológicas, como lipídios e DNA pode ser um de seus mecanismos de proteção (WU, 2004).

É considerado antioxidante, um composto (incluindo fenóis) utilizável em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos que pode facilmente doar um elétron ou um átomo de hidrogênio para um radical peróxil ou alcóxi de terminação de uma reação em cadeia de peroxidação lipídica ou regenerar um composto fenólico, ou ainda que possa efetivamente quelar um metal de transição pró-oxidante (ARUOMA, 2003).

A ação dos antioxidantes equilibra o efeito nocivo dos radicais livres, mais conhecidos como espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (ROS/RNS). Estas são bem conhecidas por desempenhar um papel duplo, como espécies deletérias e benéficas. Benéficas porque a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) é uma consequência da vida aeróbia e são essenciais para o fornecimento de energia, desintoxicação, sinalização química e função imune. São produzidas continuamente no corpo humano e são controladas por enzimas endógenas (superóxido dismutase, glutathione peroxidase, catalase). Por outro lado, o desequilíbrio entre a geração de ROS/RNS, de origem endógena ou exógena, e o sistema de defesa antioxidante, denominado de estresse oxidativo induz a um desequilíbrio redox celular e é comum para muitos tipos de células de câncer que estão relacionados com alteração da regulação redox de vias de sinalização celular. O desequilíbrio pode ser decorrente da superprodução de radicais ou da ineficiência do sistema de defesa ou ainda de ambos.

Metais como ferro, cobre, cromo, cobalto, cádmio, entre outros também são agentes geradores de ROS. A formação de radicais livres a partir da mediação de metais pode causar várias modificações às bases do DNA e provocar a peroxidação lipídica (VALKO, 2006).

Um bom antioxidante deve: (i) eliminar especificamente os radicais livres; (ii) formar quelato de metais redox; (iii) interagir (regenerar) com outros antioxidantes; (iv) ter um efeito positivo na expressão do gene; (v) ser facilmente absorvido; (vi) ter uma concentração nos tecidos e fluidos biológicos em um nível fisiologicamente adequado; (vii) trabalhar em ambientes aquosos e / ou nos domínios da membrana (WU, 2004)

Os antioxidantes podem ser de origem enzimática ou não enzimática. Os antioxidantes enzimáticos mais eficientes envolvem superóxido dismutase, catalase e glutathione peroxidase. Os antioxidantes não-enzimáticos envolvem vitamina C, vitamina E, carotenóides, antioxidantes tióis (glutathione, tioredoxina e ácido lipóico), flavonóides naturais, um produto hormonal da glândula pineal, melatonina e outros compostos. Alguns antioxidantes atuam em um ambiente hidrofílico, outros em um ambiente hidrofóbico, e alguns atuam em ambos os ambientes da célula. Por

exemplo, a vitamina C reage com superóxido na fase aquosa, enquanto a vitamina E na fase lipofílica.

A vitamina C (ácido ascórbico) é um antioxidante poderoso, que trabalha em ambientes aquosos do corpo, pois estão presentes nos pulmões e na lente do olho. Seus principais parceiros antioxidantes são a vitamina E e carotenóide.

A vitamina E é uma vitamina lipossolúvel que existe em oito formas diferentes. α -tocoferol é a forma mais ativa de vitamina E em humanos e é um excelente antioxidante biológico. Sua principal função antioxidante é a proteção contra a peroxidação lipídica.

Carotenóides são pigmentos encontrados em plantas e microorganismos. Existem mais de 600 carotenóides presentes na natureza. Vários estudos têm indicado que os carotenóides podem prevenir ou impedir certos tipos de câncer, aterosclerose, degeneração relacionada à idade muscular, e outras doenças. A atividade antioxidante dos carotenóides surge principalmente como consequência da capacidade de sua dupla estrutura conjugada de deslocar elétrons desemparelhados. Em concentrações suficientemente altas, os carotenóides podem proteger os lipídios contra peroxidação lipídica.

Compostos fenólicos atuando como antioxidantes podem funcionar como terminadores de cadeias de radicais livres e como quelantes de íons metálicos redox-ativos que são capazes de catalisar a peroxidação lipídica. Antioxidantes fenólicos também podem interferir com a oxidação de lipídios e outras moléculas pela doação rápida de átomo de hidrogênio aos radicais. Os radicais fenoxi intermediários são relativamente estáveis assim eles não iniciam (propagar) mais reações. No entanto, sob certas condições, por exemplo, uma alta concentração de antioxidantes fenólicos, a presença de metais redox-ativos (ferro, cobre) e um pH alto, eles podem se comportar como pró-oxidantes (VALKO, 2006).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são: BHA (Butil Hidroxianisol), BHT (Butil Hidroxitolueno), PG (Galato de Propila) e TBHQ (Terc- butil Hidroquinona). A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação. Entretanto, o emprego destes compostos, tem sido alvo de questionamentos, quanto à sua inocuidade, motivando a busca de antioxidantes naturais, que possam atuar isolados, ou sinergicamente, com outros aditivos, em substituição aos sintéticos (JORGE, 2009).

Na figura 3.9, pode-se visualizar a estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos:

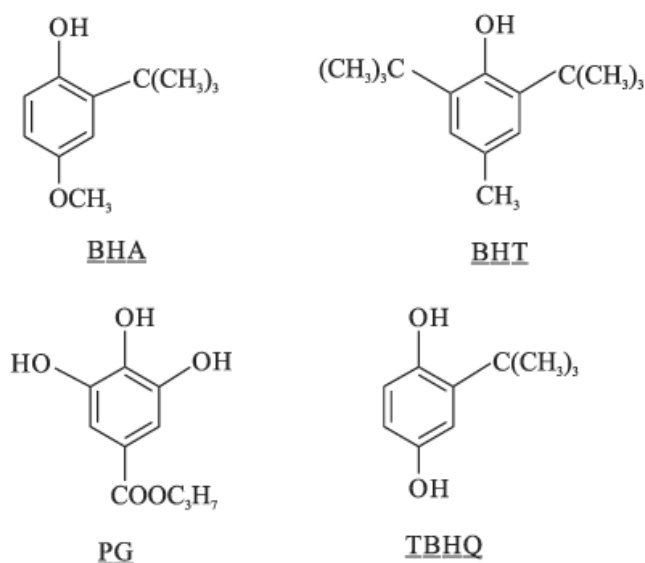


Figura 3.9 – Estrutura Fenólica dos Antioxidantes Sintéticos. Fonte: DIMITRIOS, 2006.

A tabela 3.10 é uma revisão das principais fontes de antioxidantes fenólicos em plantas.

Tabela 3.10 - Principais fontes de Antioxidantes Fenólicos em Plantas

	Antioxidantes	Referência
Cereja	Ácidos hidroxicinâmicos, Antocianinas	Belitz e Grosch (1999), Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001), e Manach <i>et al.</i> (2004)
Uva preta	Antocianinas, flavonóides	Belitz e Grosch (1999), Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001), e Manach <i>et al.</i> (2004)
Fruta cítrica	Flavononas, flavonóides, ácidos fenólicos	Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001), Beecher (2003) e Manach <i>et al.</i> (2004)
Ameixa, maçã, kiwi e pêra	Ácidos hidroxicinâmicos, catequinas	Belitz e Grosch (1999), Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001), e Manach <i>et al.</i> (2004)
Chicória, alcachofra	Ácidos hidroxicinâmicos	Manach <i>et al.</i> (2004)
Salsa	Flavononas	Manach <i>et al.</i> (2004), e Beecher (2003)
Ruibarbo	Antocianinas	Manach <i>et al.</i> (2004)
Folha de batata doce	Flavonóides, flavononas	Chu <i>et al.</i> (2000)

Cebola amarela, alho poró	Flavonóides	Manach <i>et al.</i> (2004)
Feijão	Flavonóides	Manach <i>et al.</i> (2004)
Espinafre	Flavonóides, ácido p-cumárico	Bergman <i>et al.</i> (2001)
Aveia, trigo, arroz	Ácido caféico e ácido felúrico	Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001) e Manach <i>et al.</i> (2004)
Alecrim	Ácido rosmarínico	Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001) e Ibanez <i>et al.</i> (2003)
Orégano	Ácido rosmarínico, ácidos fenólicos, flavonóides	Yanishlieva-Maslarova <i>et al.</i> (2001), Exarchou <i>et al.</i> (2002) e Belhatab <i>et al.</i> (2004).

