

Juliana Dias Maia

**AVALIAÇÃO DE EXTRATOS BIOATIVOS DE MANGABA  
(*Hancornia speciosa*) UTILIZANDO PROCESSOS A BAIXAS E  
ALTAS PRESSÕES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza

Coorientadora: Dra. Natália Mezzomo

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Maia, Juliana Dias

Avaliação de extratos bioativos de mangaba (*Hancornia speciosa*) utilizando processos a baixas e altas pressões / Juliana Dias Maia ; orientador, Marcelo Lanza ; coorientadora, Natália Mezzomo. - Florianópolis, SC, 2016. 180 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

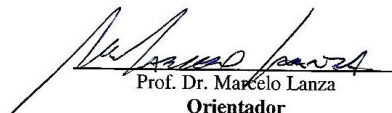
1. Engenharia de Alimentos. 2. Extração supercrítica. 3. Dióxido de carbono supercrítico. 4. Atividade antioxidante. 5. Fruta mangaba. I. Lanza, Marcelo. II. Mezzomo, Natália. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

# “AVALIAÇÃO DE EXTRATOS BIOATIVOS DE MANGABA (*Hancornia speciosa*) UTILIZANDO PROCESSOS A BAIXAS E ALTAS PRESSÕES”


Por

**Juliana Dias Maia**

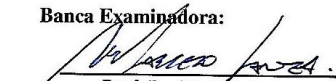
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.


  
Prof. Dr. Marcelo Lanza  
**Orientador**

  
Dra. Natália Mezzomo  
**Coorientadora**

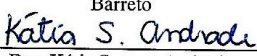
  
Prof. Dr. Marco Di Luccio  
**Coordenador**

**Banca Examinadora:**

  
Prof. Dr. Marcelo Lanza

  
Prof. Dr. Pedro Luiz Manique  
Barreto

  
Prof. Dr. Haiko Hense

  
Dra. Kátia Suzana Andrade

**Florianópolis, 12 de fevereiro de 2016.**



*Este trabalho é dedicado à minha família.  
Amo vocês.*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus Pai, Filho e Espírito Santo pela vida e por toda força e sabedoria a mim concedidas para finalização de mais um curso em minha vida acadêmica e à Nossa Senhora pela interseção diária a meu favor.

Agradeço aos meus pais pelo carinho e apoio concedidos durante a minha vida inteira. Sou o que sou graças a vocês pais Joran Maia e Teresinha Dias. Não posso esquecer também de agradecer a paciência comigo e pela espera da conclusão do curso durante meu noivado com Danilo Vieira. A distância é cruel, mas a força de vencer e crescer juntos superou e com amor tudo fica mais fácil.

Agradeço aos meus irmãos Estevan Dias e Débora Dias por sempre me animarem, fazerem dos nossos encontros sempre tão amigáveis e construtivos, afinal a diferença de idade faz-nos dividir experiências e acreditar em sonhos que achávamos impossíveis alcançar. À minha pequenina Geovana Borin: titia te ama muito, minha Flor.

Agradeço profundamente à minha mais que família: Letícia Dias, Alfran Freitas e Vítor Dias. Vocês foram primordiais para a realização deste trabalho, sendo meus amigos, companheiros, pais, primos, vizinhos, enfim, minha base em uma cidade desconhecida. Receberam-me tão bem que quase não quis ir embora mais. Obrigada mesmo!

Agradeço a todos os amigos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, sendo com uma palavra reconfortante, um abraço, um sorriso ou um simples olhar no momento em que mais precisei. Agradeço aos amigos que me auxiliaram à distância também.

Obrigada aos amigos do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL), aos mestrandos e doutorandos da turma 2014/1 (Romildo, Juliana, Jaime, Pollyanna, Wantiê, Palloma, Francine, Cristiana, Pâmela, Natiele, Tatiane, Giordana), aos veteranos de turmas anteriores (Gean, Páulia, Pedro, Alcidênio, Camila, Simone, Gláucia, Kátia, Eto, Sara, Mirelle, Josamaique, Daniela), aos calouros recém conhecidos (Nathana, Alexandre, Bruno, Heloísa) e a todos os integrantes do laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) e a minha IC Camila. Queridos Latesquianos: realmente fiz amizades eternas. MUITO OBRIGADA pelas ajudas nas horas mais necessárias e palavras amigas. Vocês fizeram de momentos turbulentos se tornarem experiências para engrandecimento pessoal.

Agradeço, aos meus professores e orientadores, em especial ao Prof. Marcelo Lanza e a Dra. Natália Mezzomo, pela paciência de ensinar e de responder aos infindáveis questionamentos. Vocês contribuíram

muito para o meu aprendizado. Agradeço também ao apoio do técnico da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Leandro Guarezi Nandi, pelo apoio nas análises cromatográficas.

Por fim, agradeço à CAPES pela bolsa de estudos concedida, à coordenação do PPGEAL pela oportunidade de realização do curso e ao CNPq, Projeto nº 478520/2013-1 pelo suporte financeiro para realização da pesquisa.



A alegria que se tem em pensar e aprender  
faz-nos pensar e aprender ainda mais.

Aristóteles



## RESUMO

A mangabeira é encontrada principalmente no Nordeste do Brasil e tem exploração frutífera e para produção de látex. Seu fruto, a mangaba, tem elevado teor de vitamina C, carotenoides, compostos fenólicos e substâncias capazes de sequestrar radicais livres. O objetivo foi obter extratos de mangaba com atividade antioxidante e compostos fenólicos a partir de diferentes técnicas a baixa e altas pressões. As frutas provenientes de Sergipe foram desidratadas e trituradas. Os métodos de extração a baixa pressão (MBP) consistiram em Soxhlet (SOX), maceração (MAC) e extração assistida por ultrassom (ULT) com três solventes orgânicos – água, etanol (EtOH) e hexano (Hex) – e extrações a frio (ÓleoF) e a quente (ÓleoQ) com óleos vegetais de soja e de oliva respectivamente. A extração supercrítica (ESC) foi avaliada a 300 bar em três temperaturas (40, 50 e 60 °C) com CO<sub>2</sub> puro e na condição de maior rendimento, foi avaliado o melhor solvente orgânico dos MBP como cossolvente em duas concentrações (5 e 10 % - m<sub>EtOH</sub>/m<sub>CO2</sub>). Foram avaliados: rendimento mássico (X<sub>0</sub>), conteúdo de compostos fenólicos totais (CFT), atividade antioxidante por três técnicas (captura de radicais livres – DPPH e ABTS – e proteção ao sistema β-caroteno/ácido linoleico), perfil químico volátil e peroxidação lipídica (termoxidação em estufa). Os MBP, em especial a MAC-EtOH, mostraram-se melhores que a ESC em termos de X<sub>0</sub>, de extração de CFT e maior capacidade de sequestrar os radicais livres. O Hex foi o único solvente que proporcionou a extração de α-amirina, composto presente no látex. A ESC possibilitou a extração de compostos com excelente AA pelo método do β-caroteno, proporcionando proteção igual ao antioxidante sintético BHT e o CO<sub>2</sub> foi capaz de solubilizar ácido oleico, trans-oleico e palmítico presentes na matéria-prima. O EtOH como cossolvente proporcionou aumento do X<sub>0</sub> e melhoria da extração de CFT e antioxidantes (DPPH, ABTS) dos extratos de ESC à medida que a sua concentração era aumentada de 0 para 10 %. O método de ÓleoF enriqueceu o óleo de soja com compostos antioxidantes da mangaba. Os extratos MAC-EtOH e ESC com 10 % EtOH apresentaram índice de peróxidos 26 % menor do que o controle na termoxidação em estufa. O resíduo da ESC mostrou-se fonte de compostos polares com excelente atividade antioxidante.

**Palavras-chave:** Extração supercrítica. Dióxido de carbono supercrítico. Cossolvente. Atividade antioxidante.



## ABSTRACT

Mangabeira is found mostly in northeastern Brazil and has fruit and latex production exploration. Its fruit, mangaba, has high content of vitamin C, carotenoids, phenolic compounds and substances able to scavenge free radicals. The aim was to obtain mangaba extracts with antioxidant activity and phenolic compounds from different techniques at low and high pressures. Fruits from Sergipe were dried and crushed. The low pressure extraction methods (LPM) consisted of Soxhlet (SOX), maceration (MAC) and extraction assisted by ultrasound (ULT) with three organic solvents - water, ethanol (EtOH) and hexane (Hex) - and cold extractions (OilC) and hot (OilH) with soybean and olive vegetable oils respectively. Supercritical fluid extraction (SFE) was evaluated at 300 bar at three temperatures (40, 50 and 60 °C) with pure CO<sub>2</sub> and in the condition of higher yield was evaluated the best organic solvent of LPM as cossolvent at two concentrations (5 and 10 % - m<sub>EtOH</sub>/m<sub>CO<sub>2</sub></sub>). Were evaluated: yield (X<sub>0</sub>), total phenolic compounds (TFC), antioxidant activity at three techniques (capture of free radicals - DPPH and ABTS - and protecting the system β-carotene/linoleic acid), volatile chemical profile and peroxidation lipid (thermal oxidation in oven). The LPM, especially MAC-EtOH, proved to be better than the ESC in terms of X<sub>0</sub>, TFC and greater ability to sequester DPPH and ABTS radicals. Hex was the only solvent that have extracted α-amyrin, compound present in the latex. The SFE enabled the extraction of compounds with excellent AA by the method of β-carotene providing equal protection to the synthetic antioxidant BHT and CO<sub>2</sub> was able to solubilize oleic acid, trans-oleic and palmitic acids present in the raw material. The EtOH as cossolvent provided increased in X<sub>0</sub> and improved TFC and AA (DPPH, ABTS) of SFE extracts as its concentration was enhanced from 0 to 10%. The method OilC enriched soybean oil with antioxidant compounds of the mangaba. The MAC-EtOH and ESC with 10% of EtOH exhibited peroxide value 26 % lower than the control in the incubator storage test. The residue from the SFE proved to be a source of polar compounds with excellent antioxidant activity.

**Keywords:** Supercritical extraction. Supercritical carbon dioxide. Cossolvente. Antioxidant activity.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mangabeira (a); frutos da mangabeira (b); mangabas colhidas (c); variedade do tamanho e cor das mangabas (d); mangaba partida (e); sementes de mangaba (f).....	31
Figura 2 - Produção de mangaba em toneladas nos estados mais representativos no Brasil entre os anos de 2008 e 2013.....	34
Figura 3 – Diagrama PT para uma substância pura .....	41
Figura 4 – As formas da curva de extração simplificada: rendimento do extrato (e) <i>versus</i> tempo de extração (t).....	47
Figura 5 – Polpa com casca cortada <i>in natura</i> (a); polpa com casca desidratada (b); polpa com casca triturada (c); sementes inteiras e com mucilagem <i>in natura</i> (d); sementes desidratadas (e); sementes trituradas (f); .....	52
Figura 6 – Extração em Soxhlet: manta, extrator, condensadores e sistema protegido da luz (a); solvente com extrato de mangaba (b) .....	54
Figura 7 - Extração por maceração: béqueres tampados e protegidos da luz (a); solvente com mangaba durante a extração (b) .....	55
Figura 8 – Agitação magnética e proteção contra a luz na extração com óleo (a); Aparência do óleo de oliva antes e depois do contato com a mangaba (b). .....	56
Figura 9 – Unidade de extração supercrítica do LATESC .....	57
Figura 10 – Coleta do extrato de ESC no frasco (a) e aparência do resíduo da ESC (b) .....	58
Figura 11 – Sistema para evaporar o solvente sob vácuo (a) e extrato após a evaporação (b) .....	64
Figura 12 – Aparência do meio reacional para análise do teor de compostos fenólicos totais.....	66
Figura 13 – Aparência do meio reacional para análise de captura do radical DPPH .....	67
Figura 14 – Aparência do meio reacional para análise da captura do radical ABTS .....	69
Figura 15 – Aparência do meio reacional para análise de descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico.....	71
Figura 16 –Termoxidação acelerada em estufa de óleo de soja .....	72
Figura 17 - Aparência das matérias-primas à macerar: 3) mangaba <i>in natura</i> ; 5) sementes de mangaba desidratada; 7) resíduo da ESC .....	73
Figura 18 - Cromatógrafo com espectrometria de massas acoplado da Central de Análises/EQA/UFSC .....	74
Figura 19 – Aparência dos tubos com extratos para análise por <i>Headspace</i> .....	76
Figura 20 - Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho .....	77
Figura 21 – Cinética de extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de CO <sub>2</sub> de 8,33 g/min .....	82
Figura 22 - Modelagem matemática da cinética da extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de CO <sub>2</sub> de 8,33 g/min.....	84
Figura 23 - Efeito de diferentes teores de cossolvente na extração supercrítica de mangaba (300 bar/60 °C).....	103

Figura 24 - Efeito de diferentes temperaturas na extração supercrítica de mangaba a 300 bar .....	104
Figura 25 - Curva de calibração do padrão ácido gálico.....	131
Figura 26 – Curva de calibração: inibição do radical ABTS versus concentração do padrão trolox.....	131
Figura 27 – Rendimento mássico dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD.....	133
Figura 28 – Rendimento mássico das ESC da MD a 300 bar com CO <sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	134
Figura 29 – Rendimento mássico comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO <sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	134
Figura 30 – Compostos fenólicos totais dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD .....	135
Figura 31 – Compostos fenólicos totais comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO <sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	135
Figura 32 - Compostos fenólicos totais da MD extraídos pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba .....	136
Figura 33 – Atividade antioxidante pelo método DPPH dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD .....	136
Figura 34 - Atividade antioxidante pelo método DPPH das ESC da MD a 300 bar com CO <sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	137
Figura 35 - Atividade antioxidante pelo método DPPH comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO <sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	137
Figura 36 - Atividade antioxidante pelo método DPPH da mangaba inteira desidratada pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba.....	138
Figura 37 – Atividade antioxidante pelo método do ABTS dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD.....	138
Figura 38 - Atividade antioxidante das ESC da MD a 300 bar com CO <sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	139
Figura 39 - Atividade antioxidante pelo método do ABTS comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO <sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	139
Figura 40 - Atividade antioxidante pelo método do ABTS da mangaba inteira desidratada pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba.....	140
Figura 41 – Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema β-caroteno/ácido linoleico dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD .....	140



Figura 42 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico das ESC da MD a 300 bar com CO <sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	141
Figura 43 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO <sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações .....	141
Figura 44 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico da MD pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba ...	142



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas da fruta mangaba de acordo com diferentes autores .....	33
Tabela 2 - Constante dielétrica dos solventes utilizados nas extrações.....	54
Tabela 3 - Massa específica do dióxido de carbono ( $pCO_2$ ) de acordo com a temperatura e pressão de operação .....	62
Tabela 4 – Rendimento mássico do despolpamento e da desidratação da mangaba .....	79
Tabela 5 – Composição nutricional da mangaba <i>in natura</i> (MN) e da mangaba desidratada (MD).....	80
Tabela 6 – Caracterização do leito de partículas.....	81
Tabela 7 – Parâmetros da cinética de extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de $CO_2$ de 8,33 g/min em função da etapa de extração ....	83
Tabela 8 – Parâmetros da modelagem obtidos pela aplicação de modelos matemáticos da cinética da extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de $CO_2$ de 8,33 g/min .....	85
Tabela 9 – Rendimento mássico ( $X_0$ ) dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão .....	87
Tabela 10 – Teor de compostos fenólicos dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes.....	91
Tabela 11 – Atividade antioxidante pelo método de captura do radical DPPH dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes	94
Tabela 12 – Atividade antioxidante pelo método de captura do radical ABTS dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes	97
Tabela 13 – Atividade antioxidante pelo método do $\beta$ -caroteno dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes.....	100
Tabela 14 – Índice de peróxidos em função do tempo e dos tratamentos avaliados durante a termoxidação em estufa.....	105
Tabela 15 - Perfis químicos determinados por CG/FID de extratos de mangaba obtidos por diferentes técnicas de extração (continua) .....	108
Tabela 16 - Perfis químicos determinados por <i>Headspace</i> de extratos de mangaba obtidos por diferentes técnicas de extração (continua) .....	112
Tabela 17 - Extrato de ESC a 300 bar/40 °C/ $CO_2$ puro de mangaba por CG/FID .....	143
Tabela 18 - Extrato de ESC a 300 bar/50 °C/ $CO_2$ puro de mangaba por CG/FID .....	144
Tabela 19 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C/ $CO_2$ puro de mangaba por CG/FID .....	145
Tabela 20 - Extrato de SOX-Hex de mangaba por CG/FID.....	145
Tabela 21 - Extrato de MAC-Hex de mangaba por CG/FID .....	146
Tabela 22 - Extrato de ULT-Hex de mangaba por CG/FID.....	147
Tabela 23 - Extrato de ÓleoF-oliva de mangaba por CG/FID .....	148
Tabela 24 - Extrato de ÓleoQ-oliva de mangaba por CG/FID.....	149
Tabela 25 - Óleo de oliva puro por CG/FID .....	150

Tabela 26 - Extrato de ÓleoF-soja de mangaba por CG/FID.....	151
Tabela 27 - Óleo de soja puro por CG/FID.....	152
Tabela 28 - Extrato de ÓleoQ-soja de mangaba por CG/FID .....	153
Tabela 29 - Extrato de ULT-Hex de mangaba por Headspace (continua) .....	154
Tabela 30 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C/CO <sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace .....	156
Tabela 31 - Extrato de SOX-Hex de mangaba por Headspace (continua).....	157
Tabela 32 - Extrato de ULT-EtOH de mangaba por Headspace.....	158
Tabela 33 - Extrato de MAC-Hex de mangaba por Headspace (continua).....	159
Tabela 34 - Extrato de SOX-EtOH de mangaba por Headspace.....	161
Tabela 35 - Extrato de ESC a 300 bar/40 °C/CO <sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace .....	162
Tabela 36 - Extrato de MAC-água de mangaba por Headspace .....	162
Tabela 37 - Extrato de MAC-EtOH de mangaba por Headspace .....	163
Tabela 38 - Extrato de SOX-água de mangaba por Headspace .....	164
Tabela 39 - Extrato de ULT-água de mangaba por Headspace.....	164
Tabela 40 - Extrato de ESC a 300 bar/50 °C/CO <sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace .....	165
Tabela 41 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C + 5 % de EtOH de mangaba por Headspace.....	165
Tabela 42 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C + 10 % de EtOH de mangaba por Headspace.....	166
Tabela 43 - Extrato de ÓleoF-soja de mangaba por Headspace .....	166
Tabela 44 - Extrato de ÓleoQ-soja de mangaba por Headspace.....	167
Tabela 45 - Óleo de soja puro por Headspace.....	167
Tabela 46 - Extrato de ÓleoF-oliva de mangaba por Headspace.....	168
Tabela 47 - Extrato de ÓleoQ-oliva de mangaba por Headspace .....	168
Tabela 48 - Óleo de oliva puro por Headspace .....	169
Tabela 49 - Polpa com casca sólida desidratada de mangaba por Headspace..	169
Tabela 50 - Mangaba inteira desidratada (polpa, casca e semente) sólida por Headspace.....	170
Tabela 51 - Polpa com casa sólida <i>in natura</i> de mangaba por Headspace .....	171
Tabela 52 - Semente <i>in natura</i> sólida de mangaba por Headspace .....	171
Tabela 53 - Semente desidratada sólida de mangaba por Headspace.....	171
Tabela 54 - Semente sólida desidratada de mangaba por Headspace .....	172
Tabela 55 - Resíduo sólido ESC a 300 bar/60 °C/CO <sub>2</sub> puro por Headspace ...	172
Tabela 56 - Extrato MAC-EtOH do resíduo da ESC a 300 bar/60 °C/CO <sub>2</sub> puro por Headspace .....	173
Tabela 57 - Extrato MAC-EtOH da mangaba inteira <i>in natura</i> por Headspace .....	173
Tabela 58 - Extrato MAC-EtOH da semente desidratada por Headspace .....	174

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Atividade antioxidante  
Abs – Absorbância  
ABTS – Radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)  
Al – Aldeído  
AI – Ácido graxo insaturado  
Alc – Álcool  
Am - Amina  
ANOVA – Análise de variância  
AOCS – *American Oil Chemists' Society*  
AS – Ácido graxo saturado  
BHT – Butil-hidroxi-tolueno  
Ce – Cetona  
CER – Etapa de extração constante (*Constant Extraction Rate*)  
CFT – Compostos fenólicos totais  
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento  
DCP – Etapa Difusional (*Diffusion Controlled Period*)  
DPPH – Radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila  
EAG – Equivalente ao Ácido Gálico  
EMQ – Erro médio quadrático  
ES - Éster  
ESC – Extração Supercrítica  
EtOH – Etanol  
Fe - Fenol  
FER – Etapa de Extração Decrescente (*Falling Extraction Rate*)  
GRAS – Geralmente reconhecido como seguro (*Generally Recognized as Safe*)  
HA – Hidrocarboneto aromático  
HC – Hidrocarboneto cíclico  
Hex – Hexano  
HL – Hidrocarboneto linear  
IAL – Instituto Adolfo Lutz  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
IP – Índice de peróxidos  
MAC – Maceração  
MB – Monoterpeno bicíclico  
MBP – Métodos a baixa pressão  
MD – Mangaba inteira desidratada  
Meq – Miliequivalente  
MN – Mangaba inteira *in natura*  
MT - Monoterpeno  
ND – Não determinado  
NIST – *National Institute of Standards and Technology*  
ÓleoF – Extração com óleo a frio  
ÓleoQ – Extração com óleo a quente