Adaptado de DIMITRIOS, 2006.

3.5.2 Breve Histórico Sobre o Uso de Antioxidantes

O retardamento das reações oxidativas por certos compostos foi primeiramente registrado por Berthollet, em 1797, e depois esclarecido por Davy, em 1817. O curso da rancificação de gorduras permaneceu desconhecido até Duclaux demonstrar que o oxigênio atmosférico era o maior agente causador de oxidação do ácido graxo livre. Vários anos mais tarde, Tsujimoto descobriu que a oxidação de triglicerídios altamente insaturados poderia provocar odor de ranço em óleo de peixe.

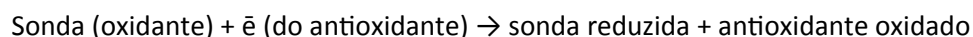
Durante a primeira Guerra Mundial e pouco depois, Moureu e Dufraise testaram a atividade antioxidante de mais de 500 compostos. Esta pesquisa básica desencadeou uma busca por aditivos químicos para controlar a oxidação, que ainda hoje está em curso.

3.5.3 Principais Métodos de Determinação da Atividade Antioxidante

Os ensaios antioxidantes hoje disponíveis podem ser classificados em duas categorias: ensaios baseados em estudos de cinética química, também denominados de métodos diretos e ensaios mediados pela transferência de elétrons, também denominados de métodos indiretos. Os métodos diretos caracterizam-se pela presença de uma competição entre uma sonda oxidável e o antioxidante pelos radicais gerados por uma fonte de radicais livres.

Como substrato para oxidação podem ser utilizados lipídios individuais, misturas lipídicas, proteínas, DNA, ou lipídios contendo espécies biológicas relevantes como plasma sanguíneo, membranas biológicas, etc. O ensaio de inibição da autooxidação lipídica induzida é um exemplo deste método (HUANG, OU, PRIOR, 2005). Já no método indireto o processo se dá por uma

reação de oxi-redução entre o oxidante (geralmente uma sonda para monitorar a reação) e o antioxidante.



A sonda ao ser reduzida pelo antioxidante sofre mudanças colorimétricas. A intensidade da mudança de cor é proporcional à atividade deste antioxidante ou à concentração do mesmo. Os métodos indiretos envolvendo transferência de elétrons mais utilizados são: TEAC, FRAP E DPPH (TOMEI et al., 2007).

O ensaio TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) é um método indireto, espectrofotométrico baseado na reação de óxido-redução entre o ABTS⁺, o persulfato de potássio e os compostos antioxidantes presentes na amostra ou solução padrão. O ABTS (2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazilino-6-sulfonato) é incolor e ao ser oxidado pelo persulfato de potássio adquire uma coloração verde-azulado com absorvância máxima na faixa de 645 nm, 734 nm e 815 nm. Devido ao comportamento espectral, quando há compostos antioxidantes no meio reacional, eles capturam os radicais livres, que se traduz em uma perda de cor e, portanto, uma redução na absorção, correspondendo quantitativamente à concentração de antioxidantes presentes. Os resultados são expressos em μmol de Trolox/g, pois é o Trolox, um composto análogo da vitamina E, que é utilizado como padrão hidrossolúvel.

A vantagem do método está na sua relativa simplicidade, reação rápida e barata o que permite sua aplicação em rotinas de laboratório. Todavia o ensaio apresenta desvantagens como: passo extra para gerar radicais livres de ABTS, radical livre gerado não é estável por longos períodos de tempo e não é padronizado, portanto, difícil de comparar valores entre os laboratórios (TOMEI *et al.*, 2007).

A figura 3.10 ilustra a reação do ABTS que ocorre no ensaio TEAC.

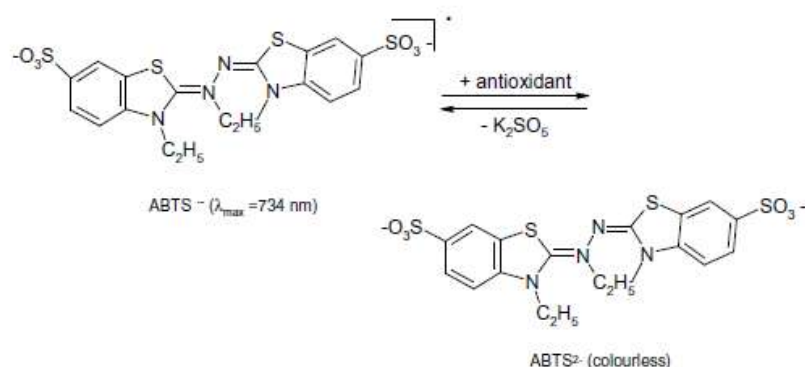


Figura 3.10 – Reação do radical ABTS na presença de compostos antioxidantes no ensaio ABTS. Fonte: TOMEI *et al.*, 2007.

O método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) é relativamente simples e sensível, pois mede a capacidade do antioxidante em seqüestrar radicais peroxil que são gerados por uma fonte radicalar, AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropano) dihidroclorado), a 37°C.

Neste ensaio, B-ficoeritrina (B-PE), uma proteína isolada de *Porphyridium cruentum*, foi escolhida como a sonda fluorescente. Entretanto, devido a algumas limitações encontradas (fotossensibilidade, alta variabilidade, entre outras), utiliza-se em substituição à B-PE, a Fluoresceína (FL), uma sonda sintética que cobriu as limitações da B-PE, tornando o ensaio mais barato, reprodutivo e robusto (ORACFL). A queda na fluorescência da FL indica a extensão do dano causado pela sua reação com os radicais gerados, como pode ser visto na figura mais adiante. O decaimento da fluorescência da solução reacional é medido até atingir 5% da fluorescência inicial e os valores plotados em relação ao tempo para se calcular a área abaixo da curva. O efeito protetor de uma amostra contendo compostos antioxidantes é mensurado pela comparação entre as áreas sob a curva de decaimento da fluorescência da amostra com a curva de calibração obtida a partir de diferentes concentrações de Trolox. O ensaio ORAC permite o monitoramento do tempo e do grau de inibição durante o andamento da reação.

O método, em sua versão atual, permite fornecer informações substanciais sobre a capacidade antioxidante de alimentos, frutas, extratos vegetais e substâncias isoladas (TOMEI *et al.*, 2007).

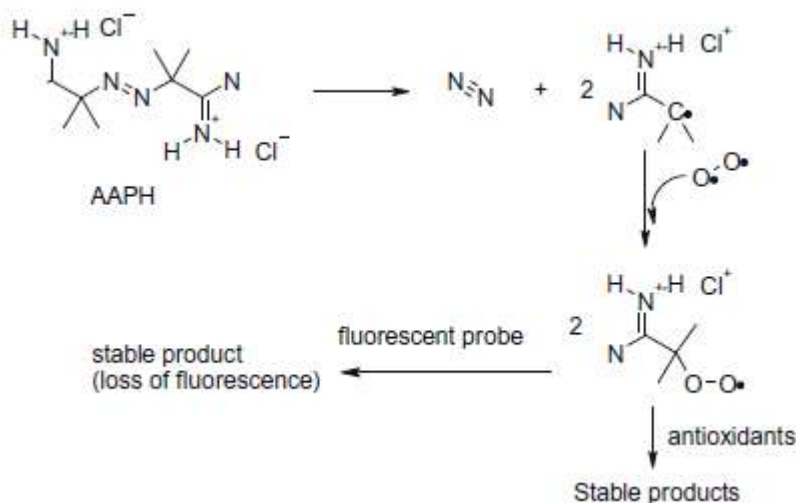


Figura 3.11 – Reação do radical APPH durante o ensaio ORAC. Fonte: TOMEI *et al.*, 2007.