Ox - Oxirano

PA – Para análise

pH – potencial hidrogênio-iônico

R – Resíduo da extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C

SD – Semente de mangaba desidratada

SOX – Soxhlet

SSP – *Single Sample Plate*

TEAC – atividade antioxidante equivalente ao trolox (*Trolox equivalent antioxidant capacity*)

T - Temperatura

TP – Terpeno

ULT – Ultrassom

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

% - percentual  
b - parâmetro adimensional ajustável do modelo de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999)  
b - parâmetro ajustável de Martínez et al. (2003)  
bar – unidade de pressão  
cm<sup>3</sup> - centímetro cúbico  
CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono  
D - coeficiente de difusão do modelo de Crank (1975)  
D - coeficiente de difusão do modelo de Gaspar et al. (2003)  
DL<sub>50</sub> – dose letal para atingir 50 %  
D<sub>p</sub> – diâmetro médio da partícula sólida  
EC<sub>50</sub> – concentração de antioxidante que ocasiona redução em 50 % da absorvância do radical DPPH  
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – dicromato de potássio  
K<sub>xa</sub> - coeficiente de transferência de massa para a fase sólida  
K<sub>ya</sub> - coeficiente de transferência de massa para a fase fluida  
m/m – massa/massa  
m/v – massa/volume  
M<sub>CER</sub> - taxa de extração da etapa de velocidade constante  
mesh – abertura da peneira (série de Tyler)  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – persulfato de sódio  
NaCl- cloreto de sódio  
P<sub>c</sub> – pressão crítica  
ppm – partes por milhão  
R<sup>2</sup> - coeficiente de determinação  
rpm – rotação por minuto  
sc-CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono supercrítico  
Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> – Vazão de dióxido de carbono  
T<sub>c</sub> – temperatura crítica  
t<sub>CER</sub> - duração da etapa de velocidade constante  
t<sub>m</sub> - parâmetros ajustáveis de Martínez et al. (2003)  
X<sub>0</sub> – rendimento mássico  
X<sub>k</sub> - razão mássica de soluto de difícil acesso  
Y<sub>s</sub> – solubilidade do extrato  
ε – porosidade  
ρ<sub>a</sub> – massa específica aparente do sólido  
ρ<sub>CO<sub>2</sub></sub> - massa específica do dióxido de carbono  
ρ<sub>r</sub> – massa específica real do sólido





## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS .....	29
1.1.1 <i>Objetivos específicos</i> .....	30
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>31</b>
2.1 MANGABA.....	31
2.1.1 <i>Características, composição e produção</i> .....	31
2.1.2 <i>Atividades biológicas</i> .....	34
2.1.2.1 <i>Atividade antioxidante (AA)</i> .....	35
2.1.3 <i>Perfil químico volátil</i> .....	37
2.1.3.1 <i>Terpenos</i> .....	38
2.1.3.2 <i>Ciclitóis</i> .....	38
2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO.....	38
2.2.1 <i>EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA (ESC)</i> .....	40
2.2.1.1 <i>Fluido supercrítico</i> .....	40
2.2.1.1.1 <i>Utilização de cossolvente</i> .....	42
2.2.1.2 <i>Aplicações da ESC</i> .....	42
2.2.1.3 <i>Modelagem matemática</i> .....	45
2.3 TERMOXIDAÇÃO ACELERADA .....	47
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
3.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	52
3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE EXTRATO .....	53
3.3.1 <i>Métodos a baixa pressão (MBP)</i> .....	53
3.3.1.1 <i>Soxhlet (SOX)</i> .....	54
3.3.1.2 <i>Ultrassom (ULT)</i> .....	55
3.3.1.3 <i>Maceração (MAC)</i> .....	55
3.3.1.4 <i>Extração com óleo</i> .....	56
3.3.2 <i>Extração supercrítica (ESC)</i> .....	56
3.3.2.1 <i>Unidade de extração</i> .....	56
3.3.2.2 <i>Cinética de extração</i> .....	58
3.3.2.3 <i>Extração supercrítica com CO<sub>2</sub></i> .....	59
3.3.2.4 <i>Extração supercrítica com cossolvente</i> .....	60
3.3.2.5 <i>Caracterização do leito de partículas</i> .....	60
3.3.2.5.1 <i>Massa específica aparente (<math>\rho_a</math>)</i> .....	60
3.3.2.5.2 <i>Massa específica real (<math>\rho_r</math>)</i> .....	61
3.3.2.5.3 <i>Porosidade (<math>\epsilon</math>)</i> .....	61
3.3.2.5.4 <i>Diâmetro médio</i> .....	61
3.3.2.6 <i>Determinação da massa específica do solvente supercrítico</i> .....	62
3.3.2.7 <i>Solubilidade do extrato de mangaba em sc-CO<sub>2</sub></i> .....	62
3.3.2.8 <i>Modelagem matemática</i> .....	63
3.3.3 <i>Tratamento do extrato</i> .....	63

3.4	COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	64
3.4.1	<i>Compostos fenólicos totais (CFT)</i> .....	65
3.4.2	<i>Captura do radical DPPH</i> .....	66
3.4.3	<i>Captura do radical ABTS</i> .....	68
3.4.4	<i>Descoloração do sistema <math>\beta</math>-caroteno/ácido linoleico</i> .....	70
3.5	TERMOXIDAÇÃO ACELERADA EM ESTUFA.....	71
3.5.1	<i>Índice de peróxidos (IP)</i> .....	72
3.6	AVALIAÇÃO DE OUTRAS FORMAS DE APRESENTAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	73
3.7	PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS .....	74
3.7.1	<i>CG-FID</i> .....	75
3.7.2	<i>Headspace</i> .....	75
3.7.3	<i>Identificação de compostos</i> .....	76
3.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	76
3.9	RESUMO DE EXPERIMENTOS .....	76
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>79</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DO LEITO DE PARTÍCULAS	79
4.2	CINÉTICA E MODELAGEM DA ESC.....	81
4.3	RENDIMENTO MÁSSICO ( $X_0$ ).....	86
4.4	COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	89
4.4.1	<i>Compostos fenólicos totais (CFT)</i> .....	89
4.4.2	<i>Captura do radical DPPH</i> .....	92
4.4.3	<i>Captura do radical ABTS</i> .....	95
4.4.4	<i>Descoloração do sistema <math>\beta</math>-caroteno/ácido linoleico</i> .....	98
4.5	AVALIAÇÃO GLOBAL DA ESC PARA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA MANGABA.....	102
4.6	TERMOXIDAÇÃO ACELERADA EM ESTUFA .....	104
4.7	PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS .....	106
4.7.1	<i>CG/FID</i> .....	106
4.7.2	<i>Headspace</i> .....	110
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>115</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>117</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>119</b>
	<b>APÊNDICE A - CURVAS DOS PADRÕES DAS ANÁLISES DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA POR GRUPOS .....</b>	<b>133</b>

<b>APÊNDICE C – RESULTADO GERAL DA CROMATOGRAFIA GASOSA .....</b>	<b>143</b>
<b>ANEXO A - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA MANGABA.....</b>	<b>175</b>
<b>ANEXO B – MODELOS MATEMÁTICOS .....</b>	<b>177</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A mangaba é uma fruta bastante apreciada por seu sabor e aroma peculiares, é cultivada principalmente na região Nordeste do Brasil, e pode ser consumida tanto *in natura* ou em forma de polpa, suco ou sorvete, ressaltando a significância da fruticultura para a economia do país. Existem poucos trabalhos científicos relacionados à mangaba, contudo é amplamente utilizada na medicina popular e possui atividade biológica comprovada.

Outrossim, nos últimos anos tem havido um aumento da consciência sobre saúde e da demanda por alimentos nutritivos de alta qualidade, como consequência de um estilo de vida mais saudável. A inclusão de vegetais à dieta é unânime, visto que contêm elevada concentração e variedade de nutrientes, bem como estudos têm indicado a redução do risco de doenças com o consumo de frutas e verduras.

É de suma importância desenvolver novos processos na indústria que viabilizem maior exploração da qualidade nutricional da mangaba, especialmente no que se diz respeito ao seu potencial antioxidante, seja como possível alimento funcional para o homem, quanto para serem isolados compostos antioxidantes com aplicabilidade nas indústrias de alimentos, farmacêutica, cosmética e de aromas. Desta forma, é imprescindível o estudo da mangaba, veiculando sua importância tecnológica, e possível aplicação industrial, de forma a agregar valor, aumentar a produção e possibilitar maior fonte de renda para os catadores de mangaba.

Até o momento, ainda não foram encontrados trabalhos realizando o estudo da extração supercrítica da mangaba, a qual é uma técnica *green*, seletiva e que permite a seleção e separação de compostos de interesse. Outros métodos tradicionais de obtenção do extrato da mangaba também são imprescindíveis, sobretudo para efeito de comparação dos resultados de rendimento e potencial antioxidante.

### 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi obter extratos de mangaba com atividade antioxidante e compostos fenólicos a partir de diferentes técnicas a baixa e altas pressões.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- a) Obter extratos de mangaba desidratada (polpa, casca e semente) por métodos a baixa pressão (MBP): Soxhlet, maceração, ultrassom), com três solventes orgânicos (água, etanol e hexano) e pela extração com óleo vegetal (soja e oliva) a frio e a quente;
- b) Realizar a cinética de extração supercrítica (ESC) com dióxido de carbono, ajustar modelos matemáticos à cinética e avaliar o efeito da temperatura;
- c) Avaliar o teor de compostos fenólicos totais (CFT) e a atividade antioxidante (AA) dos extratos quanto a: captura do radical DPPH, captura do radical ABTS e descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico;
- d) Avaliar a aplicação de cossolvente em diferentes concentrações na ESC;
- e) Avaliar outras formas de apresentação da matéria-prima: mangaba *in natura*, sementes desidratadas e resíduo da ESC de mangaba, utilizando o melhor método selecionado quanto o teor de CFT e AA;
- f) Realizar teste de teste de estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado dos melhores extratos de mangaba obtidos por ESC e MBP;
- g) Avaliar o perfil químico volátil dos extratos.

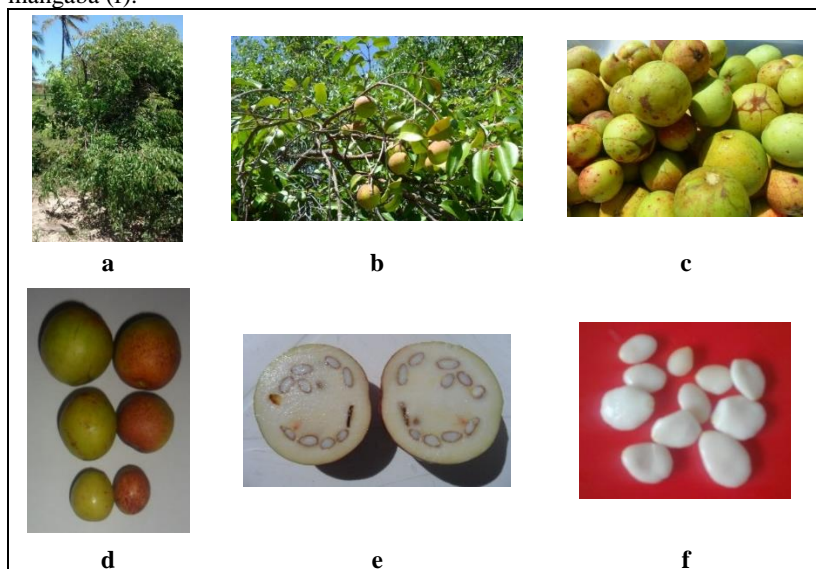
## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MANGABA

#### 2.1.1 Características, composição e produção

A mangabeira (*Hancornia speciosa*, Gomes), planta da família das apocinaceas, é encontrada na região tropical da América do Sul e, no Brasil, é encontrada nas regiões Centro-Oeste, Sudeste, Norte e, principalmente, no Nordeste, nas áreas de tabuleiros e baixadas litorâneas, ambiente de solos pobres, de textura arenosa e de fácil drenagem (VIEIRA NETO et al., 2002). Tem porte médio entre 2-10 m de altura, tronco tortuoso, áspero e bastante ramificado (Figura 1a). A mangabeira tem potencial para exploração frutífera devido à busca de diversificação da oferta de frutas nativas e exóticas (Figuras 1b e 1c), e também para produção de látex para fabricação de borracha (FERREIRA, 2009). A frutificação da planta ocorre principalmente de janeiro a abril ou julho a outubro (SOARES et al., 2004).

Figura 1 - Mangabeira (a); frutos da mangabeira (b); mangabas colhidas (c); variedade do tamanho e cor das mangabas (d); mangaba partida (e); sementes de mangaba (f).



Fonte: Autora

Seu fruto, a mangaba, tem aceitação em crescimento por apresentar boa digestibilidade, valor nutritivo, aroma e sabor peculiares, ratificado pela significância da palavra mangaba, que é “coisa boa de comer”, podendo ser consumida *in natura* ou ser utilizada na agroindústria para fabricação de polpa, suco, sorvete, licor e doces (FERREIRA, 2009; SILVA JUNIOR, 2004).

Os frutos são do tipo baga, ou seja, suas sementes estão dispersas no mesocarpo (Figura 1e), de tamanho, formato e cores variados: normalmente arredondados ou elipsoidais, amarelados ou esverdeados, com ou sem pigmentação avermelhada, com polpa amarela adocicada (Figura 1d). Suas sementes são achatadas e discóides (Figura 1f). Em média, os frutos têm cerca de 4 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro. As sementes têm 0,9 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro (CARDOSO et al., 2014; GONÇALVES et al., 2013).

Segundo Vieira Neto (2002), os frutos “de vez” são as mangabas totalmente desenvolvidas, com cor esverdeada-amarelada, colhidas diretamente da planta-mãe. Alves et al. (2006) salientam quem o estágio de maturação verde-maduro corresponde ao “de vez”, de modo que a fruta apresenta cor amarelada, algumas manchas, com polpa branca e levemente macia em relação à firmeza. Além disso, o termo verde-maduro é utilizado para identificar frutas que atingiram a maturidade fisiológica, ou que vão atingir o máximo de qualidade comestível, mas que ainda estão no início da maturação. Frutos colhidos neste estágio completam sua maturação em 2-4 dias e a mangaba apresenta comportamento respiratório do tipo climatérico (ALVES et al., 2006).

A Tabela 1 apresenta informações sobre a composição química da mangaba de acordo com dados disponíveis na literatura. A mangaba é uma fruta ácida, com pH entre 2-3, acidez titulável em torno de 1 g ácido cítrico/100 g, teor de sólidos solúveis próximo a 13-15 °Brix, 110 mg/100 g de potássio, 0,41 mg/100 g de cobre, 2,18 mg/100 g de zinco e 2,21 mg/100 g de zinco (ASSUMPÇÃO et al., 2014; CARDOSO et al., 2014; CARNELOSSI et al., 2004; LIMA et al., 2015a).

As sementes de mangaba provenientes de uma indústria de polpa de Sergipe foram aproveitadas na forma de biomassa para produção de bio-óleo a partir de pirólise em pesquisa desenvolvida por Santos et al. (2015). O teor de óleo foi determinado por Soxhlet com hexano (SOX-Hex) e diferentes condições operacionais foram avaliadas no processo de pirólise. O bio-óleo apresentou 7,78 % de umidade, 1,87 % de cinzas e  $27,33 \pm 0,37$  % de rendimento mássico. Acerca do teor de componentes estruturais da biomassa: 11,98 % de fibras, 17,07 % de celuloses, 22,57 % de hemicelulose e 10,16 % de lignina.



Tabela 1 - Características físico-químicas da fruta mangaba de acordo com diferentes autores

<b>Constituintes (%)</b>	<b>SILVA et al. (2008)</b>	<b>ASSUMPCÃO et al. (2014)</b>	<b>CARDOSO et al. (2014)</b>	<b>LIMA et al. (2015a)</b>
Umidade	82,4 ± 0,1	83,3 ± 0,2	83,0 ± 1,4	82,5 ± 0,2
Proteínas	1,2 ± 0,4	0,86 ± 0,03	0,8 ± 0,1	1,20 ± 0,06
Carboidratos	10,0 ± 0,2	8,61 ± 0,01	2,3 ± 0,2	11,6 ± 0,3
Lipídios	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,29 ± 0,05
Cinzas	0,58 ± 0,02	0,43 ± 0,01	0,6 ± 0,1	-
Fibras	3,4 ± 0,2	4,50 ± 0,01	11,6 ± 0,8*	-

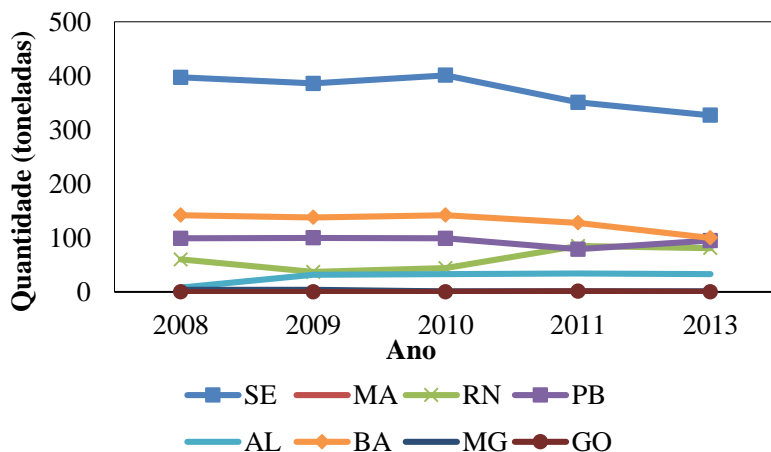
\*Fibra alimentar total

Apesar do seu potencial econômico, o extrativismo da mangaba tem sido a forma predominante de exploração, caracterizado em grande parte pela produção silvestre com ocupação de mão-de-obra não qualificada nos pomares nativos, salientando a importância da cultura da mangaba para as populações da zona rural, que têm esta com fonte de renda (FERREIRA, 2009). As frutas representam uma oportunidade para os produtores locais para obter acesso a mercados especiais, onde os consumidores colocam ênfase no caráter exótico e na presença de nutrientes capazes de prevenir doenças (RUFINO et al., 2010).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) fornece os dados da produção da fruta mangaba no decorrer dos anos e a Figura 2 corrobora a informação de que o Nordeste brasileiro é o principal produtor, destacando-se os estados de Sergipe e Bahia. No Centro-Oeste, tem-se Goiás e no Sudeste, Minas Gerais, ambos com pequena produção. Nos dois estados mais produtores, a quantidade de frutos reduziu com o passar do tempo, o que pode ser explicado devido às dificuldades como alta perecibilidade, curta vida útil, baixa produtividade e falta de um sistema de produção bem definido, com técnicas de plantio adequadas, sistema de pós-colheita que amplie a sua comercialização e, conseqüentemente, conquiste maior mercado consumidor. Ressalta-se a necessidade de levar aos produtores os conhecimentos técnicos disponíveis, no sentido de viabilizar o incremento da área explorada, principalmente frente à concorrência com monoculturas, como os coqueirais e canaviais (FERREIRA, 2009; VIEIRA NETO et al., 2002).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2015), o preço médio em abril de 2015 pago ao extrativista é maior na Bahia, correspondendo a R\$4,0/kg de mangaba, seguido de Sergipe por R\$3,25/kg.

Figura 2 - Produção de mangaba em toneladas nos estados mais representativos no Brasil entre os anos de 2008 e 2013.



Fonte: Adaptado de IBGE (BRASIL, 2015).

### 2.1.2 Atividades biológicas

As aplicações da mangaba na medicina popular estão bem difundidas, mas a maior parte dos estudos científicos focam nas partes da planta, como casca, folha, raiz e látex, faltando mais dados acerca das propriedades biológicas da fruta (LIMA et al., 2015a).

Nogueira et al. (2004) relatam que o suco leitoso da mangaba, rico em látex, é usado como medicamento caseiro para tratamento de tuberculose e úlcera.

Marinho et al. (2011) indicaram que o látex extraído do caule da mangabeira apresentou atividade anti-inflamatória em animais, confirmando o uso popular desta planta para tratar doenças, como úlceras, verrugas, inflamações, acne, infecção fúngica. Moraes et al. (2008) também avaliaram a casca da mangabeira quanto à proteção gástrica em animais, revelando que houve um aumento da mucosa gástrica, além de apresentar atividade antioxidante (AA).

O extrato etanólico das folhas da mangabeira apresentou efeito potencial anti diabetes e isto dá suporte a sua utilização na medicina tradicional. Bornesitol, ácidos quínico e clorogênico foram identificados no extrato etanólico, enquanto que ésteres de lupeol e  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina

foram encontrados na fração extraída por diclorometano (PEREIRA et al., 2015).

Em estudo da atividade citotóxica de nove plantas medicinais brasileiras contra células cancerígenas, o extrato do látex da fruta mangaba proveniente de Sergipe conseguiu inibir  $12,2 \pm 1,6$  % dos melanomas e  $25,8 \pm 7,9$  % das células de glioblastoma (RIBEIRO et al., 2012).