O teste de redução do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrylhidrazil) foi primeiramente sugerido em meados de 1950. Tempos depois o método foi utilizado para determinar a atividade antioxidante de fenóis, alimentos e amostras biológicas. O método está baseado na capacidade do DPPH em reagir com doadores de elétrons. Na presença de substâncias antioxidantes o mesmo recebe elétrons sendo então reduzido. Pode ser facilmente detectado por espectroscopia devido a sua intensa absorção na região visível. O ensaio é iniciado pela adição do DPPH e à amostra, em solução. A capacidade da amostra de reduzir o DPPH, ou seja, evitar sua oxidação, é avaliada pela porcentagem de DPPH restante no sistema. Este valor é proporcional à concentração de antioxidante.

Alguns autores recomendam a utilização do método DPPH por ser um recurso fácil e preciso para a avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais (TOMEI *et al.*, 2007).

Pode-se observar na figura abaixo a reação que ocorre no ensaio DPPH:

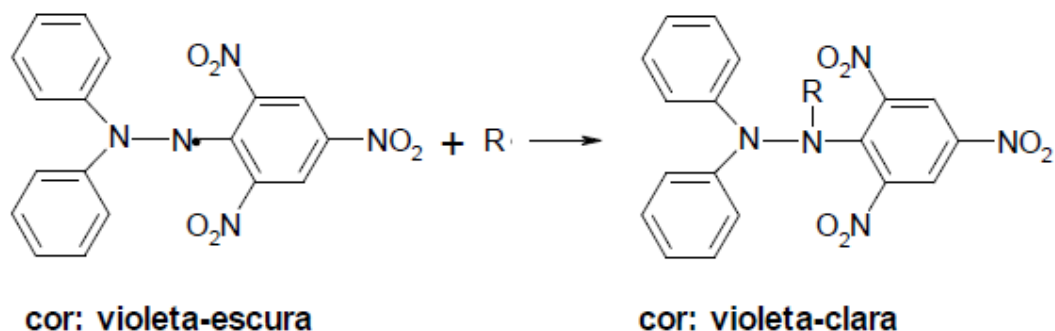


Figura 3.12 – Estabilização do radical livre DPPH. Fonte: TOMEI *et al.*, 2007.

O método FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), tem aumentado suas aplicações na avaliação dos componentes antioxidantes dos polifenóis. O ensaio FRAP depende da redução do complexo tripiridiltriazina férrico [Fe (III)-TPTZ] 2] para o tripiridiltriazina ferroso [Fe (II)-TPTZ] 2] por um antioxidante, geralmente em condições não fisiológicas com pH de aproximadamente 3.6. Quando isto ocorre, a redução é acompanhada pela formação de um complexo corado com o Fe²⁺. O ensaio é pode ser expresso em ácido ascórbico equivalente, porém o Trolox está sendo mais utilizado como padrão (TOMEI *et al.*, 2007).

A figura 3.13 mostra a reação de redução do complexo TPTZ:

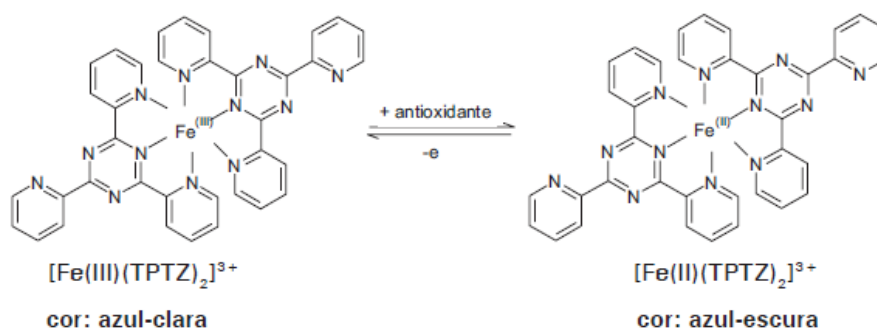


Figura 3.13 – Redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe³⁺. Fonte: TOMEI *et al.*, 2007.

4 Materiais e Métodos

4.1 Matérias primas

As amostras de maracujá utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Embrapa Cerrados e são do gênero *Passiflora*. As amostras são provenientes de cinco parcelas diferentes (safra 2010) e vieram codificadas do campo: A2, A3, A4, A6 e A10.

A borra de café e o café conilon torrado foram doados pela empresa COCAM- Cia de café solúvel e derivados, Catanduva - SP – Brasil.

4.2 Preparo das Amostras

4.2.1 Borra de Café Solúvel

As práticas conduzidas com a borra de café solúvel seguiram as etapas ilustradas na figura 4.1:

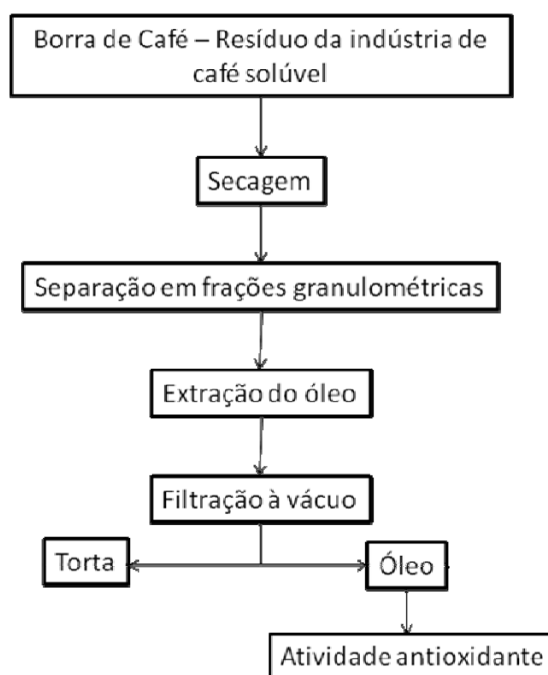


Figura 4.1 – Diagrama simplificado das etapas utilizadas para obtenção do óleo da borra de café, (coproduto da indústria de café solúvel).

i. Secagem da Borra:

A secagem é utilizada como um pré-tratamento de extração do óleo, pois auxilia na redução da umidade e no aumento da temperatura do material a ser prensado facilitando assim sua extração. Além disso, de todas as operações de pré-tratamento, a secagem é considerada

uma das mais críticas, pois a condução inadequada desta etapa poderá acelerar o processo de oxidação dos lipídeos comprometendo a qualidade do produto final (SILVA, 2009).

A borra de café utilizada foi do tipo Conilon mistura de cor de torra 53:56% e 29:32%. A amostra foi distribuída uniformemente em uma bandeja e levada para a desidratação em secador com fluxo de ar à temperatura de 60°C durante 5 horas. Após esse período, o aquecimento foi desligado e a borra do café foi resfriada com ar à temperatura ambiente sob circulação forçada.

ii. Separação da Borra em Frações Granulométrica :

Foram selecionadas 6 peneiras com mesh inferior ao tamanho da partícula. A tabela abaixo fornece os tamanhos utilizados:

Tabela 4.1 – Abertura de cada peneira

Peneira (mesh)	Diâmetro (mm)
<100	0
100	0,150
48	0,297
32	0,500
28	0,590
14	1,19

As peneiras foram montadas no classificador vibratório com a abertura das peneiras em ordem decrescente e em seguida colocou-se uma massa de amostra conhecida na peneira superior, fechou-se e travou-se o vibrador. Selecionou-se o tempo da batelada, de 15 minutos e pesou-se a fração obtida em cada peneira.

As amostras foram separadas em duas frações granulométricas: a fração fina com partículas com diâmetro inferior ou igual a 0,500 mm e a fração grossa com partículas com diâmetro superior a 0,500 mm.

O cálculo do diâmetro médio foi feito através do Diâmetro Médio de Sauter no qual o diâmetro médio é igual ao inverso da multiplicação da somatória da fração mássica e o diâmetro médio correspondente.

4.2.2 Café em Grão Conilon

Os experimentos conduzidos com o grão do café conilon seguiram as etapas ilustradas na figura 4.2.

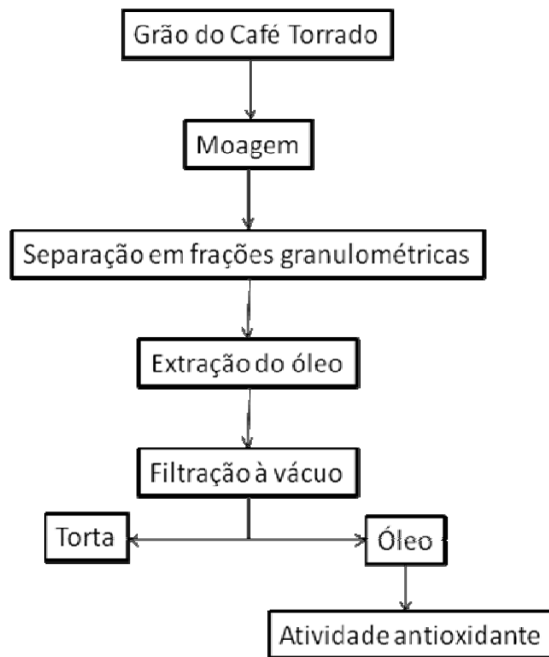


Figura 4.2 – Diagrama simplificado das etapas utilizadas para obtenção do óleo do grão do café conilon, (matéria prima da indústria cafeeira).

Os grãos de café torrado do tipo Conilon foram submetidos a um processo de moagem e, em seguida, foram separados em duas frações granulométricas de acordo com o procedimento utilizado para a borra de café.

4.2.3 Maracujá

As práticas realizadas com a semente de maracujá seguiram as etapas ilustradas no diagrama abaixo:

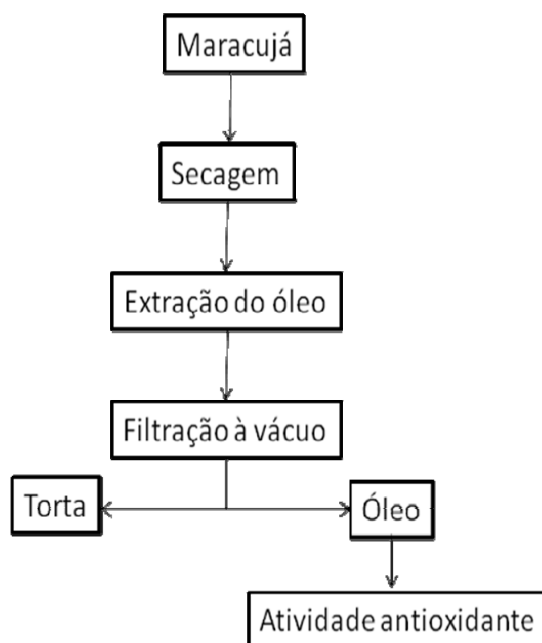


Figura 4.3 – Diagrama simplificado das etapas utilizadas para obtenção do óleo da semente de maracujá.

As sementes foram colocadas em bandejas e submetidas à secagem em secador com fluxo de ar à temperatura de 80°C durante 5 horas. Após esse período, cessou-se o aquecimento e as amostras de maracujá foram resfriadas com ar à temperatura ambiente sob circulação forçada.

4.3 Extração do Óleo

4.3.1 Borra de Café e Café em Grão Conilon

Primeiramente pesou-se 40,0g de amostra em um erlenmeyer. Em seguida, adicionou-se álcool etílico absoluto (anidro 99,8% marca isofar) na proporção 1:3 e 1:4 (razão amostra/etanol) à amostra. Feito isso, a mistura foi levada ao banho termostatizado a 65°C sob agitação de 20 rpm durante 60 minutos. Depois, filtrou-se a quente sob vácuo em kitassato e funil de buchner (figura 4.4).



Figura 4.4 – Sistema de filtração à vácuo.

Transferiu-se a torta retida no filtro, após a filtração, para um suporte previamente tarado, deixou evaporar o etanol por 30 minutos em capela (a frio) e pesou a torta seca. Transferiu-se também a micela (etanol + óleo) para um erlenmeyer limpo, previamente tarado e foi feita a pesagem. Em seguida, deixou-se a micela na corrente de ar frio para a evaporação do solvente. Por último, pesou-se o óleo após 24 horas. A extração foi feita e triplicata.

4.3.2 Maracujá

Após secas, as amostras foram esmagadas em prensa contínua do tipo rosca sem fim (*expeller*) da marca IBG Monforts, modelo CA 59 O, utilizando-se o parafuso de número 10 inicialmente e, em seguida, o de número 5, à temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Resultando como produtos o óleo bruto e a torta. As figuras 4.5 e 4.6 apresentam a prensa contínua utilizada.



Figura 4.5 – Vista frontal da prensa contínua



Figura 4.6 – Vista lateral da prensa contínua

4.4 Determinação da Atividade Antioxidante

A análise foi realizada na Embrapa Agroindústria de Alimentos, localizada em Guaratiba (RJ), no laboratório de pós-colheita utilizando a metodologia adaptada por Castelo-Branco (2009) do método espectrofotométrico desenvolvido Re *et al.* (1999), que segue adiante:

4.4.1 Preparo das Soluções

A solução de ABTS⁺ foi obtida quimicamente com a solução de persulfato de potássio 140mmol.L⁻¹ e solução de ABTS 7mmol.L⁻¹. As soluções foram obtidas conforme o procedimento descrito abaixo:

i. Solução de Estoque de ABTS – 7mmol.L⁻¹:

Em um becker, pesou-se o ABTS, cuja composição encontra-se na tabela 4.2, dissolveu-se em água destilada sob agitação. Transferiu-se a solução, quantitativamente, para o balão volumétrico e completou-se o volume com água destilada. Transferiu-se a solução para um frasco de vidro âmbar e armazenou sob refrigeração.

Tabela 4.2 – Solução de estoque de ABTS – 7mmol.L⁻¹

Substância	Quantidade
ABTS (2,2, azino-bis (3 etilbenzotiazolina-ácido 6 sulfônico) sal diamônio (PM = 548,7g/mol)	192,04mg
Água destilada	qsp 50mL

Armazenar sob refrigeração em vidro âmbar – validade 6 meses sob refrigeração.

ii. Solução de Estoque Persulfato de Potássio – 140mmol.L⁻¹:

Em um becker, pesou-se o Persulfato de Potássio e dissolveu-se em água destilada sob agitação. Transferiu-se a solução, quantitativamente, para o balão volumétrico e completou-se o volume com água destilada. A solução foi transferida para um frasco de vidro âmbar e armazenada sob refrigeração.

Na tabela 4.3, pode-se visualizar a composição do persulfato de potássio utilizado.