O extrato etanólico da fruta mangaba apresentou atividade citotóxica em microcrustáceo, com dose letal igual a  $219,2 \pm 2,3$   $\mu\text{g/mL}$  (ASSUMPÇÃO et al., 2014).

O efeito antimutagênico em tecidos da medula óssea e do cólon da polpa de mangaba foi avaliado em camundongos e a mangaba apresentou efeito protetor, evidenciando seu potencial como alimento funcional (LIMA et al., 2015).

#### 2.1.2.1 Atividade antioxidante (AA)

Carnelossi et al. (2004) avaliaram a polpa *in natura* de mangaba verde-madura (“de vez”) proveniente de Sergipe, a qual apresentou um teor elevado de  $252,7 \pm 7,5$  mg/100 g de ácido ascórbico.

A cinética da capacidade de sequestrar o radical DPPH de 7 frutas do nordeste brasileiro foi caracterizada por Rufino et al. (2009), e o extrato metanólico/cetônico da mangaba oriunda do estado do Piauí resultou na segunda melhor fruta em relação ao teor de vitamina C ( $431,0 \pm 6,7$  mg/100 g) e a terceira melhor quanto ao teor de compostos fenólicos extraíveis ( $172,0 \pm 31,1$  mg/100 g).

O extrato metanólico/acetônico da polpa com casca da mangaba fresca oriunda do estado de Piauí, em estudo de 18 frutos tropicais não-tradicionais do Brasil, apresentou  $90,8 \pm 1,2$  % de umidade,  $190,00 \pm 1,91$  mg/100 g de vitamina C,  $0,40 \pm 0,11$  mg/100 g de antocianinas totais,  $15,0 \pm 1,1$  mg/100 g de flavonoides amarelos,  $0,30 \pm 0,05$  mg/100g de carotenoides totais. Na mesma pesquisa, a fruta fresca foi liofilizada, rendendo cerca de 10 % de amostra seca, e foram realizados testes de AA. A amostra fresca resultou em  $169,0 \pm 21,5$  mg EAG/100 g de compostos fenólicos totais (CFT),  $3385 \pm 349$  g/g DPPH e  $14,6 \pm 1,8$   $\mu\text{mol}$  trolox/g, enquanto que a amostra liofilizada apresentou  $935 \pm 37$  mg EAG/100 g de CFT,  $890,0 \pm 69,1$  g/g DPPH e  $163,0 \pm 11,7$   $\mu\text{mol}$  trolox/g, respectivamente. A desidratação proporcionou melhor AA para o método ABTS, mas para o DPPH não. Ao comparar a mangaba com os demais frutos analisados, a amostra fresca ficou em 11ª ordem em capacidade de

capturar o radical DPPH e em 12<sup>a</sup> ordem em capturar o radical ABTS, já a amostra seca ficou em 12<sup>a</sup> e 14<sup>a</sup>, respectivamente. Além disso, segundo a classificação dos autores, a mangaba fresca estava na categoria médio com relação ao teor de CFT, enquanto que a mangaba seca estava na categoria de baixo teor (RUFINO et al., 2010).

O sobrenadante centrifugado filtrado da polpa com casca da mangaba fresca oriunda do estado do Ceará foi estudado por Almeida et al. (2011) em relação a sua AA juntamente com outras dez frutas exóticas do Nordeste brasileiro. Como resultado, os autores relataram que a mangaba apresentou o maior teor de vitamina C entre as frutas estudadas correspondendo a  $96,3 \pm 1,7$  mg AA/100 g, o segundo maior teor de CFT  $98,8 \pm 5,6$  mg EAG/100 g e  $0,79 \pm 0,4$  mg AT/100 g de antocianinas totais. Os testes de captura dos radicais ABTS e DPPH foram expressos de dois modos diferentes: equivalente ao trolox e equivalente à vitamina C. Em todos os casos a mangaba foi a segunda melhor fruta com relação à AA. ABTS:  $10,84 \pm 0,13$   $\mu$ mol TEAC/g e  $162,57 \pm 2,02$  mg VCEAC/100 g; DPPH:  $5,27 \pm 0,34$   $\mu$ mol TEAC/g e  $118,78 \pm 9,43$  mg VCEAC/100 g (ALMEIDA et al., 2011).

Gomes et al. (2013) identificaram e quantificaram seis ácidos fenólicos em polpa de mangaba e os resultados indicaram que ela contém:  $113,4$   $\mu$ g/g de ácido clorogênico,  $32,1$   $\mu$ g/g de ácido p-cumárico e  $1,5$   $\mu$ g/g de ácido ferúlico.

O extrato metanólico/acetônico de frutos da mangaba oriunda do estado do Mato Grosso apresentou EC<sub>50</sub> igual a 3050 g fruta/g DPPH, indicando que a fruta possui habilidade de sequestrar radicais livres. O mesmo extrato foi analisado qualitativamente e foi verificada a presença de fenóis, flavonóides e taninos (ASSUMPTÃO et al., 2014).

Em pesquisa de carotenoides e vitaminas antioxidantes de frutas do cerrado brasileiro, a polpa de mangaba proveniente do estado de Minas Gerais resultou nos seguintes teores:  $0,11 \pm 0,01$  mg/100 g de carotenoides totais, sendo  $0,06 \pm 0,01$  mg/100 g de  $\beta$ -caroteno,  $0,05 \pm 0,01$  mg/100 g de  $\beta$ -criptoxantina e  $7,47 \pm 0,40$  RAE de vitamina A total;  $98,3 \pm 19,6$   $\mu$ g/100 g de folatos totais;  $2732,5 \pm 77,8$   $\mu$ g/100 g de vitamina E total, sendo que o composto majoritário foi o  $\alpha$ -tocotrienol correspondendo a  $2129,2 \pm 724,7$   $\mu$ g/100 g;  $165,82 \pm 24,46$  mg/100 g de vitamina C total, sendo que  $102,77 \pm 12,82$  mg/100 g correspondente a ácido ascórbico e  $63,04 \pm 17,62$  mg/100 g de ácido dehidroascórbico. Dentre as frutas analisadas, a mangaba foi a que apresentou o maior teor de vitamina E e C (CARDOSO et al., 2014).

Lima et al. (2015a) pesquisaram a polpa com casca de mangabas maduras provenientes de Minas Gerais e indicaram que o extrato obtido

por fracionamento com solução aquosa de metanol apresentou  $255,90 \pm 34,89$  mg/100 g de ácido ascórbico, de modo que a recomendação diária de consumo de ácido ascórbico seria 75 mg/dia, sendo suficiente ingerir 30 g (1 fruta) por dia. Além de:  $0,69 \pm 0,79$  mg/100g de carotenoides totais,  $352,98 \pm 37,09$  mg/100g de compostos fenólicos totais (CFT) e de acordo com a AA pelo método de captura do radical DPPH uma  $EC_{50}$  igual a  $489,53 \pm 18,96$  g fruta/g DPPH. No mesmo estudo, o perfil fenólico individual avaliado por cromatografia líquida indicou a presença de flavonoides ( $0,79 \pm 0,12$  mg/100g de catequina e  $10,26 \pm 1,13$  mg/100 g de rutina) e não-flavonoides ( $0,12 \pm 0,08$  mg/100 g de ácido gálico,  $18,09 \pm 1,68$  mg/100 g de ácido clorogênico,  $0,43 \pm 0,05$  mg/100 g de ácido vanílico e  $0,13 \pm 0,07$  mg/100 g de ácido rosmarínico).

Lima et al. (2015b) propôs diferentes temperaturas (0, 6, 14, 21 °C) de armazenamento de mangabas provenientes de Minas Gerais e verificou a AA de extratos obtidos por fracionamento com solução aquosa de metanol a cada cinco dias. Foi verificado que a atividade antioxidante diminui ao decorrer de 20 dias de 60 para 40 % pelo método de captura do radical DPPH para todas as temperaturas avaliadas. Semelhantemente, o teor de CFT variou entre 490 a 390 mg EAG/100 g, tendo sido afetado pelo tempo de armazenamento. A redução da temperatura foi insuficiente para desacelerar a diminuição da AA dos extratos de mangaba.

### 2.1.3 Perfil químico volátil

Sampaio e Nogueira (2006), em estudo dos compostos voláteis da mangaba em três estágios de maturação diferentes, verificaram que os frutos imaturos contêm maior teor de monoterpenos oxigenados, como linalol, do que os frutos maduros, enquanto que os ésteres são compostos majoritários nos frutos maduros. Os frutos intermediários têm a composição intermediária entre os frutos maduros e imaturos.

Em outra pesquisa, verificou-se que os ésteres foram os compostos majoritários (68,11 %) encontrados na mangaba, além de terem sido identificados aldeídos, álcoois, hidrocarbonetos e cetonas (ASSUMPÇÃO et al., 2014).

A cromatografia gasosa da mangaba identificou 36 compostos no estudo realizado por Lima et al. (2015b), dos quais 25 % eram álcoois, 25 % aldeídos, 19 % terpenos, 9 % ésteres, 3 % cetonas e 19 % outros compostos. O monoterpeno linalol, o álcool dodecanol e o aldeído trans-2-hexanal foram observados em todas as temperaturas e tempos avaliados

ao decorrer do armazenamento refrigerado de mangaba em quatro temperaturas diferentes.

Na composição química das amostras de pirólise da semente de mangaba foram identificados nove grupos de compostos, na seguinte ordem decrescente de área percentual: ácidos > hidrocarbonetos > fenóis > cetonas > compostos nitrogenados > ésteres > álcoois > levoglucanos > monoglicérides (SANTOS et al., 2015).

### 2.1.3.1 Terpenos

Os triterpenos são um dos grupos de compostos naturais mais estruturalmente diversificados, com vários compostos que servem como importantes agentes farmacêuticos. Nos seres vivos, eles estão envolvidos na transmissão de mensagens sobre a presença de alimento e organismos nocivos, além de apresentarem função de defesa. Alguns triterpenos com atividades biológicas são: ácido betulínico como complemento dietético, ácidos madasiático e asiático como cicatrizantes, ácido ursólico para reduzir atrofia muscular, glicemia e colesterol (SILVA; DUARTE; VEIRA FILHO, 2014).

Nogueira et al. (2004) analisaram frutos de mangaba e identificaram uma mistura de triterpenos pentacíclicos contendo  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e lupeol e outra mistura composta por ésteres de 3- $\beta$ -o-acil lupeol.

### 2.1.3.2 Ciclitóis

A mangaba além de xantonas, flavonoides e triterpenos, apresenta também os ciclitóis, como o bornesitol, o qual contribui para os efeitos anti-hipertensivos e quimiopreventivos do extrato de mangaba. O extrato etanólico das folhas desidratadas de mangabeira provenientes do estado da Paraíba, apresentou teor de bornesitol em torno de 5,7 a 8,7 % (PEREIRA et al., 2012).

## 2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Andreo e Jorge (2006) salientam que antioxidantes naturais podem ser extraídos de vegetais por métodos tradicionais à pressão atmosférica com solventes orgânicos (água, diclorometano, etanol, clorofórmio, água acidificada, acetato de etila, hexano, éter de petróleo, metanol, acetona,

etc.), tais como: destilação, infusão, Soxhlet, ultrassom, fracionamento, maceração, agitação, como também podem ser obtidos utilizando a tecnologia supercrítica.

Segundo Rockenbach et al. (2008), diversos métodos e sistemas de solventes vêm sendo usados para a extração de compostos fenólicos de matérias vegetais, visando determinar a capacidade antioxidante. O tipo de solvente e a polaridade podem afetar a transferência de elétrons e átomos de hidrogênio, que é o aspecto-chave em testes de captura de radicais livres. A presença de compostos não antioxidantes nas soluções também pode afetar os resultados. O rendimento da extração e a composição do extrato dependem tanto do solvente utilizado como do método aplicado, que pode ser baseado em mecanismos químicos diferentes.

Além disso, sob o ponto de vista químico, não há como selecionar a metodologia mais eficiente para a extração de compostos bioativos que podem sofrer a influência de diversos fatores, tais como: a matéria-prima, o solvente, o tamanho da partícula, tempo, temperatura e pressão de extração. A utilização de solventes com constantes dielétricas distintas entre si tem como objetivo comparar seus resultados e encontrar a melhor alternativa para sua aplicação nos alimentos (ANDREO; JORGE, 2006).

Algumas etapas preliminares são imprescindíveis para facilitar o processo de extração e conservar os compostos antioxidantes obtidos, os quais são sensíveis ao oxigênio, a luz e ao calor. Para isso, os vegetais são desidratados (em estufa, liofilização, congelamento) e triturados, para assim, reduzir a interferência da água no contato solvente/sólido, aumentar a área de contato e inativar possíveis enzimas naturalmente presentes, como a lipoxigenase, responsável pela rancidez (ANDREO; JORGE, 2006).

Vários pesquisadores obtiveram extratos a baixa pressão de mangaba: hidrodestilação e fracionamento como mais elucidados (ALMEIDA et al., 2011; ASSUMPCÃO et al., 2014; CARDOSO et al., 2014; LIMA et al., 2015a; RUFINO et al., 2010; SAMPAIO; NOGUEIRA, 2006), mas nenhum por extração com óleo vegetal e com extração supercrítica até o momento. O grande problema dos solventes é a impossibilidade de elevado custo na etapa de remoção do solvente residual, além da possibilidade de alteração química do extrato e toxicidade ao consumidor (MAUL, 1999).

## 2.2.1 EXTRAÇÃO SUPERCÍTRICA (ESC)

A ESC é um processo baseado no contato entre uma amostra seca e um solvente pressurizado, o qual remove os compostos de interesse da fase sólida. Após a remoção, o extrato é separado do solvente pela redução da pressão. Esta técnica tem sido utilizada como uma alternativa às técnicas convencionais a pressão atmosférica, principalmente porque o extrato é livre de solventes orgânicos (MARTÍNEZ et al., 2003).

A extração com fluidos supercríticos tem vantagens em relação às técnicas tradicionais, como: ser um processo flexível devido à possibilidade de modular a seletividade do solvente, além de proporcionar extrato livre de solvente residual, além de não necessitar da parte mais dispendiosa que é a eliminação do solvente (REVERCHON; MARCO, 2006), não expor a matéria-prima à luz e ao oxigênio, fácil recuperação do extrato (CZAKOISKI et al., 2015). Uma das desvantagens da ESC é seu elevado custo devido aos materiais e estruturas resistentes a altas pressões (BRUNNER, 1994).

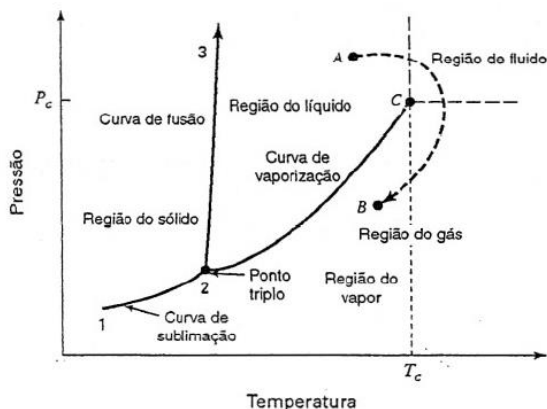
Nos últimos anos, a extração supercrítica conquistou um lugar de destaque nos processos industriais e quando utiliza dióxido de carbono como solvente é muito mais ecológica (MAUL, 1999).

### 2.2.1.1 Fluido supercrítico

“O estado de fluido supercrítico” é a condição termodinâmica denominada quando uma substância é elevada acima de sua temperatura e pressão críticas. Pelo diagrama de fases para uma substância pura, a temperatura crítica é aquela temperatura acima da qual o gás não pode mais ser liquefeito, não importando quanto se aumente a pressão. Analogamente, a pressão crítica é definida como a pressão acima da qual o gás não pode ser mais liquefeito, não importando quanto se diminua a temperatura (MAUL, 1999). Na Figura 3, o ponto C é conhecido como ponto crítico, cujas coordenadas  $P_c$  e  $T_c$  são a maior pressão e a maior temperatura nas quais se observa uma espécie de química pura em equilíbrio vapor/líquido (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).



Figura 3 – Diagrama PT para uma substância pura



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott (2005)

Uma substância possui propriedades intermediárias entre o líquido e o gás quando se encontra no estado supercrítico. A compressibilidade é semelhante de gás, a dissolução de solutos é como a de líquidos, a viscosidade é baixa como a de gás e a difusão é intermediária entre gás e líquido. Aliada a estas propriedades, a seletividade da extração de um substrato pode ser variada mudando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica (MAUL, 1999).

Inúmeros compostos têm sido avaliados como solventes na extração supercrítica, principalmente hidrocarbonetos como hexano, pentano, butano, propano, etc., mas o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o mais popular porque é seguro, facilmente disponível, não-carcinogênico, baixo custo, inerte, atóxico, não inflamável, permite operações supercríticas em relativamente baixas pressões e temperaturas ( $P_c = 73.8$  bar,  $T_c = 31$  °C) (REVERCHON; MARCO, 2006), permite a obtenção de um extrato GRAS (*Generally Recognized as Safe*) de acordo com Czaikoski et al., (2015), ou seja, seguro para ser aplicado em algum alimento. Além do mais, o  $\text{CO}_2$  volta ao estado gasoso após a descompressão, podendo ser recirculado no sistema através de processo adequado com baixa perda (menor que 2% - MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2011b), garantindo a obtenção de um extrato puro. A maior desvantagem do uso do  $\text{CO}_2$  seria a sua grande colaboração para o efeito estufa.

### 2.2.1.1.1 Utilização de cossolvente

A depender do composto alvo que se deseja extrair, é possível adicionar um cossolvente para atuar junto ao fluido supercrítico, promovendo uma modificação da polaridade. Os principais cossolventes são em sua maioria polares (etanol - EtOH, metanol, água etc.) conforme Melo et al. (2014). Assim sendo, o processo tecnológico passa a ser menos limpo, mas o que se deseja avaliar são os resultados que a presença de um modificador pode promover na extração à alta pressão, como aumento significativo do rendimento mássico ou da atividade antioxidante como verificado por Benelli et al. (2010), Liu et al. (2010) e Paes et al. (2014).

Existem diversos trabalhos que utilizam óleo vegetal como cossolvente na ESC com intuito de obter um óleo enriquecido em determinada classe de compostos lipofílicos, os quais podem conferir maior vida útil ao produto. Exemplos de matérias-primas vegetais submetidas a ESC com óleo são: extração de licopeno de tomate com óleos de avelã, amêndoa, amendoim e girassol (VASAPOLLO et al., 2004) e extração de carotenoides de cenoura com óleo de canola (SUN; TEMELLI, 2006).

### 2.2.1.2 Aplicações da ESC

Melo et al. (2014) afirmam que pela tendência das obras publicadas no período de 2000 a 2013, as frutas correspondem a apenas 10 % das matrizes vegetais avaliadas por ESC. Existem muitos trabalhos de ESC com frutas, inteiras ou com partes específicas como polpa, sementes ou resíduos agroindustriais.

Inicialmente, a ESC era difundida como um método a alta pressão para obter óleos, principalmente devido à polaridade do CO<sub>2</sub> supercrítico (*sc*-CO<sub>2</sub>), fluido mais comumente utilizado, o que faz com que mais compostos apolares fossem extraídos. Com o passar dos anos, observa-se uma alteração para a denominação do produto resultante da ESC, variando desde óleo-resina, resina, extrato a até o nome da classe de compostos específicos de interesse que podem ser isolados pela técnica. A seguir, são destacados alguns trabalhos encontrados na literatura com maior influência para esta pesquisa.

Araújo et al. (2000) avaliaram a fruta pupunha e após desidratar em estufa (60 °C/36 h) polpa e sementes separadamente, o teor de lipídios foi de 12,25 % na polpa e de 8,84 % nas sementes. A ESC com CO<sub>2</sub> foi realizada com polpa e sementes juntas a 50 °C e 250 bar, rendendo 13 %

(m/m). Na sequência, foi realizada uma nova ESC a 45 °C e 300 bar e o rendimento foi de 9 %. Foi verificado que a composição de ácidos graxos dos extratos variou bastante em relação à mudança das condições de pressão, temperatura e tempo da ESC, bem como quando é comparada ao extrato obtido pela extração por Soxhlet (ARAÚJO et al., 2000).

Oliveira, Kamimura e Rabi (2009) estudaram a ESC da polpa de pitanga liofilizada e triturada em diferentes condições de pressão (150-250 bar) e de temperatura (40-60 °C) com a utilização de 30 min de tempo estático,  $Q_{CO_2}$  de 0,0024 kg/min durante 3 h. O rendimento mássico variou entre 0,42 – 0,56 %.

Liu et al. (2010) estudaram a planta *Evodia rutaecarpa*, a qual produz frutos chamados popularmente de *Wu Zhu Yu* na China. Os frutos inteiros foram moídos e a ESC foi realizada com 5 min de tempo estático e foram avaliados os efeitos da pressão (200, 300, 400 bar), da temperatura (50, 60, 70 °C) e do tempo de extração (30, 60 e 90 min). A  $Q_{CO_2}$  foi de 2 mL/min e a de metanol (cossolvente) foi de 0,4 mL/min. Os resultados apontaram que o rendimento mássico do extrato obtido na ESC com CO<sub>2</sub> puro foi quatro vezes menor do que o rendimento obtido com cossolvente. O rendimento de alcaloides na extração por SOX-metanol foi semelhante ao da ESC, mas a pureza dos alcaloides extraídos foi muito inferior na extração a baixa pressão (LIU et al., 2010).