Tabela 4.3 - Solução de estoque Persulfato de Potássio – 140mmol.L⁻¹

Substância	Quantidade
Persulfato de Potássio (K ₂ S ₂ O ₈) (PM=270,33g/mol)	378,4mg
Água destilada	qsp 10mL

iii. Solução ABTS⁺:

À temperatura ambiente e ao abrigo da luz, adicionou-se as soluções de acordo com a tabela 4.4 e homogeneizou-se. Manteve-se em repouso por 16 horas antes do uso para a obtenção do cátion ABTS⁺. A solução foi mantida em frasco escuro a temperatura ambiente.#

Tabela 4.4 - Composição da solução ABTS⁺

Substância	Quantidade
Solução de ABTS 7mmol.L ⁻¹	5mL
Solução de Persulfato de Potássio 140mmol.L ⁻¹	88μL

iv. Solução Substrato ABTS⁺ em Etanol

Antes do uso, realizou-se a diluição da solução ABTS⁺ em etanol 95% até a obtenção de solução com Abs_{734nm} 0,700 +/- 0,02. A solução foi mantida em frasco escuro durante o dia da análise.

v. Elaboração da Curva Padrão - TROLOX

Para a elaboração da curva padrão de trolox (ácido 6-hidroxi-2-5-7-8-tetrametilcromo2-carboxílico), preparou-se uma solução mãe (2 mmol.L⁻¹) diluindo-se 5,0 mg de trolox em 10mL de solvente (etanol e hexano). Esta solução pode ser armazenada sob refrigeração em frasco âmbar tendo uma validade de aproximadamente 30 dias. A partir da solução mãe, preparou-se as diluições para a curva de calibração de acordo com as instruções da tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Curva padrão de Trolox

Concentração Trolox (μmol.L ⁻¹)	Solução Estoque – volume μL	Etanol 95%/Hexano
0 – Branco	0 – 0	100%
6,0	15	Qsp 5mL
12,5	31,25	Qsp 5mL
25	62,50	Qsp 5mL
50	125	Qsp 5mL
100	250	Qsp 5mL

4.4.2 Preparo das Amostras

i. Fração Hidrofílica:

Em um tubo de ensaio plástico de centrífuga com tampa, pesou-se 1g de amostra, adicionou-se 1,0mL de metanol e homogeneizou-se em vórtex três vezes por 2 minutos a cada 10 minutos. Centrifugou-se as amostras por 15 minutos a 3.000 rpm.

A fase superior (metanólica) foi transferida para um tubo de fundo cônico e repetiu-se a extração com metanol mais duas vezes transferindo-se as fases superiores para o mesmo tubo. Manteve-se a fração metanólica à -20°C por 24 horas para os possíveis glóbulos de gordura possam se solidificar facilitando a separação dos mesmos. No dia da análise, a fração hidrofílica foi diluída em etanol de 5 a 30 vezes em tubo de ependorf devidamente identificado, vedado em atmosfera de nitrogênio. Esta fração foi analisada imediatamente.

ii. Fração Lipofílica:

A fração inferior (lipofílica) foi evaporada em nitrogênio gasoso para eliminar o solvente residual. Manteve-se esta fração no freezer até o momento da análise. No dia da análise, em um tubo de ependorf diluiu-se a fração lipofílica de 15 a 50 vezes em n-hexano. O tubo devidamente identificado foi fechado em atmosfera de nitrogênio.

As análises foram conduzidas em triplicata para cada amostra.

4.4.3 Procedimentos

Calibrou-se o espectrofotômetro a 734 nm a temperatura ambiente, com etanol 95%. Ajustou-se a absorvância da solução de ABTS⁺ diluído para $0,700 \pm 0,020$. Em um tubo de ensaio, pipetou-se 10µL da fração a ser analisada (amostras e Trolox). Para o branco utilizou-se etanol PA para a fração hidrofílica e hexano para a fração integral e lipofílica. Adicionou-se 1,0 mL de ABTS⁺ diluído, iniciando-se a contagem com uso de um cronômetro.

Homogeneizou-se a solução em vórtex e transferiu-se a solução para a cubeta onde a leitura da absorvância foi realizada após 6 minutos. Adotou-se o mesmo procedimento para as diluições das curvas de calibração de Trolox em etanol e em hexano.

Os resultados foram expressos em $\mu\text{mol.L}^{-1}$ Trolox/g de amostra utilizando a curva de calibração de Trolox em etanol (fração hidrofílica) e hexano (lipofílica).

4.5 Análise Estatística

Com o intuito de comparar as médias encontradas nas análises feitas, utilizou-se o programa STATISTICA versão 7.0. O teste utilizado foi o de Fisher com 95% de significância. Assim, os valores obtidos com a triplicata puderam ser melhor analisados.

5 Resultados e Discussões

5.1 Separação em Frações Granulométricas

Para caracterização da borra de café e do grão de café conilon moído, as amostras foram separadas entre fração fina e grossa (tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Divisão da amostra em fração grossa e fina

Amostra	Fração Fina (D≤0,5mm)	Fração Grossa (D>0,5mm)
Borra de Café	34%	66%
Grão de Café Conilon	41%	59%

O diâmetro de Sauter calculado para a borra de café e para o café conilon foi de 0,53mm e 0,35mm, respectivamente.

5.2 Extração do Óleo

5.2.1 Borra de Café e Café em Grão Conilon

A tabela 5.2 mostra a quantidade de óleo extraído da borra de café quando utilizado a proporção de amostra/etanol de 1:3 e 1:4 (em massa).

Tabela 5.2 – Quantidade de óleo extraído da borra de café

Amostra	Razão amostra/etanol	Rendimento (% m/m)
A11	1:3	8,13
A12	1:3	6,95
A13	1:3	8,58
Média (DP)	-	7,89 (±0,84)^a
A21	1:4	9,22
A22	1:4	7,35
A23	1:4	5,93
Média (DP)	-	7,50 (±1,65)^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa com 95% de significância

O rendimento médio de óleo extraído foi de 7,5%. Este resultado está na faixa relatada na literatura quando se utiliza a borra de café gerada na indústria de solúvel (5 a 15%). Isso pode ser justificado pelo fato do grão torrado e moído ser processado com vapor (acima de 100°C) durante o preparo do extrato aquoso em um extrator contínuo contracorrente de múltiplos estágios. Além da fração solúvel em água o extrato contém lipídios em emulsão.

De acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$), não foi observado diferença significativa quando se aumentou a proporção de solvente de 1:3 para 1:4 (tabela 7.1). Ou seja, pode-se afirmar que a razão amostra/etanol não influenciou na eficiência do processo na faixa analisada.

Na extração do óleo do café em grão conilon, o rendimento médio foi de 2,5% (tabela 5.3). O que é considerado baixo, uma vez que o café arábica possui rendimento de 9 a 10%. Isso pode ter ocorrido, uma vez que o óleo não deve ser solúvel na proporção utilizada. Acredita-se que este resultado poderia ser melhorado com a otimização do processo: solvente utilizado, temperatura, umidade e proporção solvente/amostra.

Tabela 5.3- Quantidade de óleo extraído do grão de café

Amostra	Razão amostra/etanol	Rendimento (% m/m)
A31	1:3	2,69
A32	1:3	2,59
A33	1:3	3,03
Média (DP)	-	2,77 ($\pm 0,23$)^a
A41	1:4	3,67
A42	1:4	2,67
A43	1:4	3,39
Média (DP)	-	3,25($\pm 0,52$)^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa com 95% de significância

Neste caso, o teste de Fisher ($p < 0,05$) também não mostrou diferença significativa quando se aumentou a proporção de solvente de 1:3 para 1:4 (tabela 7.2).

Comparando a quantidade de óleo extraído no grão e na borra, observa-se que a utilização da borra fornece uma maior quantidade de óleo. Isto porque durante a produção do café solúvel, os solúveis são retirados juntamente com a água, aumentando a concentração de

óleo na amostra. Ou seja, comprova-se que é possível agregar valor ao coproduto da produção de café solúvel, pois se trata de um negócio rentável.

5.2.2 Maracujá

A tabela 5.4 apresenta o rendimento de óleo para cada amostra de semente de maracujá:

Tabela 5.4 – Quantidade de óleo extraído do maracujá

Amostra	Redimento (% m/m)
A2	11,62
A3	5,75
A4	13,25
A6	14,61
A10	14,18

Para cada 100g de amostra, foram extraídos em média 11,88 ($\pm 3,61$) gramas de óleo através da prensagem contínua. A única amostra que obteve resultado diferente das demais foi a amostra A3, possivelmente porque a sua umidade estivesse mais baixa no momento da prensagem, ocasionando uma maior dificuldade na extração do óleo. Embora o tempo de secagem tenha sido igual para todas as amostras os pesos das mesmas variam. Para ilustrar essa diferença, pode-se observar que a amostra A6 é 154% maior que a amostra A3.

5.3 Determinação da Atividade Antioxidante

5.3.1 Borra de Café e Café em Grão Conilon

A figura 5.1 apresenta a curva de calibração com Trolox em etanol utilizada para quantificar a atividade antioxidante da fração hidrofílica dos óleos. Para a determinação da atividade antioxidante da fração lipofílica e do óleo integral foi empregada a curva de calibração de Trolox em n-hexano (figura 5.2).