Czaikoski et al. (2015) analisaram a fruta gabiroba, a qual foi desidratada em estufa a 40 °C até atingir 12 % de umidade. Após ser triturada e peneirar todas as partes juntas da fruta, a ESC foi realizada com  $Q_{CO_2}$  de 2 cm<sup>3</sup>/min, durante 180 min, com a variação da pressão (150, 200 e 250 bar) e da temperatura (40, 60 e 80 °C). O rendimento dos extratos de ESC variou entre 0,88 – 3,90 %, enquanto que na extração por SOX-éter de petróleo foi de quase o dobro (6,79 ± 0,28 %). Ressalta-se que o maior rendimento foi na condição de menor pressão e menor temperatura (250 bar/40 °C), a qual proporcionou menor massa específica do solvente. Foi verificado que o aumento da temperatura não aumentou o rendimento e a taxa difusional não foi alcançada em nenhuma cinética realizada. O extrato obtido a 150 bar/80 °C resultou em maior teor de CFT, mas menor atividade antioxidante pela captura do radical DPPH (CZAIKOSKI et al., 2015).

Andrade et al. (2012) avaliaram a casca do grão de café, já que o Brasil é o maior produtor mundial e o seu consumo gera bastante resíduo. Após desidratação em estufa (45 °C/5 h) e trituração, a ESC foi realizada com  $Q_{CO_2}$  de 11 g/min, variando-se a pressão (100-300 bar) e a temperatura (40-60 °C). De acordo com a cinética, a duração da ESC foi de 4,3 h. Na melhor condição de rendimento e de AA, EtOH foi

adicionado como cossolvente em diferentes teores. Para comparar, métodos a baixa pressão (MBP) do tipo SOX e ultrassom (ULT) foram realizadas com diferentes solventes. O rendimento dos MBP variou em torno de 1,4 – 4,8 %, destacando-se SOX-EtOH. Já o rendimento da ESC com CO<sub>2</sub> puro estava entre 0,55 – 1,97 %, sobressaindo-se a pressão de 300 bar. A adição de EtOH como cossolvente elevou o rendimento para cerca de 2 % para a casca para os dois teores de EtOH estudados (4 e 8 %). Os MBP foram superiores em relação à AA ao comparar com a ESC com CO<sub>2</sub> puro e com cossolvente, percebendo-se que o EtOH como cossolvente melhorou o resultado de CFT e da equivalência ao trolox pelo método ABTS, além de diminuir a quantidade necessária de extrato para capturar 50 % do radical DPPH (ANDRADE et al, 2012).

Paes et al. (2014) estudaram o resíduo agroindustrial de mirtilo, de modo que uma parte dele foi liofilizado (-42 °C/48-72 h), outra parte mantida fresca e outra foi desidratada em estufa (40 °C/4-5 dias). A extração SOX do resíduo fresco foi realizada com diferentes solventes e o maior rendimento foi obtido com EtOH, o qual foi escolhido como solvente para as demais matérias-primas. Os extratos e as matérias-primas foram avaliados quanto à AA. O extrato de SOX do resíduo liofilizado apresentou resultados superiores de CFT e de DPPH, mas o resíduo fresco apresentou maior teor de antocianinas. Desta forma, a ESC do resíduo fresco foi realizada com CO<sub>2</sub> puro a 40 °C a 150-250 bar. O rendimento da ESC foi ao redor de 2 % e os melhores resultados de atividade antioxidante (AA) foram obtidos a 200 bar e esta foi a pressão escolhida. No próximo passo, diferentes cossolventes foram avaliados na ESC do resíduo fresco a 40 °C/200 bar, de modo que o rendimento aumentou para a faixa de 3,3-16 %, bem como a AA melhorou (PAES et al., 2014).

Benelli et al. (2010) avaliaram extratos obtidos por diferentes técnicas do resíduo agroindustrial de bagaço de laranja, o qual foi desidratado em estufa (30 °C/24 h) e triturado. A cinética da ESC foi realizada a 200 bar/40 °C por 5 h com Q<sub>CO2</sub> igual a 17 g/min, procedendo-se que a etapa difusional foi alcançada a partir de 240 min, então o tempo de 300 min foi dito apropriado para os ensaios de rendimento global. Em seguida, foram avaliados o efeito da pressão (100-300 bar) e da temperatura (40 e 50 °C). Para comparação, MBP (SOX, ULT e hidrodestilação) foram realizados com distintos solventes. O rendimento dos MBP foi maior para SOX-EtOH (37 ± 1 %) e SOX-água (39,7 ± 0,6 %), entretanto, ULT-água apresentou rendimento semelhante e supôs-se que a água extraiu compostos sem contribuição para aumentar a AA. Assim, o EtOH foi escolhido como cossolvente da ESC. O rendimento das ESC com CO<sub>2</sub> puro variou entre 0,61 a 1,42 % e com a adição do

cossolvente, aumentou para a faixa entre 1,70 a 3 %, mas sem diferença significativa entre as diferentes concentrações testadas de etanol (2, 5 e 8 %). Pelo método de AA do  $\beta$ -caroteno, os extratos obtidos por ESC apresentaram vantagem frente aos MBP (BENELLI et al., 2010).

Extratos da polpa de açai liofilizada foram obtidos por ESC com  $sc\text{-CO}_2$  por Batista et al. (2016) a partir de 10 g de amostra,  $Q_{\text{CO}_2}$  igual a  $8,85 \cdot 10^{-5}$  kg/s com período estático de 1800 s e extração dinâmica durante 10800 s, variando a temperatura (50 a 70 °C) e a pressão (150 a 490 bar). O maior rendimento foi obtido na condição mais extrema:  $45,4 \pm 0,6$  % a 490 bar/70 °C. A amostra foi analisada antes e depois da ESC quanto ao teor de CFT e de antocianinas. Antes da ESC, o teor de CFT era 5520 mg/100 g e após a ESC passou para 7565 mg/100 g. Analogamente, o teor de antocianinas antes da ESC era de 96,58 mg/100 g e após a ESC foi de 137,5 mg/100 g. Estes resultados apontaram que o resíduo da polpa após a ESC é fonte de CFT e antocianinas e possui grande potencial nutracêutico (BATISTA et al., 2016).

Garcia-Mendoza et al. (2015) analisaram o resíduo agroindustrial de manga proveniente da Colômbia constituído principalmente por casca. Após liofilização por 48 h (umidade = 8,62 %) e moagem ( $D_p = 0,29$  mm), a cinética de ESC foi realizada a 300 bar e 40 °C com 5 g da amostra,  $Q_{\text{CO}_2}$  igual a 1,1 L/min durante 7,5 h. Esta foi a primeira parte da extração com o intuito de concentrar os CFT. A segunda parte correspondeu em utilizar o resíduo da ESC como matéria-prima para a extração com etanol pressurizado (EP) durante 5,5 h nas mesmas condições anteriores para manter os mesmos efeitos da pressão na estrutura da matriz. O rendimento da ESC foi de 3,15 g/100 g enquanto que da EP foi 16 vezes maior (48,61 g/100 g), indicando que a maior parte das substâncias foram extraídas quando o resíduo da ESC foi submetido novamente a uma extração a alta pressão, mas com fluido de polaridade diferente. Na primeira etapa foram extraídas mais substâncias apolares, uma vez que na ESC foram extraídos  $5,60 \pm 0,51$  mg  $\beta$ -caroteno/g enquanto que na EP apenas  $0,35 \pm 0,35$  mg  $\beta$ -caroteno/g. Por sua vez, os compostos mais polares como fenólicos e antocianinas totais foram encontrados em maior quantidade no extrato de EP do que no de ESC.

### 2.2.1.3 Modelagem matemática

A otimização das condições operacionais usadas na ESC é de grande importância para tornar esta técnica economicamente viável por causa do alto custo de construir uma unidade de ESC. A modelagem

matemática dos resultados dos parâmetros experimentais da ESC tem como objetivo determinar parâmetros de processo de *design*, como o dimensionamento de equipamentos, fluxo de solvente e tamanho de partículas, para tornar possível a predição da viabilidade do processo em escala industrial, a partir da simulação da curva de extração. Existem muitos modelos matemáticos descritos, sendo a maioria empíricos, mas muitos deles são baseados no balanço de massa e na descrição do fenômeno de transporte que ocorre no leito de extração (MARTÍNEZ et al., 2003).

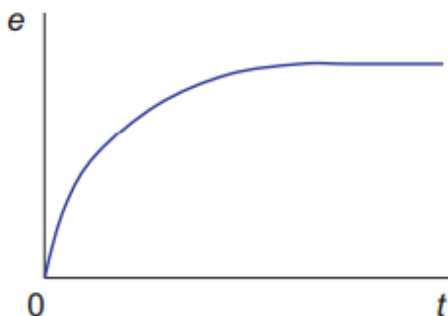
O mecanismo da transferência de massa da extração a alta pressão de misturas complexas, como óleos essenciais, não é totalmente compreendido. A dificuldade em modelar sistemas complexos é devido ao fato do número de componentes da mistura ser elevado. Também existem problemas na estabilidade de interações entre componentes do extrato, o solvente e a fase sólida (FERREIRA; MEIRELLES, 2002).

Alguns dos modelos utilizados para modelar a cinética da ESC são: o modelo difusional de Crank (1975), o qual é uma analogia à transferência de calor a partir de uma partícula sólida para a fase fluida, sendo baseado na segunda lei de Fick da difusão; o modelo empírico de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999), que se baseia na equação da cinética de Monod de crescimento de microrganismos (ESQUÍVEL; BERNARDO-GIL; KING, 1999); o modelo logístico de Martínez et al. (2003) o qual se fundamenta no balanço de massa do leito de extração e despreza o acúmulo e a dispersão na fase fluida porque este fenômeno não tem influência significativa no processo quando comparado com o efeito convectivo; o modelo de Gaspar et al. (2003), chamado de SSP (*Single Sample Plate*) e assume que o material sólido é como uma placa de partículas, sendo derivado das equações de transferência de calor e considera desprezível a concentração de soluto na fase fluida, a resistência à transferência de massa e o balanço de massa na fase fluida; o modelo de Sovová (1994), que é baseado no balanço de massa diferencial, é bastante utilizado para correlacionar curvas de extração global de produtos naturais com fluidos supercríticos (Figura 4) e divide a curva em três seções: etapa CER, etapa FER e a etapa DCP, de modo que o modelo assume que o óleo extraível pode ser em óleo acessível e óleo inacessível.

A primeira etapa é a CER (*Constant Extraction Rate*), ou seja, etapa de velocidade constante e nela a superfície externa da amostra sólida está coberta por um soluto de fácil acesso e a resistência à transferência de massa é na fase do solvente (convecção entre a superfície do sólido e o solvente). A etapa seguinte corresponde à FER (*Falling Extraction Rate*), isto é, etapa de velocidade decrescente, na qual ocorre a exaustão

da camada superficial do soluto e o processo difusional na matriz sólida começa a exercer maior influência sobre a convecção na parte fluida, já que o solvente encontra espaços livres para penetrar no sólido, solubilizar o soluto e difundir a mistura soluto-solvente para a superfície. A última e terceira etapa é a DCP (*Diffusion Controlled Period*), na qual a extração é nula (FERREIRA; MEIRELES, 2002).

Figura 4 – As formas da curva de extração simplificada: rendimento do extrato (e) versus tempo de extração (t)



Fonte – Sovová (2012)

### 2.3 TERMOXIDAÇÃO ACELERADA

Devido aos diferentes tipos de radicais livres e as suas diferentes formas de atuação nos organismos vivos, dificilmente existirá um método simples e universal pelo qual a atividade antioxidante possa ser medida precisa e quantitativamente. Os testes antioxidantes em alimentos e sistemas biológicos podem ser classificados em dois grupos: os ensaios usados para avaliar peroxidação lipídica, no qual um lipídio sob condições padrão é utilizado e o grau de inibição da oxidação é medido, e os ensaios empregados para medir a habilidade de sequestro de radicais livres (ALVES et al., 2010).

Os óleos e as gorduras são compostos pertencentes ao grupo dos lipídios, formados por triacilgliceróis. Eles são importantes no processamento de alimentos por conferirem sabor, textura e aroma particulares. Durante o seu aquecimento, os óleos são expostos a vários fatores que provocam reações químicas, tais como hidrólise, oxidação e polimerização da molécula do triacilglicerol, favorecendo a formação de

radicais livres e diversas substâncias nocivas ao homem (ANDREO; JORGE, 2007).

Com o intuito de retardar o processo oxidativo, responsáveis por alterações na cor, sabor, textura e valor nutricional, alguns compostos antioxidantes são adicionados aos alimentos. Eles podem ser naturais ou sintéticos (LUZIA; JORGE, 2009).

O mecanismo de ação dos antioxidantes adicionados a óleos e gorduras pode ser: interromper a cadeia de reações oxidativas cedendo um hidrogênio ao radical livre e assumindo, assim, a forma de radical estável, ou reduzir a velocidade da oxidação, prolongando o período de indução, que consiste no tempo em que o material analisado necessita para começar a apresentar sinais detectáveis de oxidação, como a formação de peróxidos. A utilização de antioxidantes sintéticos na indústria de alimentos tem sido alvo de questionamentos quanto à sua inocuidade e, por isso, as pesquisas estão voltadas para a busca de compostos naturais com potencial para evitar a degradação oxidativa (ANDREO; JORGE, 2007).

A avaliação do estado de oxidação de óleos e gorduras, ou seja, a medida do ranço, é importante a nível industrial, uma vez que é uma forma de controlar a qualidade do produto. Existem inúmeros métodos diferentes e é importante estabelecer a diferença entre os testes para determinação da oxidação nas condições normais de armazenamento (testes de estabilidade em tempo real) e a avaliação da resistência à oxidação efetuada por testes preditivos, os quais promovem um envelhecimento acelerado (testes de estabilidade acelerados). Nos testes acelerados, são aplicados oxigenação intensiva e tratamento térmico em condições padronizadas (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

O teste de estufa de Schall trata do aquecimento entre 60 – 70 °C de cerca de 50 – 100 g de amostra em estufa termostatizada até o aparecimento dos primeiros sinais de oxidação, isto é, entre 10 e 20 dias de acordo com a literatura. Em intervalos de tempo regulares, a amostra é avaliada quanto ao estado de oxidação. Os resultados fornecidos por este teste apresentam uma boa correlação com a avaliação efetuada nas condições normais de armazenamento (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Uma análise dos produtos primários da oxidação consiste no índice de peróxidos, o qual refere-se à quantidade de oxigênio ativo, calculada em miliequivalentes, contida em um quilograma de óleo, medida a partir do iodo liberado do iodeto de potássio pelos peróxidos presentes no óleo (SILVA BORGES; FERREIRA, 1999).



A comparação entre antioxidantes sintéticos e naturais quanto à capacidade antioxidante no alimento depende do tipo de composto analisado e da concentração avaliada (ANDREO; JORGE, 2007). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) não estipula limite para a concentração de extrato natural adicionado ao óleo de soja, porém, tem que ser uma quantidade suficiente para atingir o efeito tecnológico desejado (*quantum satis*), lembrando da necessidade de um teste toxicológico do extrato antes da comercialização obviamente. Assim sendo, de acordo com alguns trabalhos de teste de oxidação acelerada em estufa, o extrato natural de limão foi testado na concentração de 2400 mg/kg ( $\text{massa}_{\text{extrato}}/\text{massa}_{\text{óleo}}$ ) (LUZIA; JORGE, 2009), o extrato de gengibre a 2500 mg/kg (ANDREO; JORGE, 2007), extrato de coentro a 1600 mg/kg (ANGELO; JORGE, 2008), extrato da semente de maracujá a 1000 mg/kg (JORGE et al., 2009).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

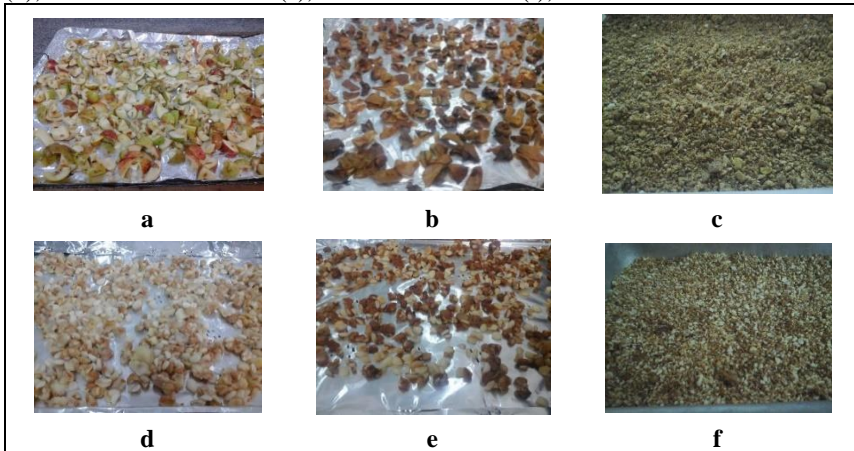
#### 3.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

Em lote único, a mangaba no estágio de maturação verde-maduro (“de vez”) foi adquirida no Povoado Caueira no Município de Itaporanga D’Ajuda (Sergipe, Brasil) em janeiro de 2015. As frutas tinham tamanhos variados, cor verde-amarela e estavam íntegras e firmes. Foi realizada uma pré-lavagem com água, seguida de sanitização com imersão em solução de cloro a 2 % durante 15 minutos. As frutas foram refrigeradas e transportadas via aérea para o Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O despolpamento manual foi realizado com separação de: polpa com casca e sementes com mucilagem (envoltório da semente). A polpa com casca foi cortada com espessura próxima a 1 cm. Separadamente, as sementes (Figura 5) foram desidratadas. Testes preliminares de secagem em estufa foram realizados sem corte padronizado e em temperatura em torno de 45 °C e a mangaba fermentou após 24 h. Assim, optou-se por desidratar a polpa em estufa com circulação de ar (DeLeo) a 55 °C durante 21 h em quatro bateladas de acordo com condições semelhantes de França et al. (1999). Uma parte da polpa com casca e uma parte das sementes foram mantidas *in natura*, sem secar. Todo o procedimento foi realizado com cuidado ao abrigar as matérias-primas da luz, reduzindo a oxidação das amostras.

O rendimento de despolpamento e o de secagem foram determinados. Com o auxílio de um misturador doméstico, a amostra foi triturada (pequena porção por cerca de 40 s). As amostras foram misturadas manualmente, mantendo uma alíquota de sementes desidratadas separada da polpa. Em seguida, a mangaba foi armazenada em saco de polietileno individualmente com cerca de 20 g, encoberta por papel alumínio e congelada a -18 °C.

Figura 5 – Polpa com casca cortada *in natura* (a); polpa com casca desidratada (b); polpa com casca triturada (c); sementes inteiras e com mucilagem *in natura* (d); sementes desidratadas (e); sementes trituradas (f);



Fonte: Autora

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A mangaba foi submetida à análise de teor de umidade, cinzas, lípidios, proteínas, fibras, todos em triplicata conforme as normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), e carboidratos por diferença do total (100 %) com o percentual de cada um dos constituintes químicos da amostra.

A determinação de umidade e compostos voláteis da matéria-prima *in natura* e desidratada foi realizada por secagem direta em estufa, onde 5 g (balança analítica) de amostra foram aferidas em balança com precisão de 0,0001 g (Shimadzu AY 220) foram aquecidos a 105 °C por 3 h em cápsulas de alumínio, resfriados em dessecador e o processo repetido até obter massa constante. O resultado foi expresso em percentual m/m de acordo com a metodologia 12/IV (IAL, 2008).

A quantificação do teor de cinzas (substâncias inorgânicas) foi realizada com 5 g de amostra em cápsulas de porcelana, carbonizadas por 2 h em chapa elétrica e incineradas em mufla (Quimis, modelo Q318M) a 550 °C até eliminação completa do carvão, obtendo-se cinzas brancas. As amostras foram resfriadas em dessecador e aferidas. O resultado foi expresso em percentual m/m conforme a metodologia 18/IV (IAL, 2008).

A determinação de lipídios e de outras substâncias extraíveis pelo processo foi realizada por extração direta em soxhlet. Cinco gramas de amostra foram aferidos em cartucho de papel filtro, a qual foi transferida para o aparelho extrator tipo soxhlet. Acoplou-se a um balão de fundo redondo, foi adicionado hexano (Lafan) em quantidade suficiente para 1 e ½ soxhlet (cerca de 150 mL) e o extrator foi conectado a um condensador de bolas. O aquecimento foi realizado por manta elétrica continuamente por 8 h na temperatura de ebulição do hexano com gotejamento médio de 7 gotas/10 s. O cartucho foi retirado cuidadosamente e o solvente eliminado sob evaporação à vácuo. O resultado foi expresso em percentual m/m conforme a metodologia 32/IV (IAL, 2008).

Os teores de fibra bruta e de proteínas foram quantificados pelos métodos de digestão ácida e de Kjeldahl pelo Laboratório de Análises (Labcal) do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, conforme as metodologias 44/IV e 36/IV (IAL, 2008) respectivamente, cujo laudo está no Anexo A.

### **3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE EXTRATO**

#### **3.3.1 Métodos a baixa pressão (MBP)**

Os métodos aplicados para obtenção de extrato de mangaba à pressão atmosférica foram aplicados para comparar com a ESC quanto ao rendimento mássico, teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Três solventes com constantes dielétricas distintas [água destilada, etanol PA (Lafan) e hexano PA (Lafan)] foram avaliados em três diferentes métodos de extração (soxhlet, ultrassom e maceração) em duplicata. A partir dos melhores resultados obtidos, foi escolhido um dos solventes testados para atuar como cossolvente na ESC.

A Tabela 2 apresenta a constante dielétrica de três solventes utilizados neste trabalho nas extrações realizadas à pressão atmosférica. A água é o solvente mais polar, seguida do etanol e, por fim, o hexano como solvente com menor constante dielétrica, utilizado principalmente para ter um solvente apolar semelhante ao dióxido de carbono utilizado na extração supercrítica. Como citado anteriormente, a depender dos compostos que se deseja obter, um remanejamento da constante dielétrica do solvente tem que ser realizada, por isso também foi avaliada a obtenção de óleos vegetais enriquecidos e comparação com os óleos puros, para

verificação de absorção de substâncias protetoras ou não provenientes da mangaba.

Tabela 2 - Constante dielétrica dos solventes utilizados nas extrações

<b>Solvente</b>	<b>Constante dielétrica</b>
Água	78,36*
Etanol	24,85*
Hexano	1,88*
Dióxido de carbono	1,60 – 1,49 (300 bar/20 - 63 °C) **

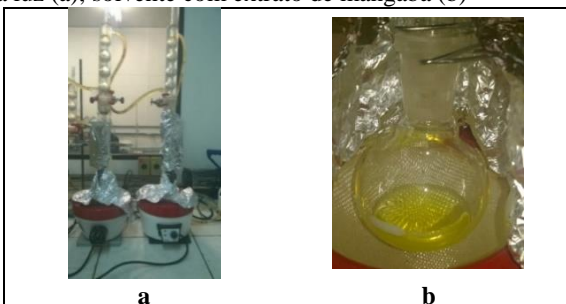
Fonte: \*Gu et al. (2004) e \*\*Wesch, Dahmen e Ebert (1996)

A extração com óleo vegetal realizada com o intuito de enriquecer o óleo com compostos antioxidantes provenientes da mangaba foi realizada com dois tipos diferentes de óleo [oliva (Gallo) e soja (Liza)] e em duas temperaturas: 25 °C (ÓleoF – “a frio”) e 70 °C (ÓleoQ - “a quente”).

### 3.3.1.1 Soxhlet (SOX)

O método de Soxhlet está detalhado na seção 3.2, de acordo com o método 32/IV do IAL (2008). Todo o sistema foi encoberto com papel alumínio. O cartucho foi retirado cuidadosamente ao final do processo e o solvente evaporado sob vácuo. A proporção amostra/solvente foi de 1:30 (m/v). A Figura 6 ilustra o aparato utilizado e a aparência da amostra durante a extração.

Figura 6 – Extração em Soxhlet: manta, extrator, condensadores e sistema protegido da luz (a); solvente com extrato de mangaba (b)



Fonte: Autora

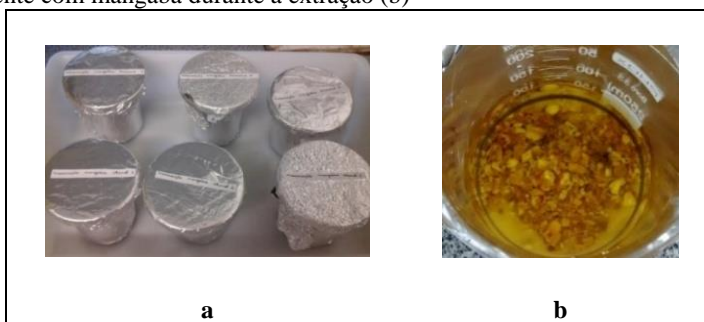
### 3.3.1.2 Ultrassom (ULT)

A extração assistida por ultrassom foi adaptada de Vinatoru (2001), na qual 5 g de matéria-prima permaneceu em contato com 150 mL de solvente em béquer de vidro vedado com papel filme e placa de petri, encoberto por papel alumínio por 60 min imerso em banho indireto de ultrassom (Sonicador Unique USC 2500) em potência máxima com frequência de 37 kHz sem aquecimento automático. A proporção amostra/solvente foi de 1:30 (m/v). Após a obtenção do extrato, uma filtração simples foi realizada e o solvente foi evaporado sob vácuo.

### 3.3.1.3 Maceração (MAC)

O método de maceração consiste em uma extração a frio da mangaba com solvente para evitar a degradação térmica e foi realizado adaptando a metodologia descrita por Mezzomo et al. (2011a). Em béquer de 250 mL, 20 g de matéria-prima foram imergidas em 100 mL de solvente (Figura 7). Com o auxílio de papel filme e placa de petri foi feita uma vedação no béquer, finalizando o encobrimento com papel alumínio. A extração foi à temperatura ambiente (25 °C) durante 5 dias (7200 min), com agitação diária manual por 2 min. A proporção amostra/solvente foi de 1:5 (m/v). Após o tempo de maceração, uma filtração simples com papel celulose foi realizada.

Figura 7 - Extração por maceração: béqueres tampados e protegidos da luz (a); solvente com mangaba durante a extração (b)



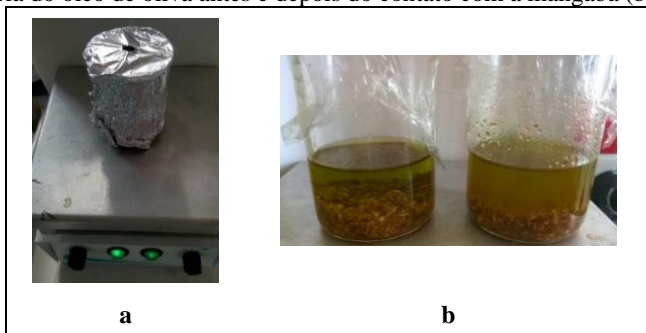
Fonte: Autora

### 3.3.1.4 Extração com óleo

O método de extração utilizando óleo vegetal como solvente foi classificado de acordo com a temperatura e tipo de óleo utilizados: soja (Liza tipo 1) e oliva (Gallo tipo extra virgem). A extração a frio (ÓleoF), a 25 °C, e a extração a quente (ÓleoQ), a 70 °C, com dois tipos de óleo foram realizadas segundo Mezzomo et al. (2011a).

A extração consistiu em enriquecer os óleos com a mangaba, de modo que 10 g de amostra foram misturados com 40 mL de óleo em um béquer de 250 mL protegido da luz e submetido à agitação magnética por 120 min à temperatura adequada (Figura 8), aquecimento este promovido pelo mesmo agitador magnético e controlado pelo termostato do equipamento e por termômetro. Em seguida, o óleo enriquecido foi filtrado à vácuo com papel celulose e congelado. Para comparar, óleos vegetais puros (que não foram acrescidos de mangaba) foram analisados também.

Figura 8 – Agitação magnética e proteção contra a luz na extração com óleo (a); Aparência do óleo de oliva antes e depois do contato com a mangaba (b).



Fonte: Autora

## 3.3.2 Extração supercrítica (ESC)

### 3.3.2.1 Unidade de extração

As ESC foram realizadas no LATESC/UFSC e a unidade operacional pode ser visualizada na Figura 7. A unidade de ESC consiste em uma coluna de extração, três banhos termostáticos (DC30-B30 Thermo Haake; C10-K10, Thermo Haake; MQBTZ99-20, Microquímica), um cilindro com tubo pescador de CO<sub>2</sub> com 99,9 % de



pureza (White Martins) pressurizado a 60 bar, tubulação de aço inox de 1/8" e 1/4", manômetros, multiplicador de pressão hidropneumático (Maximator M111), válvula de entrada tipo agulha e duas de controle e descompressão na saída: de ajuste micrométrico (HIP, 10-11 NFA-V) e macrométrico (HIP, 10-11 NFA), bomba de cossolvente (515 HPLC pump).

A descrição do equipamento foi feita anteriormente por Danielski, Michielin e Ferreira (2007) e explica que o solvente (CO<sub>2</sub>) é resfriado pela passagem de sua tubulação em banho termostático (C10 - K10, Thermo Haake) contendo etilenoglicol a -5 °C, a fim de garantir que esteja no estado líquido, depois é comprimido pela bomba e segue para a linha de extração. No início do processo, a válvula é mantida fechada até a pressão desejada (pressão máxima operacional do equipamento de 300 bar), a válvula micrométrica é aberta para passagem contínua do CO<sub>2</sub> pela amostra na coluna de extração, seguida da abertura da válvula macrométrica. A bomba é alimentada por uma tubulação de ar comprimido, filtrado e mantido na pressão mínima de 1 bar. O extrator consiste em um cilindro de aço inox encamisado com 32,9 cm de comprimento, 2,042 cm de diâmetro interno e volume de 107,74 mL, com extremidades rosqueáveis. O extrator é mantido a temperatura selecionada através do encamisamento deste com água de recirculação provida de um banho termostático de aquecimento (DC30-B30, Thermo Haake). A regulação da vazão de solvente é feita manualmente pela abertura/fechamento das válvulas e medida visual no rotâmetro (10A61ABB, Automation Products). A tubulação que interliga a bomba à coluna de extração bem como a tubulação na saída da coluna é imersa em banho com água a 65 °C para evitar o seu congelamento durante a despressurização do sistema.

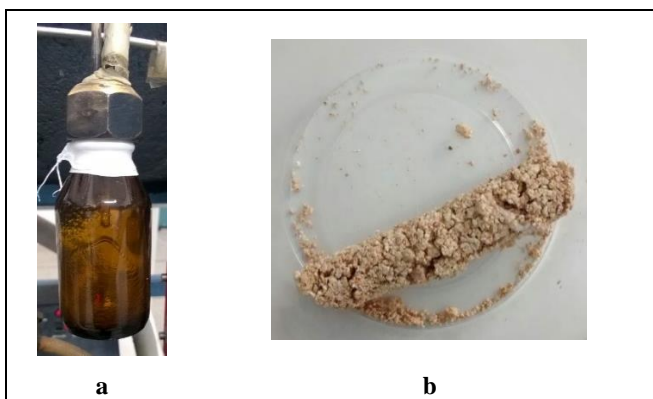
Figura 9 – Unidade de extração supercrítica do LATESC



Fonte: Autora

O sistema é despressurizado totalmente com a abertura das válvulas para eliminação do solvente e ocorre a precipitação do extrato no frasco âmbar coletor, conforme apresentado na Figura 10a. A retirada do resíduo da ESC é realizada no final, na limpeza do equipamento. A aparência do resíduo da ESC de mangaba é apresentada na Figura 10b. Muita força era necessária para retirar o resíduo da ESC da coluna de extração e o mesmo permanecia inteiro e seco, semelhantemente a uma cortiça por exemplo. O resíduo da ESC foi congelado a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  para análises posteriores.

Figura 10 – Coleta do extrato de ESC no frasco (a) e aparência do resíduo da ESC (b)



Fonte: Autora

### 3.3.2.2 Cinética de extração

Os ensaios cinéticos foram realizados com intuito de verificar o tempo ideal da ESC de mangaba, realizar a modelagem das curvas e entender os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo. Para os ensaios cinéticos foram utilizados  $15,00 \pm 0,15\text{ g}$  de mangaba,  $Q_{\text{CO}_2}$  igual a  $8,33\text{ g/min}$ , a  $300\text{ bar}/60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ bar}/40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $200\text{ bar}/60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As amostras foram coletadas e mensuradas em balança com precisão de  $0,0001\text{ g}$  (Shimadzu AY 220) em frascos em diferentes intervalos pré-determinados. Uma curva de massa de extrato acumulada *versus* tempo foi construída e as etapas CER, FER e DCP puderam ser observadas. Ressalta-se que esta quantidade de matéria-prima foi utilizada para obter um leito de partículas com pelo menos o dobro do

diâmetro do extrator. As extremidades da coluna de extração foram revestidas com algodão para evitar a entrada de partículas sólidas na tubulação e o espaço vazio restante foi completado com esferas de vidro. Com esta relação entre altura e diâmetro do leito, é possível desprezar a dispersão axial.

A partir da visualização dos pontos da cinética, as etapas de extração foram determinadas através de ajuste linear em planilha de cálculo de modo a obter coeficientes de determinação ( $R^2$ ) mais próximos de 1, delimitando o intervalo de duração de cada etapa. Com estes dados, calcularam-se para cada etapa: a massa (g) de extrato acumulada a partir do somatório das massas no determinado intervalo; o rendimento mássico (%) a partir da massa de extrato e a massa de amostra sólida; a taxa de extração (M) dada pela Equação 1; concentração de soluto na fase solvente (Y) dada pelas Equações 2 e 3.

$$M = \frac{m_{etapa}}{t_{etapa}} \quad (1)$$

$$Y = \frac{m_{etapa}}{m_{CO_2}} \quad (2)$$

$$m_{CO_2} = Q_{CO_2} * t_{etapa} \quad (3)$$

Onde M é a taxa de extração (g/min), Y (g/g) é a concentração de soluto na fase solvente,  $m_{etapa}$  é massa acumulada em cada etapa (g),  $Q_{CO_2}$  é a vazão do solvente (g/min),  $m_{CO_2}$  é a massa de solvente (g) e  $t_{etapa}$  é o tempo em cada etapa.

### 3.3.2.3 Extração supercrítica com $CO_2$

De acordo com os resultados da cinética, as ESC com  $CO_2$  como único solvente foram realizados em duplicata com  $15,00 \pm 0,15$  g de amostra, vazão de  $CO_2$  de 8,33 g/min, por 210 min a 300 bar e em três temperaturas: 40, 50 e 60 °C. Foi obtido extrato apenas a 300 bar e por isso somente uma condição de pressão foi avaliada como será melhor discutido nos resultados. O rendimento do extrato ( $X_0$ ) foi calculado pela razão entre massa de extrato e massa de mangaba desidratada (m/m), em base seca. A constante dielétrica do dióxido de carbono pode ser conferida

na Tabela 2 anteriormente apresentada e entre 20 e 63 °C à pressão fixa de 300 bar, ela não varia muito.

### 3.3.2.4 Extração supercrítica com cossolvente

Conforme os resultados de melhor atividade antioxidante dos métodos a baixa pressão (MBP), o etanol foi utilizado como cossolvente na ESC. O seu teor foi calculado com base na massa total de CO<sub>2</sub> utilizada na ESC durante 210 min a vazão de 8,33 g/min. Assim, dois teores de etanol foram testados em duplicata: 5 e 10 % ( $m_{\text{etanol}}/m_{\text{CO}_2}$ ), correspondendo, respectivamente, às vazões de 0,53 mL/min e 1,05 mL/min, na condição de ESC com CO<sub>2</sub> puro que proporcionou melhor rendimento mássico (300 bar/60 °C) conforme descrito no sub-item 3.3.2.3. Andrade et al. (2012) também fez uso do melhor rendimento entre as extrações a baixa pressão com solventes orgânicos para escolher o cossolvente.

### 3.3.2.5 Caracterização do leito de partículas

#### 3.3.2.5.1 *Massa específica aparente* ( $\rho_a$ )

A massa específica aparente do leito de partículas ( $\rho_a$ ) foi calculada a partir da relação entre a massa de amostra utilizada nas extrações (15,00 ± 0,15 g) e o volume ocupado na coluna de ESC (Equação 4), a qual é considerada um cilindro de raio 1,2 cm. A altura da amostra na coluna foi aferida com paquímetro e o volume calculado pela equação de cálculo do volume de um cilindro como indica a Equação 5.

$$\rho_a = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (4)$$

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot A_{\text{amostra}} \quad (5)$$

Onde  $\rho_a$  é massa específica aparente da amostra (g/cm<sup>3</sup>),  $m$  é a massa (g),  $V$  é o volume (cm<sup>3</sup>),  $A$  é a altura (cm) e  $r$  é o raio do extrator (cm).

### 3.3.2.5.2 *Massa específica real ( $\rho_r$ )*

A massa específica real do leito de partículas ( $\rho_r$ ) foi determinada no LATESC/UFSC pela técnica de picnometria em gás hélio que segue o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos, com o uso do equipamento Acc Pyc II 1340 da Micrometrics. Nesta análise, o hélio penetra nos poros da matriz sólida, sem alterar a característica da partícula, e determina o volume verdadeiro de um sólido por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Cerca de 5 g de mangaba foram aferidos em cápsula de alumínio específica para o equipamento, a qual foi acoplada ao equipamento e por alguns minutos o hélio penetrou a amostra, sem destruí-la e o equipamento quantificou a massa específica real, apresentado o resultado como média  $\pm$  desvio de decuplicata da leitura.

### 3.3.2.5.3 *Porosidade ( $\varepsilon$ )*

A porosidade ( $\varepsilon$ ) do leito de partículas é dada pela relação entre as massas específicas aparente ( $\rho_a$ ) e real ( $\rho_r$ ) como indica a Equação 6.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (6)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade (adimensional),  $\rho_a$  é a massa específica aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\rho_r$  é a massa específica real ( $\text{g/cm}^3$ ) da amostra.

### 3.3.2.5.4 *Diâmetro médio*

O perfil granulométrico das partículas de mangaba desidratada foi determinado em ensaio com agitador de peneiras (Bertel Metalurgic) de 100 g de amostra por 60 min em duplicata. A massa das frações retidas em cada peneira foi aferida e o diâmetro médio foi calculado pelas equações de Gomide (1980) – Equações 7 e 8. O diâmetro médio foi expresso pela média  $\pm$  desvio em mm.

$$D_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{p_i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_{p_i}^3}}} \quad (7)$$

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad (8)$$

Onde  $D_p$  é o diâmetro médio superficial das partículas,  $D_{pi}$  é o diâmetro médio da peneira  $i$ ;  $m_i$  é a massa de amostra retida na peneira  $i$ ;  $m$  é a massa total nas peneiras;  $n$  é o número total de frações.

### 3.3.2.6 Determinação da massa específica do solvente supercrítico

A massa específica do  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ) nas condições de operação (300 bar, 40-60 °C) foi determinada utilizando a equação de Angus, Armstrong e Reuck (1976), baseada em dados experimentais a partir de uma planilha eletrônica de cálculo. A Tabela 3 traz as informações referentes a massa específica do  $\text{CO}_2$  em todas as condições operacionais trabalhadas.

Tabela 3 - Massa específica do dióxido de carbono ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ) de acordo com a temperatura e pressão de operação

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	$\rho_{\text{CO}_2}$ (g/cm <sup>3</sup> )
100	40	0,629
200	60	0,724
300	40	0,911
300	50	0,871
300	60	0,830

Fonte: Angus, Armstrong e Reuck (1976)

### 3.3.2.7 Solubilidade do extrato de mangaba em *sc*- $\text{CO}_2$

A solubilidade de mangaba em  $\text{CO}_2$  supercrítico foi calculada de acordo com a composição relatada na literatura. O linalol foi o composto majoritário encontrado pela cromatografia gasosa de mangaba em frutos imaturos de acordo com Sampaio e Nogueira (2006). A condição de experimentos de linalol em *sc*- $\text{CO}_2$  relatados mais aproximada à condição utilizada no atual trabalho foi a disponibilizada por Berna, Cháfer e Montón (2000) da seguinte forma: a fração molar de linalol a 111 bar e 53 °C é de  $212700 \cdot 10^{-6}$  mol linalol/mol  $\text{CO}_2$ . Assim, a solubilidade foi calculada pela Equação 9.

$$Y_S = \frac{x_{\text{linalol}} \cdot MM_{\text{linalol}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

Onde  $Y_S$  é a solubilidade (g linalol/g  $\text{CO}_2$ ),  $M$  a massa molar (g/mol) e  $x$  é a fração molar (mol/mol).

### 3.3.2.8 Modelagem matemática

A modelagem matemática da cinética de extração supercrítica da mangaba foi realizada com a aplicação dos seguintes modelos: de analogia à transferência de calor de Crank (1975) e Gaspar et al., (2003); o modelo empírico de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999); o modelo de transferência de massa de Sovová (1994); o modelo logístico de Martínez et al. (2003), a partir do *software Mass Transfer*, o qual utiliza o método de máxima verossimilhança para minimizar a soma dos quadrados dos desvios calculados (KITZBERGER et al., 2009). Algumas equações e considerações para aplicação dos modelos são descritas por Campos et al. (2005) e Pessoa et al. (2015), mas podem também ser verificadas no Anexo B. Como os modelos são baseados em teorias distintas, estes cinco foram escolhidos para observar o seu ajuste à curva da cinética de ESC da mangaba e discutir a influência dos diferentes mecanismos envolvidos na modelagem.