Figura 5.1 – Curva padrão em etanol

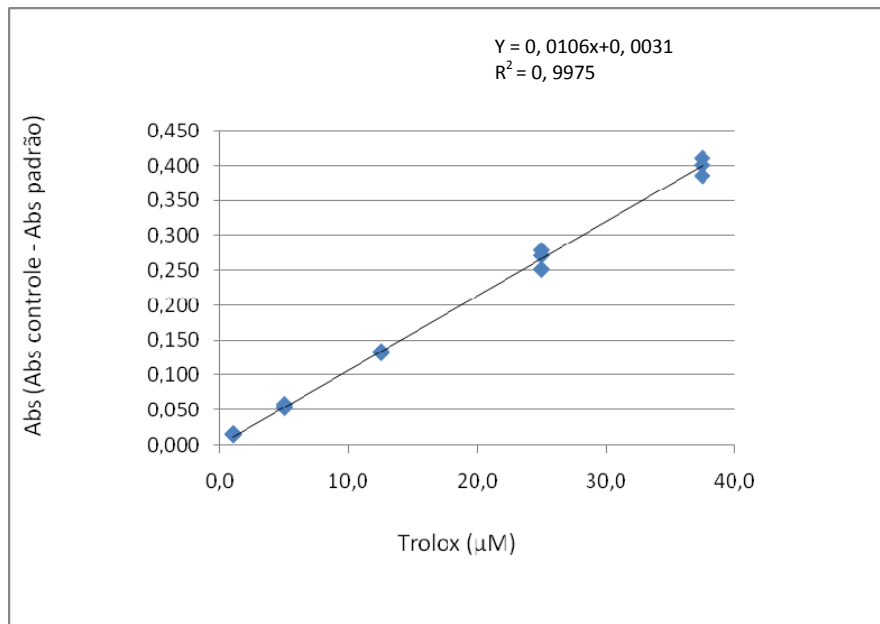
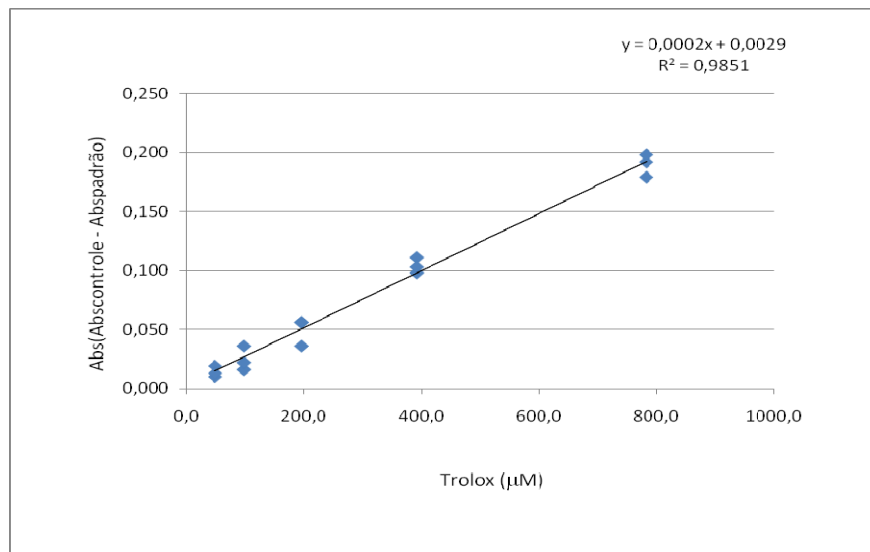


Figura 5.2 – Curva padrão em n-hexano



Para o óleo extraído do grão de café conilon, as atividades antioxidantes medidas estão descritas na tabela 5.5. A atividade total média encontrada foi de 78,37 µmol Trolox/g de amostra e o óleo do grão de café possui uma maior atividade antioxidante em sua fração lipofílica.

Tabela 5.5 – Atividade antioxidante do óleo de café obtido a partir dos grãos torrados

Amostras	Fração Lipofílica ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Fração Hidrofílica ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Atividade Total (μmol Trolox/g de Amostra)
A11	47,02	35,01	82,03
A12	45,61	34,66	80,27
A13	38,03	34,78	72,81
Média (DP)	43,55(\pm4,83)^a	34,82(\pm0,18)^b	78,37(\pm4,90)

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa com 95% de significância

Para o óleo extraído do café em grão, o teste de Fisher ($p < 0,05$) mostrou diferença significativa para os valores da fração lipofílica e hidrofílica (tabela 7.3). Pode-se dizer que a atividade total possui uma maior contribuição da fração lipofílica.

Para o óleo da borra de café, a atividade total média encontrada foi de 76,90 $\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra sendo que a sua atividade antioxidante estava mais concentrada na fração hidrofílica (tabela 5.6).

Tabela 5.6 – Atividade antioxidante do óleo obtido a partir da borra de café

Amostras	Fração Lipofílica ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Fração Hidrofílica ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Atividade Total (μmol Trolox/g de Amostra)
A21	38,32	42,61	80,93
A22	36,70	41,69	78,39
A23	28,78	42,61	71,39
Média (DP)	34,60(\pm5,1)^a	42,31(\pm0,53)^b	76,90(\pm4,94)

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa com 95% de significância

Neste caso, o teste de Fisher ($p < 0,05$) também mostrou diferença significativa para os valores da fração lipofílica e hidrofílica (tabela 7.4). Para a atividade total do óleo de borra de café, pode-se dizer que há uma maior contribuição da fração hidrofílica.

Os resultados encontrados foram coerentes, pois a exposição ao vapor, durante a etapa de extração na fabricação do café solúvel, disponibiliza a fração insaponificável do óleo para fase

etanólica. Ou seja, para o óleo da borra de café, observa-se uma maior extração da matéria insaponificável o que justifica a atividade antioxidante mais elevada na fração hidrofílica.

Já para o grão de café torrado, os compostos apolares que contribuem para a atividade antioxidante estão mais presentes na fração lipofílica e por isso, a matéria insaponificável está menos disponível. Por tanto, estará em menor proporção no óleo, justificando a maior contribuição da fração lipofílica para a atividade antioxidante total do óleo do grão de café conilon.

Na literatura estão reportados dados da atividade antioxidante do café na forma de bebida, que segundo Parras et al (2008) está na faixa de 9,38 a 13,4 μmol de Trolox/g. Deste modo, o óleo do grão e da borra do café (tabelas 5.5 e 5.6) apresentam uma elevada atividade antioxidante de no mínimo 6 vezes a da bebida.

Com relação à atividade antioxidante, foram encontrados valores semelhantes para a borra e para o grão do café. Porém, o uso da borra é mais vantajoso, pois além de ter um maior rendimento na extração, é um subproduto. Assim, diminui-se a quantidade de resíduos descartados por este processo fabril.

5.3.2 Maracujá

Da mesma maneira como no café, as mesmas curvas de calibração em etanol e n-hexano foram utilizadas para determinar a atividade antioxidante das amostras de semente de maracujá.

Os valores encontrados para a atividade antioxidante do óleo extraído da semente de maracujá estão descritos na tabela 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 - Atividade Antioxidante do Óleo da Semente de Maracujá

Amostras	Fração Hidrofílica (μmol Trolox/g de Amostra)	Média (DP)	Fração Lipofílica (μmol Trolox/g de Amostra)	Média (DP)	Atividade Total (μmol Trolox/g de Amostra)
A2	2,44	1,97 (±0,41) ^a	2,25	3,58 (±1,38) ^f	5,55
	1,67		5,00		
	1,81		3,49		
A3	1,33	1,59 (±0,37) ^a	11,23	11,00 (±0,35) ^g	12,59
	2,01		11,18		
	1,42		10,59		
A4	2,83	3,07 (±0,27) ^b	2,54	1,95 (±0,69) ^h	5,02
	3,04		1,19		
	3,36		2,11		
A6	0,61	0,82 (±0,28) ^c	1,28	0,93 (±0,33) ⁱ	1,75
	0,71		0,62		
	1,15		0,91		
A10	4,86	5,24 (±0,36) ^d	1,65	1,85 (±0,79) ⁱ	7,09
	5,58		1,18		
	5,27		2,73		

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa com 95% de significância

De acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$), apenas os resultados obtidos para a fração hidrofílica das amostras A2 e A3 não apresentaram diferença significativa (tabela 7.5). Já para a fração lipofílica, o teste de Fischer ($p < 0,05$) não mostrou diferença significativa para as amostras A6 e A10 (tabela 7.6).