Os seguintes dados de entrada são necessários para a aplicação dos modelos mencionados:

1) Da matéria-prima e/ou extrato: diâmetro da partícula, porosidade, massas específicas aparente e real, solubilidade, massa de amostra, massa de extrato, massa de soluto inicial ( $\text{massa}_{\text{extrato}}/\text{massa}_{\text{sólido}}$  – quantidade de material que pode ser extraída pela ESC em uma determinada condição), massa de amostra inerte (diferença da massa de sólido pela massa de extrato);

2) Da cinética de ESC: duração da etapa CER, concentração de soluto na etapa CER e tempo final de extração;

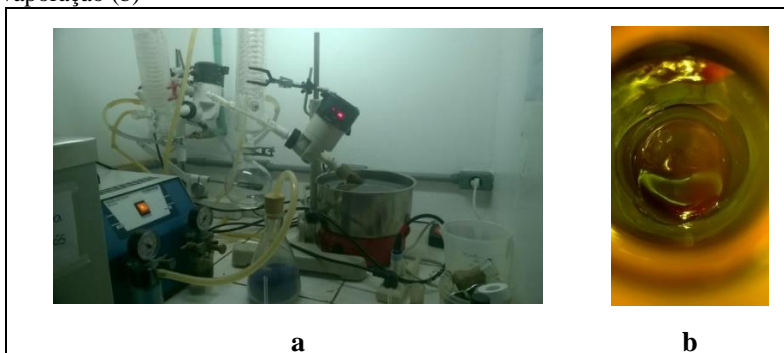
3) Do solvente: massa específica, vazão.

### 3.3.3 Tratamento do extrato

Os extratos obtidos por SOX, ULT, MAC e ESC com cossolvente foram submetidos à eliminação do solvente em evaporador rotativo (Figura 11a), com resfriamento no condensador, rotação entre 35–40 rpm, pressão entre 450–600 mmHg e aquecimento do frasco âmbar com o extrato entre 40–60 °C a depender do solvente. Após a obtenção do extrato (Figura 11b), o rendimento do extrato foi calculado pela razão entre massa

de extrato e massa de mangaba desidratada (m/m). Todos os extratos foram congelados a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise.

Figura 11 – Sistema para evaporar o solvente sob vácuo (a) e extrato após a evaporação (b)



Fonte: Autora

### 3.4 COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Todas as análises foram espectrofotométricas e em triplicata. A re-suspensão dos extratos foi a etapa mais crucial, visto que os extratos apresentaram características muito diferentes um dos outros devido à polaridade dos solventes usados.

Segundo Alves et al. (2010), os resultados de teor de compostos fenólicos (CFT) e das atividades antioxidantes (AA) podem ser comparados com antioxidantes sintéticos ou naturais. O BHT é de origem sintética, tem uma cinética de reação lenta e caráter lipofílico. O trolox também é sintético, mas apresenta cinética intermediária e possui caráter hidro e lipofílico. Já o ácido gálico e o ácido ascórbico têm origem natural, cinética rápida e caráter hidrofílico (ALVES et al., 2010). Portanto, para todas as análises de atividade antioxidante, ácido ascórbico PA (Vetec), ácido gálico (Vetec) e BHT PA (Vetec) também foram avaliados como padrões antioxidantes de referência, em soluções aquosas (ácidos ascórbico e gálico) e etanólica (BHT).



### 3.4.1 Compostos fenólicos totais (CFT)

A determinação do teor de CFT foi realizada pela metodologia de Folin-Ciocalteu conforme Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999) e Kosar, Dorman e Hiltunen (2005).

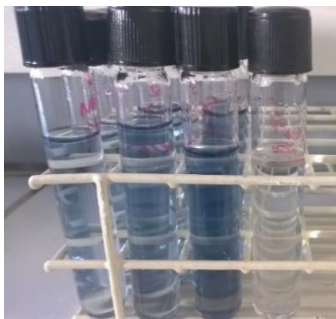
Inicialmente foi construída uma curva analítica do padrão ácido gálico monihidratado ( $\geq 98$  % de pureza - Sigma Aldrich). A partir de uma solução-estoque a 5 g/L, diluições foram preparadas nas seguintes concentrações: 500, 400, 300, 200, 100, 80, 50, 30, 10 e 0 mg/L. O procedimento reacional consistiu em adicionar, em tubos de ensaio com tampas, 6000  $\mu$ L de água destilada com o auxílio de micropipeta, 100  $\mu$ L de cada diluição e 500  $\mu$ L de reagente fenol de Folin-Ciocalteu 2 N (Sigma Aldrich). Homogeneizou-se em vórtex e após 1 min, mas antes de 8 min foram adicionados 1500  $\mu$ L de solução de carbonato de sódio PA (Lafan) a 20 % em água (m/v). Para completar o volume de 10000  $\mu$ L foram adicionados 1900  $\mu$ L de água destilada. Os tubos foram incubados no escuro à temperatura ambiente por 2 h. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Femto 800 XI) a 760 nm após o equipamento ter sido calibrado com água. A equação da reta obtida foi  $Abs=0,0012 \cdot C-0,0276$ , com  $R^2$  igual a 0,9834, sendo que as absorvâncias estavam entre 0,010 e 0,575. A curva de calibração pode ser verificada no Apêndice A.

Os extratos de mangaba foram diluídos da seguinte forma: extratos obtidos com água foram diluídos em água; extratos de etanol com etanol PA; extratos de hexano com éter etílico PA (Lafan); extratos de ESC em etanol; óleos enriquecidos em solução de éter etílico/etanol na proporção 1:1, de acordo com testes de verificação da miscibilidade entre extrato e reagentes da análise. As soluções foram preparadas na concentração de 10 mg/mL em frascos âmbar, com a utilização de banho indireto de ultrassom (Sonicador Unique USC 2500) para melhorar a solubilização do extrato por 20 min a 30 °C, sendo esta temperatura inferior à utilizada na evaporação do solvente.

O mesmo procedimento reacional realizado para as diluições de ácido gálico foi realizado com 100  $\mu$ L de cada amostra. A absorvância do extrato foi verificada se estava dentro da faixa da curva de ácido gálico. Uma vez fora, a concentração de extrato era aumentada para 20 mg/mL, já que no cálculo final é considerada a concentração do extrato. O tubo controle continha 100  $\mu$ L do solvente que estava dissolvida a amostra e os demais reagentes. Ao final da reação, a descoloração do sistema de amarelo para azul era medida, indicando a presença de compostos

fenólicos como indica a Figura 12. A intensidade do azul indica maior teor, enquanto que o controle permanece incolor.

Figura 12 – Aparência do meio reacional para análise do teor de compostos fenólicos totais



Fonte: Autora

Após descontar o valor da absorbância do controle da amostra, a absorbância foi substituída na equação do ácido gálico e o valor da concentração (C) foi calculado. Em seguida, o CFT foi calculado conforme a Equação 10. O resultado foi expresso em mg equivalente ao ácido gálico/g extrato.

$$\text{CFT (mg EAG/g extrato)} = \frac{C * 1000}{C_{\text{extrato}}} \quad (10)$$

Onde CFT corresponde ao teor de compostos fenólicos totais (mg EAG/g extrato), C à concentração (mg/L) equivalente ao ácido gálico e  $C_{\text{extrato}}$  à concentração do extrato (mg/L).

### 3.4.2 Captura do radical DPPH

O potencial antioxidante pela captura do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) foi determinado conforme Mensor et al. (2001). O ensaio do DPPH se baseia na medida da capacidade antioxidante de uma determinada substância em sequestrar o radical, reduzindo-o a hidrazina. Quando uma determinada substância que age como doador de átomos de hidrogênio é adicionada à solução de DPPH, a hidrazina é obtida com mudança simultânea na coloração de violeta a amarelo pálido (ALVES et al., 2010).

Os extratos de mangaba foram diluídos da seguinte forma: extratos obtidos com água foram diluídos em água; extratos de etanol com etanol PA; extratos de hexano com éter etílico PA; extratos de ESC em etanol; óleos enriquecidos em solução de éter etílico/etanol na proporção 1:1, de acordo com testes de verificação da miscibilidade entre extrato e reagentes da análise. As soluções de extrato foram preparadas na concentração de 10 mg/mL em frascos âmbar com a utilização de banho indireto de ultrassom (Sonicador Unique USC 2500), a fim de melhorar a solubilização do extrato, durante 20 min a 30 °C.

A solução de DPPH foi preparada com etanol na concentração de 0,3 mM, com auxílio de banho indireto de ultrassom por 5 min sem aquecimento. A solução foi protegida da luz e preparada no momento de análise por se tratar de um radical bastante instável.

A partir da solução estoque de extrato, seis diluições foram preparadas entre 10 e 500 µg/mL com etanol em tubos de ensaio com tampas para volume final de 2500 µL. Em cada tubo foram adicionados 1000 µL de DPPH 0,3 mM. Os tubos foram homogeneizados em vórtex e incubados no escuro à temperatura ambiente por 30 min. A leitura da absorbância da amostra ( $Abs_{amostra}$ ) foi feita em espectrofotômetro a 517 nm após ter sido calibrado com etanol. O tubo controle continha apenas etanol ( $Abs_{controle}$ ) e os tubos em branco ( $Abs_{branco}$ ) continham a mesma quantidade de extrato e etanol, com etanol puro no lugar do DPPH para complementar o volume final para 3500 µL. Com os valores das absorbâncias ( $Abs$ ), a atividade antioxidante foi calculada segundo a Equação 11. Quanto maior a atividade antioxidante, mais radical era consumido e, então, a coloração mudava de violeta para amarela conforme a Figura 13.

$$AA (\%) = 100 - \left[ \frac{(Abs_{amostra} - Abs_{branco}) * 100}{Abs_{controle}} \right] \quad (11)$$

Figura 13 – Aparência do meio reacional para análise de captura do radical DPPH



Fonte: Autora

Após determinar a atividade antioxidante, a concentração efetiva para capturar 50 % do radical DPPH ( $EC_{50}$ ) foi calculada. Alexander et al. (1999) descrevem como calcular corretamente a  $EC_{50}$ : a) plotar o gráfico concentração de extrato *versus* absorvância apenas se, e somente se, a AA equivalente a 50 % estiver contida nos pontos, com o melhor coeficiente de regressão possível ( $R^2$  próximo a 1) e considerando  $20 < AA < 80$  %; b) após obter a equação da reta na forma  $Y=aX+b$ , substituir o Y por 50 % e calcular a  $EC_{50}$  (X). Desta forma, a  $EC_{50}$  não foi determinada para a maioria dos extratos com as diluições entre 10 e 500  $\mu\text{g/mL}$ , tendo sido necessário aumentar a concentração, em função da qualidade de cada extrato particularmente, até 15000  $\mu\text{g/mL}$  e a AA não ter atingido 50 %.

### 3.4.3 Captura do radical ABTS

Um dos métodos mais utilizados para medir a atividade antioxidante é através da captura do radical ABTS [2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)], cuja coloração muda de verde escura para verde clara após a reação com antioxidante. Essa metodologia pode medir a atividade de compostos de natureza hidrofílica e lipofílica. O procedimento analítico foi realizado conforme Re et al. (1999) e Rufino et al. (2007).

Inicialmente, o radical  $ABTS^+$  foi preparado a partir da reação de 5 mL da solução estoque de ABTS (Sigma Aldrich) 7 mM preparado com água com 88  $\mu\text{L}$  da solução de persulfato de potássio (Vetec) 140 mM preparada em água. A solução foi armazenada no escuro à temperatura ambiente por 16 h para estabilização do radical. No momento exato da análise, alíquotas do radical foram diluídas em etanol até obter absorvância de  $0,70 \pm 0,05$  a 734 nm.

Os extratos de mangaba foram diluídos da seguinte forma: extratos obtidos com água foram diluídos em água; extratos de etanol com etanol PA; extratos de hexano com éter etílico PA; extratos de ESC em etanol; óleos enriquecidos em solução de éter etílico/etanol na proporção 1:1, de acordo com testes de verificação da miscibilidade entre extrato e reagentes da análise. As soluções de extrato foram preparadas em frascos âmbar com a utilização de banho indireto de ultrassom (Sonicador Unique USC 2500), a fim de melhorar a solubilização do extrato, durante 20 min a 30 °C.

Três concentrações diferentes no mínimo da solução de extrato foram preparadas em etanol e o meio reacional consistiu em adicionar 30

$\mu\text{L}$  da diluição do extrato em 3 mL de radical  $\text{ABTS}^+$ . Os preparados foram incubados no escuro à temperatura ambiente por exatamente 6 min e foi feita a leitura a 734 nm, conforme ilustrado na Figura 14.

Uma curva do padrão trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) [Sigma Aldrich] foi construída através da preparação de uma solução-estoque de trolox a 2 mM com etanol PA, e diluições foram realizadas a partir dela nas concentrações de 100, 500, 1000 e 1500  $\mu\text{M}$ . De maneira semelhante à realizada com o extrato, misturou-se 30  $\mu\text{L}$  de cada diluição, em triplicata, a 3 mL de radical  $\text{ABTS}^+$ , incubou-se no escuro à temperatura ambiente por 6 min e a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 734 nm. O percentual de inibição do trolox foi calculado pela Equação 12 e uma reta do tipo  $Y=aX+b$  foi plotada, onde  $Y$  é a inibição (%) e  $X$  é a concentração de trolox em  $\mu\text{M}$ . Em seguida, como indica Re et al. (1999), a inibição referente à concentração de 1000  $\mu\text{M}$  de trolox foi calculada, de modo que na equação do padrão, substituiu-se  $X$  por 1000  $\mu\text{M}$  e a inibição  $Y$  (%) foi encontrada. A equação do padrão foi  $Y=0,0183X+2,4282$ ,  $R^2$  igual a 0,9284, de modo que a inibição variou entre 5 a 43%. A curva pode ser observada no Apêndice A.

$$\text{Inibição (\%)} = 100 * \left[ 1 - \frac{\text{Abs}_{\text{amostra}}}{\text{Abs}_{\text{radical}}} \right] \quad (12)$$

Figura 14 – Aparência do meio reacional para análise da captura do radical  $\text{ABTS}$



Fonte: Autora

O valor da inibição de 1000  $\mu\text{M}$  de trolox foi substituído na equação obtida para o extrato anteriormente ( $Y'=a'X'+b'$ ) e o valor de  $X'$  foi calculado. A partir do resultado de  $X'$ , as unidades de concentração foram igualadas e a atividade antioxidante foi calculada como indica a Equação 13. A TEAC foi expressa pela média  $\pm$  desvio das triplicatas.

$$TEAC = \frac{C_{\text{trolox}}}{C_{\text{extrato}}} \quad (13)$$

Onde: TEAC = concentração da solução de trolox cuja atividade antioxidante é equivalente à atividade de 1000  $\mu\text{M}$  da solução teste ( $\mu\text{mol}$  trolox/g extrato);  $C_{\text{trolox}}$  refere-se a 1000  $\mu\text{M}$  e  $C_{\text{extrato}}$  refere-se à  $X'$ , ou seja, a concentração em  $\mu\text{g/mL}$  resultante após substituir o valor da inibição (Y) equivalente à concentração de 1000  $\mu\text{M}$  na equação da reta do extrato.

### 3.4.4 Descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico

A metodologia para a verificação da atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico foi adaptada de Matthaus (2002).

Os extratos de mangaba foram diluídos da seguinte forma: extratos obtidos com água foram diluídos em água; extratos de etanol com etanol; extratos de hexano com éter etílico; extratos de ESC em etanol; óleos enriquecidos em etanol, de acordo com testes de verificação da miscibilidade entre extrato e reagentes da análise. As soluções foram preparadas na concentração de 5000  $\mu\text{g/mL}$  em frascos âmbar com a utilização de ultrassom para melhorar a solubilização do extrato por 20 min a 30 °C.

As emulsões de amostra foram preparadas em um frasco âmbar, adicionando 34 mg de  $\beta$ -caroteno (Sigma Aldrich), 0,4 g de tween 20 (Vetec) como emulsificante, 44  $\mu\text{L}$  de ácido linoleico (Sigma Aldrich) e 1 mL de clorofórmio (Vetec). Após homogeneizar os reagentes, o clorofórmio foi evaporado sob vácuo a 40 °C e, em seguida, adicionou-se 100 mL de água destilada ao frasco exatamente na hora da análise e agitou-se até formar uma emulsão estável. Uma emulsão branca foi preparada com os mesmos reagentes, com exceção do  $\beta$ -caroteno.

Em tubos de ensaio com tampa foram adicionados 200  $\mu\text{L}$  de extrato e 5 mL da emulsão de  $\beta$ -caroteno. Homogeneizou-se em vórtex e a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 470 nm imediatamente, correspondendo ao tempo zero de análise. Em seguida, os tubos foram incubados em banho-maria a 50 °C ao abrigo da luz por 120 min e a leitura foi novamente realizada, correspondendo ao tempo final (t:120). O mesmo procedimento foi feito para os tubos contendo o solvente no qual a amostra estava diluída (controle) e a emulsão de  $\beta$ -caroteno como ilustra

a Figura 15. Quanto maior a atividade antioxidante, a coloração alaranjada permanecia após os 120 min de incubação, refletindo a proteção à oxidação dos radicais.

Figura 15 – Aparência do meio reacional para análise de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico



Fonte: Autora

O percentual de atividade antioxidante foi calculado com os valores das absorbâncias conforme a Equação 14.

$$AA (\%) = 1 - \left\{ \left[ \frac{(Abs_{\text{amos}} - Abs_{\text{branco}})_{t:120} - (Abs_{\text{amos}} - Abs_{\text{branco}})_{t:0}}{(Abs_{\text{cont}} - Abs_{\text{branco}})_{t:120} - (Abs_{\text{cont}} - Abs_{\text{branco}})_{t:0}} \right] - 100 \right\} \quad (14)$$

Onde:  $Abs_{\text{amos}}$  corresponde à absorbância da amostra;  $Abs_{\text{branco}}$  à absorbância do branco;  $Abs_{\text{cont}}$  à absorbância do controle nos tempos inicial (0 min) e final (120 min).

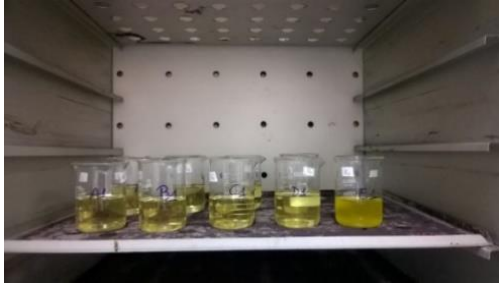
### 3.5 TERMOXIDAÇÃO ACELERADA EM ESTUFA

Para a realização do experimento foi utilizado óleo de soja refinado (Liza) dentro do prazo de validade sem adição de antioxidantes sintéticos, segundo o fabricante. O antioxidante sintético para efeito de comparação utilizado foi o BHT (Vetec) e os antioxidantes naturais foram os extratos obtidos por MAC-EtOH e ESC 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub>+10% de EtOH escolhidos como melhores extratos conforme os resultados da atividade antioxidante (apresentados no item 4.4). Também foi avaliado o óleo de soja enriquecido com a mangaba desidratada obtido pela ÓleoF-Soja, conforme os resultados apresentados no item 4.4.

Tanto o BHT sólido e os extratos naturais foram diluídos em etanol na proporção 1:10 (massa<sub>antioxidante</sub>/massa<sub>solvente</sub>) de acordo com Andreo e Jorge (2007) e inseridos diretamente no óleo de soja a ser oxidado.

Cinco diferentes sistemas foram avaliados: 1) óleo de soja controle (sem adição de antioxidantes); 2) óleo de soja com 200 ppm de BHT conforme Rehman (2006); 3) óleo de soja com 2500 ppm de extrato de ESC; 4) óleo de soja com 2500 ppm de extrato de maceração; 5) óleo de soja enriquecido com mangaba desidratada. A concentração (ppm) de antioxidante diluído em EtOH foi calculada de acordo com a relação  $\text{massa}_{\text{antioxidante}}/\text{massa}_{\text{óleo}}$ , de modo que os tratamentos foram inseridos em estufa com circulação de ar a 60 °C em béquer de vidro de 100 mL em duplicata contendo 50 g de óleo (Figura 16) e o aquecimento contínuo foi mantido por 12 dias de acordo com Luzia e Jorge (2009). As amostras foram analisadas a cada 3 dias para determinação do índice de peróxidos (IP).

Figura 16 –Termoxidação acelerada em estufa de óleo de soja



Fonte: Autora

### 3.5.1 Índice de peróxidos (IP)

O índice de peróxidos foi determinado segundo o método Cd 8-53 (AOCS, 1993). Foram adicionados  $5,00 \pm 0,05$  g de amostra de cada um dos 5 tratamentos em duplicata em erlenmeyer de 250 mL, 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v) e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Homogeneizou-se e a mistura foi incubada no escuro por 1 min. Rapidamente, adicionou-se 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução indicadora de amido a 1 % (m/v). A titulação foi realizada com a solução de tiosulfato de sódio 0,01 N em bureta de 25 mL sob agitação constante da mistura do erlenmeyer com agitador magnético até a cor marrom tornar-se branca. O volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação foi verificado na bureta, anotado e o índice de peróxidos foi calculado conforme a Equação 16 e expresso em



meq/kg de óleo. O mesmo procedimento foi realizado com uma amostra controle (sem óleo) como branco, cujo volume foi descontado no cálculo.

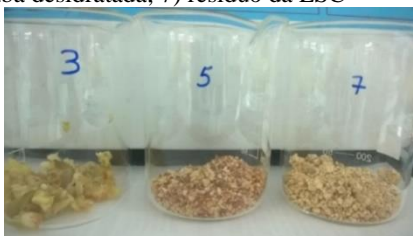
$$IP = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) * C * N * 1000}{m_{amostra}} \quad (16)$$

Onde IP é o índice de peróxidos (meq/1000 g de amostra)  $V_{amostra}$  é o volume (mL) de  $Na_2S_2O_3$  gasto na titulação da amostra;  $V_{branco}$  é o volume (mL) de  $Na_2S_2O_3$  gasto na titulação do branco; C é a concentração da solução de  $Na_2S_2O_3$  (0,01 N), N é a normalidade encontrada na padronização da solução de  $Na_2S_2O_3$  e  $m_{amostra}$  (g) é a quantidade de óleo.

### 3.6 AVALIAÇÃO DE OUTRAS FORMAS DE APRESENTAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Além da mangaba desidratada com todas as partes (casca, polpa e sementes), outras formas de apresentação da mangaba foram avaliadas pelo método que proporcionou melhores resultados de CFT e AA. De acordo com os resultados que serão relatados no item 4.4, o método escolhido foi MAC-EtOH e as outras formas consistiram em: mangaba inteira *in natura* (sem ter sido seca), sementes de mangaba desidratadas (foram secas separadas da polpa) e o resíduo da ESC com maior rendimento mássico na obtenção de extrato (300 bar/60 °C). A Figura 18 mostra a aparência das amostras antes da inserção do solvente no béquer.

Figura 17 - Aparência das matérias-primas à macerar: 3) mangaba *in natura*; 5) sementes de mangaba desidratada; 7) resíduo da ESC



Fonte: Autora

### 3.7 PERFIL QUÍMICO DOS EXTRATOS

A análise do perfil químico da fração volátil foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas (CG-MS), ilustrado na Figura 19, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

Duas metodologias distintas foram realizadas, uma vez que os extratos obtidos com água e etanol não solubilizaram no solvente diclorometano utilizado para a injeção das amostras, tendo a técnica de *headspace* como alternativa para analisar as amostras sólidas. Outros solventes como clorofórmio e acetato de etila foram testados, mas sem sucesso, de modo que estes extratos não foram analisados pelo CG-FID, uma vez que pelo tipo de coluna utilizada, apenas solventes apolares poderiam solubilizar a amostra.

A não solubilização em diclorometano também foi relatada por Benelli et al. (2010) para extratos de bagaço de laranja obtidos com água e etanol. Além do mais, a técnica de *headspace* surgiu como alternativa ao CG/FID e permite a análise de qualquer amostra sólida de modo que também foram analisadas as amostras de mangaba inteira *in natura* e desidratada, polpa com casca *in natura* e desidratada de mangaba, semente *in natura* e desidratada da mangaba e o resíduo da ESC.

Figura 18 - Cromatógrafo com espectrometria de massas acoplado da Central de Análises/EQA/UFSC



Fonte: Autora

### 3.7.1 CG-FID

Os extratos obtidos por SOX, MAC e ULT com Hex, os extratos de ESC obtidos com CO<sub>2</sub> e os óleos vegetais puros e enriquecidos com mangaba foram dissolvidos em diclorometano PA (Vetec) a uma solução de concentração de 0,1 % (massa<sub>extrato</sub>/volume<sub>solvente</sub>).

As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (GC Sampler 80 789 A GC system; 5975 MSD) equipado com coluna HP-5 mS 19091S-433 (dimensões: DI 0,250 mm, comprimento 30 m, film 0,25 µm) com fase estacionária de sílica com (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. As condições de análise foram adaptadas de Sampaio e Nogueira (2006). As temperaturas das colunas foram programadas para 40 °C durante 2 min, aumentada com velocidade de 4 °C/min até 220 °C e com velocidade de 20 °C/min até 250 °C. A temperatura do injetor e do detector foi 250 °C. O hélio foi utilizado como gás transportador a uma vazão de 1,5 mL/min no modo de injeção Split com taxa de 1:5, com volume de injeção de uma solução de extrato em diclorometano de 1 mL.

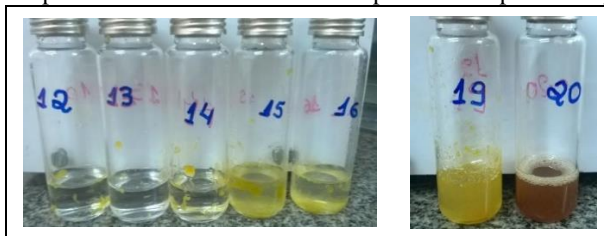
### 3.7.2 Headspace

Duas gramas das amostras (polpa *in natura*, polpa desidratada, resíduo de ESC 300 bar/60 °C, semente *in natura* e semente desidratada) foram homogeneizadas em vórtex com 3 mL de solução de NaCl a 15 % (m/v) (Vetec) em *vial de headspace* de acordo com metodologia indicada por Aguiar et al. (2014). Todos os extratos, foram acrescentados em quantidade de 0,1 g e homogeneizados com 3 mL de NaCl. Os óleos enriquecidos e os óleos puros de soja e de oliva também foram analisados da mesma forma como os extratos como ilustra a Figura 20.

A análise foi estática e utilizou um PAL Syr HS 2,5 mL para combi-PAL. Para a amostragem de headspace pelo sistema de amostragem automático foi utilizado um injetor de amostra PAL COMBI-xt. A instrumentação consistiu em utilizar um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (GC Sampler 80 789 A GC system; 5975 MSD) equipado com coluna HP-5 mS 19091S-433 (dimensões: DI 0,250 mm, comprimento 30 m, film 0,25 µm) com fase estacionária de sílica com (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. A temperatura do detector foi programada para 35 °C por 2 min, aumentando para 80 °C a 2 °C/min, para 150 °C a 4 °C/min, para 230 °C a 8 °C/min, então 230 °C (2 min). A temperatura do injetor era de 250 °C. O gás de arraste foi o hélio a uma

vazão de 1 mL/min. O modo de injeção foi *splitless* e o volume de amostra injetado foi de 1000  $\mu$ L. A temperatura da interface foi de 240  $^{\circ}$ C e a faixa de massa de aquisição foi de 35-550 m/z.

Figura 19 – Aparência dos tubos com extratos para análise por *Headspace*



Fonte: Autora

### 3.7.3 Identificação de compostos

A identificação dos compostos voláteis tanto do CG-FID quanto do *Headspace* foi feita por comparação dos espectros de massa armazenados na biblioteca NIST (*Standard Reference Data Series of the National Institute of Standard and Technology – Mass-spectral library with Windows Search Program*) do sistema de dados de CG-MS. A composição percentual de cada componente foi determinada a partir da área do componente dividida pela área total de todos os componentes isolados sob estas condições. Apenas compostos com confiabilidade  $\geq 70$  % foram considerados.

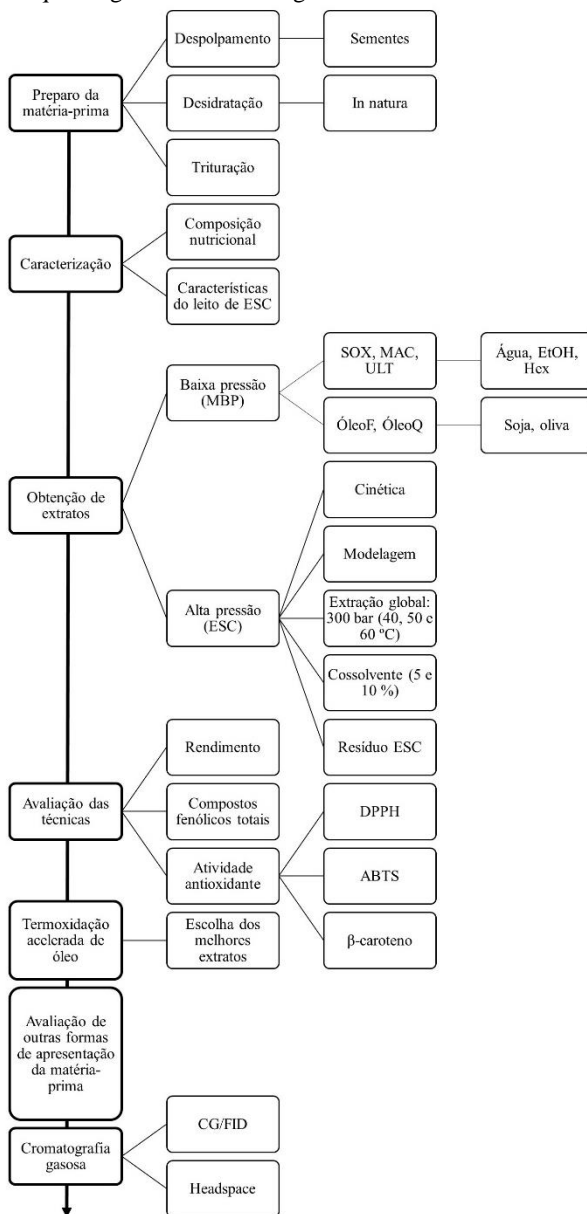
## 3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados foi realizada no *software Statistic for Windows 7.0* a partir da análise de variância (ANOVA) seguida por teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança.

## 3.9 RESUMO DE EXPERIMENTOS

A Figura 21 mostra um esquema geral do que foi desenvolvido nesta pesquisa para a obtenção de diferentes extratos de mangaba por distintas técnicas e respectivas análises dos extratos.

Figura 20 - Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho



Fonte: Autora



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização da matéria-prima e do leito de partículas

A mangaba tem uma casca muito fina que pode ser ingerida juntamente com a polpa. A Tabela 4 apresenta os rendimentos após o despulpamento e após a secagem em estufa das partes da fruta em separado. A maior parte da mangaba correspondeu à polpa com casca em relação à massa de sementes, o que já era de se esperar devido à maior proporção de polpa no fruto em relação às sementes. O resultado do teor de sementes após o despulpamento condiz com o dado de Santos et al. (2015), que corroboraram o teor de sementes na mangaba ser ao redor de 12 %. Após a secagem, as sementes renderam mais do que a polpa com casca, provavelmente devido ao maior teor de água presente na polpa, a qual após o processo de desidratação tem sua massa reduzida.

Tabela 4 – Rendimento mássico do despulpamento e da desidratação da mangaba

Parte da fruta	Rendimento (%)	
	Despulpamento	Desidratação
Polpa com casca	84 ± 3	21,5 ± 0,5
Sementes	14 ± 1	39,3 ± 0,4

Fonte: Autora

A composição nutricional da mangaba é mostrada na Tabela 5. A desidratação promoveu grande perda de água, resultando em  $9,3 \pm 0,2$  % de umidade adequado, menor que 15 % para a ESC, uma vez que umidade alta pode interferir na relação solvente/soluto. A mangaba desidratada continha fibras e carboidratos como maiores constituintes (Tabela 5), o que era esperado por se tratar de polpa de fruta rica em polissacarídeos e fibras. O bio-óleo obtido por pirólise da semente de mangaba apresentou  $1,87 \pm 0,06$  % de cinzas (SANTOS et al., 2015), semelhante ao teor de cinzas da mangaba desidratada ( $1,91 \pm 0,03$  %). O teor de lipídios foi análogo ao da polpa de pupunha desidratada (12,25 %) de acordo com Araújo et al. (2000). Observa-se que a desidratação concentrou todos os constituintes (Tabela 5) da mangaba à medida que o teor de umidade foi reduzido.

Os resultados de umidade da mangaba *in natura* (Tabela 5) foram inferiores ao relatado na literatura (ASSUMPCÃO et al., 2014; CARDOSO et al., 2014; LIMA et al., 2015a; SILVA et al., 2008) e isto

pode ser explicado pela análise físico-química, na maioria das vezes, apenas da polpa do fruto, não considerando a semente e a casca. O teor de proteínas estava semelhante ao relatado por Silva et al. (2008) e Lima et al. (2015a), enquanto que o teor de lipídios foi análogo ao de Cardoso et al. (2014). O teor de fibras foi parecido ao de Assumpção et al. (2014), mas o teor de cinzas estava inferior ao relatado por Silva et al. (2008), Assumpção et al. (2014) e Cardoso et al. (2014). O teor de carboidratos quantificados por diferença estava muito acima dos resultados da literatura (ASSUMPCÃO et al., 2014; CARDOSO et al., 2014; LIMA et al., 2015a; SILVA et al., 2008). Todas essas variações podem ser justificadas pelo local de plantio, época de colheita, estágio de maturação, genótipo das plantas, sazonalidade, condições do clima e do solo, manuseio pós-colheita, exposição solar, entre outros parâmetros.

Tabela 5 – Composição nutricional da mangaba *in natura* (MN) e da mangaba desidratada (MD)

Constituintes (%, m/m)	Amostra	
	MN	MD
Umidade	74,8 ± 0,5	9,3 ± 0,2
Lipídios	1,3 ± 0,1	11 ± 1
Fibra bruta	4,8 ± 0,4	38 ± 3
Cinzas	0,237 ± 0,004	1,91 ± 0,03
Proteínas	1,3 ± 0,1	11 ± 1
Carboidratos	17,5 ± 0,2	29 ± 3

Média ± desvio padrão da triplicata

Fonte: Autora

A caracterização do leito de partículas é apresentada na Tabela 6 e todos esses parâmetros são essenciais para a modelagem da cinética da ESC. O diâmetro médio das partículas de mangaba ( $0,99 \pm 0,01$  mm) está de acordo com Reverchon e Marco (2006), os quais afirmam que partículas com diâmetro médio entre 0,25 – 2 mm são utilizadas na ESC. De acordo com a peneira, o percentual médio retido foi para a mangaba: 6 mesh (21,47 % m/m), 16 mesh (58,31 %), 20 mesh (12,23 %), 32 mesh (8,79 %) e 48 mesh (0,87 %), indicando que a maioria das partículas ficaram retidas na peneira de 16 mesh (0,22 cm de abertura).

A depender da matéria-prima, tipo de trituração e umidade, vários diâmetros podem ser obtidos, mas o interesse é aumentar a área de contato entre solvente/soluto. Para efeito de comparação com resultados da



literatura. Após desidratar e triturar a fruta inteira de gabioba, Czakaikoski et al. (2015) relataram que o diâmetro médio encontrado foi de 0,455 mm, inferior ao diâmetro de partícula utilizada no presente trabalho. Benelli et al. (2010) obtiveram partículas de bagaço de laranja desidratado com diâmetro médio de 0,597 mm após triturar no moinho de facas, sendo menor que o diâmetro da mangaba.

Benelli et al. (2010) utilizaram o mesmo equipamento de ESC deste trabalho e encontrou um volume da amostra de bagaço de laranja desidratado e triturado igual a 26,5 cm<sup>3</sup>. Como o volume é dependente da altura da amostra, se o volume ocupado pela mangaba foi um pouco superior (27,14 cm<sup>3</sup>) ao de Benelli et al. (2010), isto indica que a mangaba ocupou uma altura maior no leito de extração.

A solubilidade do extrato de mangaba foi calculada em termos de linalol, composto indicado por Sampaio e Nogueira (2006) como o composto majoritário de mangabas imaturas, assim como as utilizadas neste trabalho, resultando em 0,7457 g linalol/g CO<sub>2</sub> a 11 bar/53 °C conforme dados da solubilidade do linalol em *sc*-CO<sub>2</sub> descrito por Berna, Cháfer e Montón (2000).

Tabela 6 – Caracterização do leito de partículas

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro médio das partículas (mm)	0,99 ± 0,01
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	1,3678
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,5603
Porosidade	0,5904
Volume (cm <sup>3</sup> )	27,14
Solubilidade (g linalol/g CO <sub>2</sub> )	0,7457

Fonte: Autora

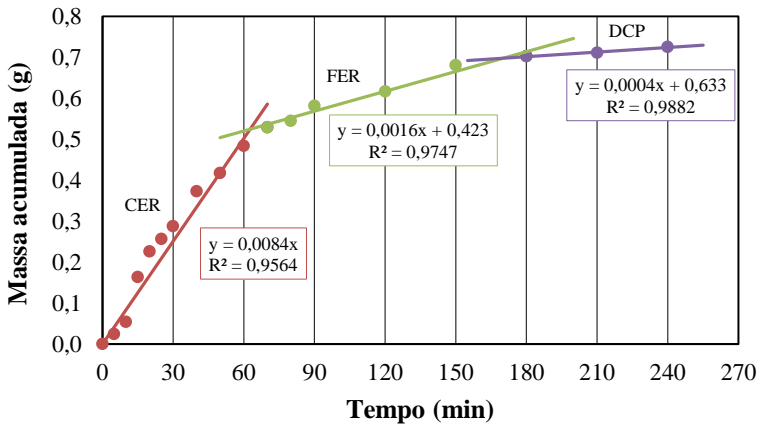
## 4.2 Cinética e modelagem da ESC

A cinética da ESC de mangaba foi realizada em três condições: 100 bar/40 °C, 200 bar/60 °C e 300 bar/60 °C, mas apenas na última condição operacional foi possível obter extrato, provavelmente devido à baixa solubilidade dos compostos no solvente nestas condições. Uma das razões seria uma menor difusão do soluto no *sc*-CO<sub>2</sub> devido à menor massa específica do CO<sub>2</sub> a 100 bar/40 °C (0,629 g/cm<sup>3</sup>) e a 200 bar/60 °C (0,724 g/cm<sup>3</sup>) em comparação com a condição de 300 bar/60 °C (0,871 g/cm<sup>3</sup>) de acordo com Angus, Armstrong e Reuck (1976). Reis et al. (2016)

também não obtiveram extrato da semente de tamarindo a 100 bar/50 °C ( $\rho_{\text{CO}_2} = 0,385 \text{ g/cm}^3$ ) e ressaltaram que quanto menor a massa específica do solvente, menor o poder de solvatação.

A Figura 22 apresenta a curva de ESC a 300 bar/60 °C e torna visível as etapas CER, FER e DCP com suas respectivas equações e coeficientes de determinação, todos maiores que 0,9. Na primeira etapa CER a superfície externa da amostra sólida está coberta por um soluto de fácil acesso, na etapa FER ocorre a exaustão da camada superficial do soluto e na etapa DCP a extração é próxima a zero (FERREIRA; MEIRELES, 2002).

Figura 21 – Cinética de extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de  $\text{CO}_2$  de 8,33 g/min



Fonte – Autora

Etapas: CER – velocidade constante; FER – velocidade decrescente; DCP – difusional

O ideal é que a extração para determinação do rendimento atinja a etapa difusional e, para isto, o tempo de extração determinado deve assegurar isto. Como pode ser observado na Figura 22, o tempo de 210 min foi determinado como suficiente para atingir a extração máxima de soluto de mangaba a 300 bar e 60 °C. Além do mais, é perceptível a redução das inclinações das retas e, conseqüentemente, atingindo a exaustão da extração mássica. Na cinética de ESC de gabirola, não foi atingida a etapa difusional (CZAIKOSKI et al., 2015). De modo parecido ao da mangaba, o tempo para atingir a etapa DCP foi de 200 min na ESC a 250 bar/50 °C da semente de tamarindo (REIS et al., 2016).

Os parâmetros de cada etapa da curva de ESC de mangaba são expostos na Tabela 7, os quais também são necessários para a modelagem matemática. De acordo com os dados da Tabela 7, percebe-se que a maior quantidade de extrato foi obtida na etapa CER, com rendimento mássico correspondente a mais de 70 % do rendimento mássico total, ou seja, a maior parte do soluto disponível foi removido nesta etapa. Nas condições avaliadas, o consumo de CO<sub>2</sub> foi de cerca de 2 kg para a ESC de mangaba. Benelli et al. (2010) descreveram os parâmetros cinéticos da ESC de bagaço de laranja, cujos valores são de mesma ordem de grandeza dos de mangaba.

Tabela 7 – Parâmetros da cinética de extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de CO<sub>2</sub> de 8,33 g/min em função da etapa de extração

Parâmetro	Etapa da extração		
	CER	FER	DCP
Tempo de duração (min)	0 - 70	80 - 180	>210
Massa de extrato (g)	0,5288	0,1730	0,0227
Rendimento mássico (%)	3,48	1,14	0,15
Taxa de extração (g/min)	0,0076	0,0010	0,0001
Concentração de soluto na fase solvente (kg/kg)	0,0009	0,0001	0,00001

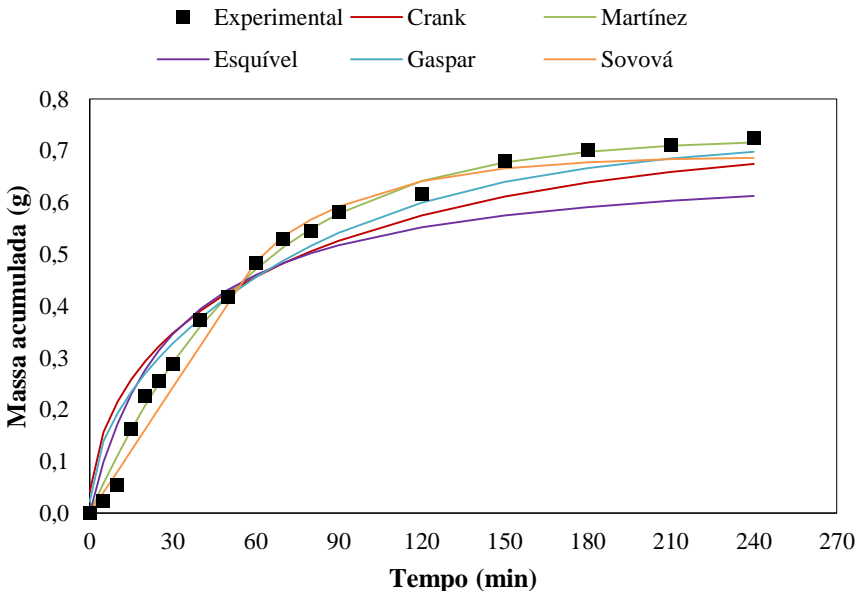
Fonte: Autora

A Figura 23 mostra a curva experimental e as modeladas da ESC de mangaba, a 300 bar/60 °C. Os modelos de analogia à transferência de calor de Crank (1975) e de Gaspar et al. (2003), e o modelo empírico de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999) superestimaram a extração nas etapas iniciais e subestimaram na etapa final, enquanto que o modelo de Sovová (1994) subestimou a etapa CER. Aliada às curvas dos diferentes modelos (Figura 23), a Tabela 8 apresenta os dados obtidos com a modelagem. Em ordem crescente, os erros quadráticos médios foram: Martínez et al. (0,0003), Sovová (0,0010), Gaspar et al. (0,0029), Crank (0,0050) e Esquível, Bernardo-Gil e King (1999) (0,0052). Os modelos de Crank (1975), Gaspar et al. (2003) e Esquível, Bernardo-Gil e King (1999) apresentaram ajustes piores à curva da cinética da mangaba por serem equações empíricas ou baseadas na transferência de calor e não na transferência de massa, enquanto que os modelos que a consideram

ajustaram-se melhor, ressaltando a importância da consideração dos mecanismos de transferência de massa para a modelagem da ESC.