Tabela 5.8 – Atividade Antioxidante média do Óleo da Semente de Maracujá

Amostras	Fração Hidrofílica Média ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Fração Lipofílica Média ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)	Atividade Total ($\mu\text{mol Trolox/g}$ de Amostra)
A2	1,97 ($\pm 0,41$) ^a	3,58 ($\pm 1,38$) ^a	5,55
A3	1,59 ($\pm 0,37$) ^a	11,00 ($\pm 0,35$) ^b	12,59
A4	3,07 ($\pm 0,27$) ^a	1,95 ($\pm 0,69$) ^a	5,02
A6	0,82 ($\pm 0,28$) ^a	0,93 ($\pm 0,33$) ^a	1,75
A10	5,24 ($\pm 0,36$) ^a	1,85 ($\pm 0,79$) ^b	7,09

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa com 95% de significância

De acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$), observa-se diferença significativa para os valores da fração lipofílica e hidrofílica nas amostras A3 e A10 (tabela 7.7 – 7.11).

Em acordo com a literatura, o óleo extraído da semente de maracujá não apresentou atividade antioxidante alta, pois esse óleo é rico em tocoferol (vitamina E) e atividade antioxidante deste é menor.

Vale ressaltar a diferença na distribuição das frações para cada amostra. Acredita-se que isso ocorreu devido às diferentes condições de cultivo, pois apesar de serem plantadas em um mesmo local, as amostras ficaram expostas ao sol de maneira variada.

Os resultados encontrados mostram que o óleo de maracujá possui uma atividade antioxidante a ser explorada, porém ela é baixa se comparada aos estudos feitos com semente de uva. Segundo Caetano *et al.* (2008), a semente de uva Pinot Gris, resíduo da produção de vinho, possui atividade antioxidante igual a $463,46 \mu\text{mol Trolox/g}$ de amostra.

6 Conclusões

Os resultados mostraram que tanto a borra de café como a semente de maracujá podem ser utilizadas para a extração de seus óleos. E desta forma, o aproveitamento destes resíduos pode trazer benefícios à indústria e ao meio ambiente.

Comparando o teor de óleo nas duas matérias-primas, percebe-se que a borra do café apresentou menor rendimento do que a semente de maracujá. Porém, a atividade antioxidante da borra é superior à semente de maracujá.

Os resultados obtidos no estudo sugerem a importância de se explorar os subprodutos da indústria alimentícia, que devido à composição química podem ser empregados como fonte de compostos antioxidantes ou obtenção de novos produtos.

Com relação à extração dos óleos, sugere-se que seja realizada a prensagem e a extração etanólica para ambas as amostras para fins comparativos. Além disso, que condições mais severas sejam aplicadas para maximizar a extração do óleo.

Sugere-se um estudo posterior de identificação dos compostos antioxidantes presentes nos óleos extraídos das sementes de maracujá e da borra de café, para complementar e melhor compreender os resultados obtidos.

7 Anexos

As tabelas abaixo mostram os resultados do Teste de Fischer ($p < 0,05$).

Tabela 7.1 – Teste realizado para quantidade de óleo extraído da borra de café (tabela 5.2)

Amo	{1} 3,1533	{2} 3,000
stra		
1		0,7386
2	0,7386	

Tabela 7.2 – Teste realizado para quantidade de óleo extraído do grão de café (tabela 5.3)

Dilui	{1} 1,1077	{2} 1,2980
ção		
1:3		0,2179
1:4	0,2179	

Tabela 7.3 – Teste realizado para atividade antioxidante do óleo de café obtido a partir dos grãos torrados (tabela 5.5)

Fração	{1} 43,553	{2} 34,817
Lipofílica		0,0352
Hidrofílica	0,0352	

Tabela 7.4 – Teste realizado para atividade antioxidante do óleo obtido a partir da borra de café (tabela 5.6)

Fração	{1} 34,600	{2} 42,303
Lipofílica		0,0600
Hidrofílica	0,0600	

Tabela 7.5 - Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.7 – Fração Hidrofílica)

Amostras	{1} 1,9733	{2} 1,5867	{3} 3,0767	{4} 0,8233	{5} 5,2367
A2		0,1977	0,0028	0,0021	0,0000
A3	0,1977		0,0003	0,0214	0,000
A4	0,0028	0,0003		0,0001	0,000
A6	0,0021	0,0214	0,0001		0,000
A10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

Tabela 7.6 – Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.7 – Fração Lipofílica)

Amostras	{1} 3,5800	{2} 11,000	{3} 1,9467	{4} 0,9367	{5} 1,8533
A2		0,0000	0,0323	0,0024	0,0253
A3	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000
A4	0,0323	0,0000		0,1554	0,8899
A6	0,0024	0,0000	0,1554		0,1933
A10	0,0253	0,0000	0,8899	0,1933	

Tabela 7.7 – Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.8 – amostra A2)

Fração	{1} 1,9733	{2} 1,5867
Lipofílica		0,2917
Hidrofílica	0,2917	

Tabela 7.8 - Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.8 – amostra A3)

Fração	{1} 1,5867	{2} 11,000
Lipofílica		0,000006
Hidrofílica	0,000006	

Tabela 7.9 – Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.8 – amostra A4)

Fração	{1} 3,0767	{2} 1,9467
Lipofílica		0,0571
Hidrofílica	0,0571	

Tabela 7.10 - Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.8 – amostra A6)

Fração	{1} 0,8233	{2} 0,9367
Lipofílica		0,6773
Hidrofílica	0,6773	

Tabela 7.11 - Teste realizado para atividade antioxidante do óleo da semente de maracujá (tabela 5.8 – amostra A10)

Fração	{1} 5,2367	{2} 1,8533
Lipofílica		0,0026
Hidrofílica	0,0026	

8 Referências Bibliográficas

ALMEIDA, J. N.; BRITO, E. S.; GALVÃO M. S.; MADRUGA, M. S.; NARAIN, N.; Compostos voláteis dos frutos de maracujá (*Passiflora edulis forma Flavicarpa*) e de cajá (*Spondias mombin L.*) obtidos pela técnica headspace dinâmico. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.24, n.2, p. 212-216, 2004.

ANDREO, D; ANGELO, P. M.; JORGE, N.; MALACRIDA, C. R.; Composição Centesimal e Atividade Oxidante do Extrato de Sementes de Maracujá (*Passiflora edulis*) em Óleo de Soja. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 39, n. 4, p. 380-385, out./dez. 2009.

ARUOMA, O. I.; Methodological Considerations for Characterizing Potential Antioxidant Actions of Bioactive Components in Plant Foods. **Mutation Research**, p. 523–524, 2003

AYUB, R. A.; COLUSSI, F.; FERRARI, R. A., Caracterização de Subprodutos da Industrialização do Maracujá- Aproveitamento das Sementes. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 101-102, Abril 2004.

BEECHER, G.; GEBHARDT, S. E.; GU, L.; HAYTOWITZ, D. B.; HOLDEN J.; PRIOR; R. L.; WU, X.; Development of a Database For Total Antioxidant Capacity In Foods: A Preliminary Study. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.17, p.407-422, 2004.

BEECHER, G.; Overview of dietary flavonoids: Nomenclature, occurrence and intake. **Journal of Nutrition**, v. 133, p. 3248S–3254S, 2003.

BELITZ, H. D.; GROSH, W.; Phenolic compounds, **Food chemistry**. Berlin: Springer, p. 764–775, 1999.

CATANEO, C. B.; CALIARI, V.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 29, n. 1, p. 93-102, jan./mar. 2008.

CHU, Y.H.; CHANG, C.L; HSU, H.F; Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 561–566, 2000

CONHECER AS PLANTAS. Disponível em <http://conhecerasplantas.forumeiros.com/t138-duvidas-sobre-o-maracuja>. Acessado em 05/07/2011.

COURI, C.; FREITAS, S. P.; Aplicação de Enzimas na Extração Aquosa de Óleos Vegetais. **Ciência de Alimentos: Avanços e Perspectivas**, Ed. UNICAMP, cap. 10 p. 28 - 32, 2001.

DIMITRIOS, B.; Sources of natural phenolic antioxidants. **Food Science & Technology**, v. 17, p. 505-512, 2006.

EMBRAPA, Embrapa Agroindústria de Alimentos. Disponível em <http://www.ctaa.embrapa.br/index.php?id=20&tipo=completa&cod=269>. Acessado em 13/05/2011.

EMBRAPA, Embrapa Agroindústria de Alimentos. Disponível em <http://hotsites.sct.embrapa.br/diacampo/programacao/2010/enxertia-de-maracujazeiro-amarelo>. Acessado em 05/07/2011.

FERNANDES, S. M.; PINTO, N. A. V. D.; THÉ, P. M. P.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO, V. D. ; Teores de Polifenóis, Ácido Clorogênico, Cafeína e Proteína em Café Torrado, **Rev. Bras. De Agrociência**, v.7 n 3, p.197-199, set-dez, 2001.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A.; Caracterização de Subprodutos da Industrialização do Maracujá- Aproveitamento das Sementes, **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004

FREITAS, S. P.; CABRAL, L. C. ; HARTMAN, L.; Economic Evaluation of Soymilk Production: Comparative Study of two Processes. **Alimentaria (Madrid)**, Madrid - Espanha, v.281, p. 97-107, 1996.

FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A.; Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and Sunflower Oils with Ethanol. **Brazilian Journal Food Technology**, v.10, n.3, 2007.

HAKKINEN, S. H.; KARELAMPI, S. O.; HEINONEN, I. M.; MYKKANEN, M.; TORRONEN, A. R.; HPLC method for screening of flavonoids and phenolic acids in berries. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 77, p. 543–551, 1998.

IAC, Instituto de Agronomico de Campinas. Disponível em http://www.iac.sp.gov.br/centros/centro_cafe/Caf%C3%A9.htm. Acessado em 08/05/2011.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Industrial**, v.27, n.2, Produto, 2008.

IBANEZ, E.; KUBATOVA, A.; SENORANS, F. J.; CAVERO, S.; REGIERO, G.; HAWTHORN, S. B.; Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 375–382, 2003.

IZAKOVIC, M.; MAZUR, M.; MONCOL, J.; RHODES, C. J.; VALKO, M.; Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. **Chemico-Biological Interactions**, p.1–40, 2006.

JOLY, A. B., Botânica: introdução à taxonomia vegetal. Editora Nacional, São Paulo, p.478, 1976.

KOBORI, C. N.; JORGE, N.; Caracterização dos Óleos de Algumas Sementes de Frutas Como Aproveitamento de Resíduos Industriais. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005

JIMÉNEZ, A. M.; MURCIA, M. A.; PARRAS, P.; MARTÍNEZ-TOMÉ, M.; On the importance of adequately choosing the ingredients of yoghurt and enriched milk for their antioxidant activity. **International Journal of Food Science & Technology**, 43: 1464–1473, 2008.

LAGO, R. C. A.; Lipídios em grãos de café. B. CEPPA, Curitiba, v. 19, n. 2,, jul./dez. 2001.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; JIMENEZ, L.; Polyphenols: Food sources and bioavailability. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, p. 727–747, 2004.

MEDINA, J. C.; GARCIA, J. L. M.; LARA, J. C. C.; TOCCHINI, R. P.; HASHIZUMI, T.; MORETTI, V. A.; CANTO, W. L. Maracujá: da cultura ao processamento e comercialização. São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1980. cap. 3. (Série Frutas Tropicais, 9).

NEBRA, A.; SANCHEZ, C. G.; SILVA, M. A.; SILVA, M. J. M.; The use of biomass residues in the brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5/6, p. 457-467, 1988.

OIL WORLD. Disponível em <http://www.oilworld.biz/home>. Acessado em 01/04/2011.

OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S.; Fontes Vegetais Naturais de Antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 689-702, 2009.

OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B. ; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; BARROS, M. P.; MANO, C. M.; GOULART, M. O. F.; Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues. **Food Chemistry**, p. 469-475, 2008.

PEREIRA, C. A. M.; YARIWAKE, J. H.; ZERAIK, M. L.; Maracujá: um alimento funcional? **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.20, n.3, p.459-471, Jun./Jul. 2010.

POLONIZAÇÃO E POLONIZADORES DE MARACUJÁ, 2005. Disponível em <http://zoo.bio.ufpr.br/polinizadores/index.htm>. Acesso em 22/08/2010.

ROSENTHAL, A.; PYLE, D.L.; NIRANJAN, K.; Aqueous and Enzymatic Process For Edible Oil Extraction. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 19, p. 402-420, novembro 1996.

RUGANI, F. L.; SILVEIRA, S. F. R.; Análise de Risco para o café em Minas Gerais. **Revista de Economia e Agronegócio**, Viçosa, v. 4, n. 3, p 343-364. 2006.

SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A.; Extração Aquosa Enzimática de Óleo de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas v. 25, p.132-138, março 2005.

SCOMBATI, D. P.; Cadeia de Produção Agroindustrial do Café. Disponível em: http://www.administradores.com.br/artigos/cadeia_de_producao_agroindustrial_do_cafe/23089/. Acesso em 01/04/2011

SHUI, G.; LEONG, L. P.; Residue from star fruit as valuable source for functional food ingredients and antioxidant nutraceuticals. **Food Chemistry**, v. 97, p. 277–284, 2006.

SILVA, I.; Integração do processo de pervaporação em uma indústria de café solúvel. **Projeto final (Graduação)**. Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2007.

SILVA, I. C. C.; Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba. Rio de Janeiro, 2009.

SINGH, J.; BARGALE, P.C.; Development of a Small Capacity Double Stage Compression Screw Press For Oil Expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

TODA FRUTA, 2006. Disponível em <http://www.todafruta.com.br>. Acesso em 22/08/2010.

TOMEI, R. R.; SALVADOR, M. J.; Metodologias Analíticas Atuais para Avaliação da Atividade Antioxidante de Produtos Naturais. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba, p.1963-1967, 2007.

USDA, United States Department of Agriculture. Disponível em <http://www.ers.usda.gov/Publications/WRS0801/WRS0801.pdf>. Acessado em: 01/04/2011.

WARD, J. A.; Processing High Oil Content Seeds In Continuous Screw Presses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 261-264, 1976.

WANG, S. L.; LIN, S. S. J.; The cross-cultural validation of motivated strategies for learning questionnaire. **Paper presented at the 2000 Annual Conference of American Psychological Association**, Washington DC, 2000.

WEISS, E. A.; Oilseed Processing and Products. **Oilseed crops**, 1 ed. London: Longman. p.528-596, 1983.

WIESENBORN, D.; DODDAPANENI, R.; TOSTENSON, K.; KANGAS, N.; Cooking Indices to predict Screw-Press Performance for Crambe Seed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.78, p. 467-471, 2001.

WIESENBORN, D.; DODDAPANENI, R.; TOSTENSON, K.; KANGAS, N.; Kinetic Characterization Of Cooking-Induced Changes In Crambe Seed Prepared For Expelling. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 157-163, 2002.

YANISHLIEVA-MASLAROVA, N. N.; HEINONEN, M.; Sources of natural antioxidants. In J. Pokorny, N. Yanishlieva, & M. Gordon (Eds.), *Antioxidants in food*, p. 210–249, Boca Raton: CRC Press, 2001