O modelo de Martínez et al. (2003) também foi o modelo com melhor ajuste na cinética de ESC da semente de tamarindo a 250 bar/50 °C, com EMQ igual a  $1,72 \cdot 10^{-5}$  (REIS et al., 2016).

Figura 22 - Modelagem matemática da cinética da extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de CO<sub>2</sub> de 8,33 g/min



Fonte – Autora

Modelos: Crank (1975); Gaspar et al. (2003); Esquível, Bernardo-Gil e King (1999); Sovová (1994); Martínez et al. (2003)

De acordo com a Tabela 8, o coeficiente de transferência de massa na fase fluida ( $K_{ya} = 0,0051 \text{ min}^{-1}$ ) do modelo de Sovová (1994) foi menor do que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida ( $K_{xa} = 0,0096 \text{ min}^{-1}$ ), indicando que a difusão é mais importante do que a convecção na cinética de ESC da mangaba. O parâmetro ajustável ( $t_m$ ) do modelo logístico de Martínez et al. (2003) corresponde ao tempo de velocidade máxima de extração e neste estudo foi igual a -94,44 min, perdendo seu significado físico e sugerindo que a taxa de extração tem seu valor máximo no tempo zero de extração e decresce desde o início do processo.

Tabela 8 – Parâmetros da modelagem obtidos pela aplicação de modelos matemáticos da cinética da extração supercrítica de mangaba a 300 bar/60 °C com vazão de CO<sub>2</sub> de 8,33 g/min

<b>Modelo matemático</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Crank (1975)	D (m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	2,27*10 <sup>-10</sup>
	EMQ	0,0050
Esquível, Bernardo-Gil e King (1999)	b	29,8535
	EMQ	0,0052
Martínez et al. (2003)	b (min <sup>-1</sup> )	0,0192
	t <sub>m</sub> (min)	-94,44
	EMQ	0,0003
Gaspar et al. (2003)	D (m <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )	1,2782
	EMQ	0,0029
Sovová (1994)	M <sub>CER</sub> (g/min)	0,0085
	Y <sub>CER</sub> (g/g)	0,0010
	t <sub>CER</sub> (min)	62,20
	X <sub>k</sub> (g/g)	0,0128
	K <sub>xa</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0096
	K <sub>ya</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0051
	EMQ	0,0010

D: coeficiente de difusão do modelo de Crank (1975) e de Gaspar et al. (2003); EMQ: erro quadrático médio; b: parâmetro adimensional ajustável do modelo de Esquível, Bernardo-Gil e King et al. (1999); b e t<sub>m</sub>: parâmetros ajustáveis de Martínez et al. (2003); M<sub>CER</sub>: taxa de extração da etapa de velocidade constante; t<sub>CER</sub>: duração da etapa CER; X<sub>k</sub>: razão mássica de soluto de difícil acesso; K<sub>xa</sub>: coeficiente de transferência de massa para a fase sólida; K<sub>ya</sub>: coeficiente de transferência de massa para a fase fluida.

Fonte: Autora

Comim et al. (2010) verificaram que o modelo logístico (Martínez et al., 2003) apresentou o menor desvio entre os dados experimentais e os correlacionados na ESC de casca de banana realizada a 40 e 50 °C entre 100 e 300 bar, enquanto que o modelo de Crank (1975) mostrou o pior ajuste. Analogamente aos resultados da cinética de mangaba, o valor do parâmetro t<sub>m</sub> do modelo logístico (MARTÍNEZ et al., 2003) foi negativo para a cinética da ESC de casca de banana, sugerindo que o processo começava com máxima velocidade de extração. Enfatizam também que como o modelo de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999) descreve a curva de extração como uma hipérbole (característica de sistema no qual o solvente tem fácil acesso ao soluto) e apresenta apenas um único

parâmetro (b), foram as razões para um ajuste ruim. Já o modelo de Crank (1975) considera que a extração é controlada pela difusão, contudo o transporte convectivo também deve ser importante e, conseqüentemente, o modelo não representou tão bem os dados experimentais.

### 4.3 Rendimento mássico ( $X_0$ )

O rendimento mássico em base seca dos extratos de mangaba obtido pelos MBP e pela ESC são apresentados na Tabela 9. Os métodos que proporcionaram maior quantidade de extrato dentre todas as técnicas foram SOX e ULT com água ( $69 \pm 4$  e  $61 \pm 2$  %, respectivamente).

A ESC com  $\text{CO}_2$  foi o método com menor  $X_0$ , chegando a no máximo  $3,3 \pm 0,5$  % na maior temperatura estudada. Comim et al. (2010) verificaram durante a ESC de casca de banana que na maior pressão avaliada (300 bar) houve um aumento do rendimento ao elevar a temperatura de 40 para 50 °C, justificando o resultado baseados na melhoria da pressão de vapor dos solutos no *sc*- $\text{CO}_2$ . Este fato também ocorreu na ESC de mangaba, de modo que o maior rendimento foi observado na maior temperatura (60 °C), apesar de não ser a condição operacional de maior  $\rho_{\text{CO}_2}$  de acordo com a Tabela 3, realçando a prevalência da pressão de vapor do fluido supercrítico para solubilizar o extrato e proporcionar maior  $X_0$ .

Ao comparar os MBP utilizando mesmos solventes na Tabela 9, o melhor método foi SOX, provavelmente devido à alta temperatura utilizada, à recirculação do solvente, à interação entre soluto-solvente, o que reduz a tensão superficial e a viscosidade do solvente, aumentando a transferência de massa na matriz sólida. Dentre os solventes avaliados, a água, com a maior constante dielétrica (Tabela 2) foi o solvente que apresentou maior  $X_0$ , seguida do EtOH e do Hex. Isso pode ter ocorrido devido à água ser um solvente universal e que lixivia inúmeros compostos, os quais, não necessariamente, apresentam atividades biológicas como será estudado nas próximas seções.

Semelhantemente, em pesquisa realizada por Benelli et al. (2010) com bagaço de laranja, o rendimento dos MBP foi maior para SOX-EtOH ( $37 \pm 1$  %) e SOX-água ( $39,7 \pm 0,6$  %), entretanto, ULT-água também apresentou um bom rendimento e supôs-se que a água extraiu compostos sem AA, como hemicelulose, pectina, mucilagem e goma, e estes compostos podem ser os responsáveis pelo aumento do rendimento das extrações com água. Conforme visto na sub-seção 4.1, o teor de fibras e

carboidratos foi alto para a mangaba e isto pode ter ocorrido também. Desta forma, a água não seria o melhor solvente para extrair compostos de interesse para a atividade antioxidante. Além disso, o fato da etapa de evaporação do solvente ser mais fácil para o EtOH do que para a água também foi considerado, resultando na escolha do EtOH como cossolvente da ESC de mangaba. Outro motivo para a preferência do EtOH frente à água é a possibilidade de fermentação da amostra, principalmente pela extração por MAC, cujo tempo é longo.

Tabela 9 – Rendimento mássico ( $X_0$ ) dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão

Método	Solvente	Amostra	$X_0$ (%)*	
Extração à baixa pressão				
Maceração	Água	MD	$26 \pm 4^{cd}$	
	Hexano	MD	$9,2 \pm 0,3^{fgh}$	
	Etanol	MD	$21,0 \pm 0,7^{de}$	
		MN	$14,3 \pm 0,3^{efg}$	
		SD	$15,94 \pm 0,06^{ef}$	
R	$21 \pm 2^{de}$			
Soxhlet	Água	MD	$69 \pm 4^a$	
	Etanol		$53,8 \pm 0,8^b$	
	Hexano		$11,2 \pm 0,4^{fg}$	
Ultrassom	Água	MD	$61 \pm 2^{ab}$	
	Etanol		$32 \pm 2^c$	
	Hexano		$7,7 \pm 0,7^{ghi}$	
Extração supercrítica				
300 bar	40 °C	MD	$1,6 \pm 0,4^i$	
	50 °C		$1,3 \pm 0,2^i$	
	CO <sub>2</sub>		$3,3 \pm 0,5^{hi}$	
	60 °C		CO <sub>2</sub> +5 % eta	$11 \pm 2^{fgh}$
	CO <sub>2</sub> +10 % eta		$16 \pm 4^{ef}$	

MD: mangaba inteira desidratada; MN: mangaba inteira *in natura*; SD: semente desidratada de mangaba; R: resíduo da extração supercrítica a 300 bar/60 °C.

\*\*Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ao nível de 5 % ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as técnicas. Fonte: Autora

A adição de 10 % de etanol como cossolvente junto ao CO<sub>2</sub> na ESC proporcionou o aumento do  $X_0$  em 4,8 vezes (Tabela 9), mas sem

diferença significativa entre o aumento do teor de 5 para 10 % ( $m_{\text{EtOH}}/m_{\text{CO}_2}$ ). O aumento do  $X_0$  pode ser explicado pelo efeito do cossolvente em auxiliar na solubilização de compostos polares que não são facilmente extraíveis utilizando-se apenas  $\text{CO}_2$ . Em contrapartida, as moléculas do cossolvente competem com os compostos extraíveis (REÁTEGUI et al., 2014) e o aumento do teor de EtOH não favoreceu uma maior solubilização de extrato quando foi aumentado de 5 para 10 %.

Os resultados de rendimento da ESC da mangaba são melhores do que os relatados por Benelli et al. (2010), cujo  $X_0$  das ESC com  $\text{CO}_2$  de bagaço de laranja variou entre 0,61 a 1,42 % e com a adição de EtOH como cossolvente, nas concentrações de 2-8 %, aumentou para 1,70-3 %, entretanto sem diferença significativa entre as diferentes concentrações testadas.

Muito similarmente aos resultados da mangaba, Czaikoski et al. (2015) encontraram rendimento da ESC com  $\text{CO}_2$  de gabioba inteira desidratada e triturada entre 0,88 a 3,90 %, mas a extração por SOX-éter de petróleo foi superior (6,79 %).

Na ESC da casca de café desidratada realizada por Andrade et al. (2012), o  $X_0$  das extrações a baixa pressão variou em torno de 1,4 – 4,8 %, destacando-se o método SOX-EtOH. Já o rendimento da ESC com  $\text{CO}_2$  ficou entre 0,55–1,97 %, sobressaindo-se a pressão de 300 bar. A adição de cossolvente elevou o rendimento para cerca de 2 % para os dois teores de etanol avaliados (4 e 8 %).

Na avaliação de obtenção de extratos de semente de tamarindo, Reis et al. (2016) constataram que SOX-EtOH resultou em maior rendimento (20,69 %), frente às extrações supercríticas e subcríticas com  $\text{CO}_2$  (0 a 2,62 %), entretanto, EtOH como cossolvente auxiliou no aumento do  $X_0$  (3,47 a 20,27 %) à medida que a sua concentração molar crescia (10 a 100 %).

As diferenças entre tempo de contato solvente-soluto e temperatura entre os MBP e as ESC devem ser consideradas ao se compararem os resultados de rendimento obtidos. Os MBP podem ser eficientes em relação ao rendimento, mas possuem a desvantagem de requererem um elevado volume de solvente orgânico, longo tempo de processo e contaminação do extrato com solvente residual (REÁTEGUI et al., 2014). O efeito da temperatura, no presente estudo, parece ter sido muito mais efetivo do que o efeito do tempo, visto que a duração da MAC é muito maior que a duração do SOX, método este que emprega alta temperatura e foi obtido maior  $X_0$ . Ademais, a razão amostra/solvente foi de 1:30 para



a ULT e SOX, enquanto que na MAC foi de 1:5 de acordo com as referências das metodologias aplicadas.

Como será apresentado nas próximas sub-seções, maior teor de compostos fenólicos e melhor atividade antioxidante foram obtidos com MAC-EtOH, de modo que este método foi selecionado para a avaliação de diferentes formas de apresentação da matéria-prima. De acordo com a Tabela 9, tem-se que as diferentes amostras foram similares estatisticamente entre si, indicando que não houve diferença significativa entre a umidade da mangaba (ao comparar a MN com a MD), nem entre partes da fruta (MD *versus* SD). Um dado importante é que o rendimento da MAC-EtOH do resíduo da ESC (CO<sub>2</sub>, 300 bar/60 °C) também foi igual estatisticamente ao X<sub>0</sub> da ESC com 10 % de etanol (300 bar/60 °C), indicando que o resíduo ainda continha substâncias extraíveis pelo EtOH após a extração com CO<sub>2</sub> por 210 min e sob alta pressão.

Santos et al. (2015) relatam que a extração por SOX-hex do bio-óleo de sementes de mangaba resultou em  $27,33 \pm 0,37$  % de rendimento mássico. Este resultado é superior aos resultados apresentados na Tabela 9 tanto para a mangaba inteira desidratada por SOX-hex com o mesmo solvente utilizado por Santos et al. (2015) como para a semente desidratada por MAC-EtOH com a mesma parte da fruta. A diferença pode ser justificada pelo tipo de amostra, visto que no trabalho atual a fruta foi utilizada, enquanto que Santos et al. (2015) desenvolveram um bio-óleo a partir de pirólise.

O rendimento em extração pode ser um parâmetro importante para determinar a viabilidade técnica e econômica dos processos. Entretanto, a qualidade dos extratos, neste trabalho representada pela atividade antioxidante, teor de compostos fenólicos, perfil químico e termoxidação lipídica, deve ser avaliada conjuntamente para determinar qual método é mais adequado para ser empregado, conforme detalhado nas próximas sub-seções.

No Apêndice B são apresentados histogramas com análise estatística para melhor comparação entre grupos menores.

## **4.4 Compostos fenólicos e Atividade antioxidante**

### **4.4.1 Compostos fenólicos totais (CFT)**

O teor de compostos fenólicos totais das diferentes técnicas de obtenção do extrato de mangaba pode ser observado na Tabela 10. Os resultados apontaram que entre todos os métodos avaliados o maior

conteúdo de CFT foi encontrado na MAC-EtOH ( $21 \pm 1$  mg EAG/g) da MD.

Dentre as ESC com cossolvente, o melhor teor de CFT foi encontrado na ESC com 5 % de EtOH ( $18 \pm 1$  mg EAG/g), tendo sido inclusive similar estatisticamente à MAC-EtOH de acordo com a Tabela 10. Czaikoski et al. (2015) encontraram o maior teor de CFT de gabioba ( $14,86 \pm 0,15$  mg EAG/g) a 150 bar/80 °C com *sc*-CO<sub>2</sub>, sendo um teor menor que o resultado apresentado pela ESC com cossolvente de mangaba. Durante a solubilização em EtOH dos extratos de ESC com CO<sub>2</sub> puro durante a análise espectrofotométrica, verificou-se a formação de turvação e por isso o teor de CFT não pôde ser determinado. No entanto, no controle (EtOH com os demais reagentes) não houve turvação.

Na Tabela 10, pode-se perceber que não houve uma concordância dentre os MBP para definir o melhor método de obtenção de CFT, isto é, apesar de MAC-EtOH ter se destacado, com os outros solventes (água e Hex) não houve uma prevalência do método de modo geral, pois não houve diferença significativa assim como houve para definição do método SOX como o mais eficiente para o rendimento. Entretanto, enfatiza-se que o maior tempo de contato entre solvente e mangaba foi o efeito predominante para extração de CFT, já que o método MAC apresentou CFT superiores e o tempo de extração da MAC é 93 % maior que o SOX e 99 % maior que o ULT.

Pode-se afirmar que o Hex não foi adequado para obtenção de CFT para a mangaba, possivelmente porque a diferença da constante dielétrica entre os solventes também proporcionou uma disparidade entre os compostos extraíveis, adicionado ao fato que a mangaba é fonte de látex, o qual, provavelmente, foi extraído com Hex e acabou depreciando os extratos. Isto, por sua vez, reflete na qualidade dos extratos obtidos para determinada metodologia de AA, como será mais discutindo também em outros resultados.

Em relação a extração com óleos vegetais, tanto o de soja como o de oliva, a quente e a frio, não foi verificado enriquecimento, visto que o teor de CFT dos óleos puros e enriquecidos foram estatisticamente iguais. Enfatiza-se que o grupo dos óleos exposto na Tabela 10 é aquele responsável pelos menores teores de CFT, principalmente devido à sua natureza lipofílica e não eliminação do solvente, sendo o produto final uma mistura de óleo e compostos extraíveis.

Tabela 10 – Teor de compostos fenólicos dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes

Método	Solvente	Amostra	CFT (mg EAG/g extrato)*	
Extração à baixa pressão				
Maceração	Água	MD	6,6 ± 0,1 <sup>efg</sup> FGHI	
	Hexano	MD	1,9 ± 0,4 <sup>i</sup> IJ	
	Etanol		MD	21 ± 1 <sup>a</sup> CDE
			MN	9,3 ± 0,1 <sup>d</sup> FGHI
			SD	13,4 ± 0,4 <sup>c</sup> DEFG
			R	12 ± 1 <sup>c</sup> EFGH
Soxhlet	Água	MD	8,9 ± 0,3 <sup>de</sup> FGHI	
	Etanol		8 ± 1 <sup>def</sup> FGHI	
	Hexano		1,8 ± 0,4 <sup>i</sup> I	
Ultrassom	Água	MD	7,5 ± 0,3 <sup>fghi</sup> DEF	
	Etanol		8 ± 1 <sup>fghi</sup> DEF	
	Hexano		2,2 ± 0,5 <sup>i</sup> IJ	
Com óleo	Soja	Frio	2,2 ± 0,2 <sup>i</sup> IJ	
		Quente	2,3 ± 0,2 <sup>i</sup> IJ	
		Padrão	2 ± 1 <sup>i</sup> IJ	
	Oliva	Frio	4,27 ± 0,08 <sup>hi</sup> GHI	
		Quente	6 ± 1 <sup>hi</sup> FGH	
Padrão	-	4,27 ± 0,08 <sup>hi</sup> GHI		
Extração supercrítica				
300 bar	40 °C	CO <sub>2</sub>	ND	
	50 °C	CO <sub>2</sub>	ND	
	60 °C		CO <sub>2</sub>	MD
			CO <sub>2</sub> +5 % eta	18 ± 1 <sup>b</sup> CDE
			CO <sub>2</sub> +10 % eta	15 ± 2 <sup>c</sup> CDEF
Padrão antioxidante				
BHT			247 ± 10 <sup>B</sup>	

MD: mangaba inteira desidratada; MN: mangaba inteira *in natura*; SD: semente desidratada de mangaba; R: resíduo da extração supercrítica a 300 bar/60 °C. EAG: equivalente ao ácido gálico. \*Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ao nível de 5 % (p<0,05) pelo teste de Tukey entre as técnicas e letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as técnicas e o padrão antioxidante. ND: não determinado. Fonte: Autora

Todos os extratos de mangaba foram bastante inferiores aos padrões antioxidantes independentemente da técnica de extração utilizada. Benelli et al. (2010) verificaram que o BHT apresentou um resultado muito similar ao encontrado neste trabalho ( $268 \pm 13$  mg EAG/g).

Na literatura, todos os resultados encontrados para o teor de CFT da mangaba estavam expressos por 100 g de extrato e não por g como foi apresentado na Tabela 10. Assim sendo, convertendo-se a unidade, para a MAC-EtOH da MD, o teor de CFT extraíveis foi de 2100 mg EAG/100 g. Este resultado é superior ao extrato metanólico/acetônico da polpa com casca da mangaba fresca ( $169,0 \pm 21,5$  mg EAG/100 g) e da liofilizada ( $935 \pm 37$  mg EAG/100 g) relatada por Rufino et al. (2010). Também é maior que o sobrenadante centrifugado filtrado da polpa com casca de mangaba ( $98,8 \pm 5,6$  mg EAG/100 g) encontrado por Almeida et al. (2011), do extrato metanólico/acetônico ( $172 \pm 31,1$  mg/100 g) descrito por Rufino et al. (2009) e do extrato metanólico ( $352,98 \pm 37,09$  mg/100g) conforme Lima et al. (2015a).

Constatou-se que houve influência da forma de apresentação da matéria-prima analisada (Tabela 10), de modo que a mangaba *in natura* (MN), o resíduo da ESC (R) e a semente desidratada (SD) foram piores do que a mangaba desidratada (MD) e extraída por MAC-EtOH, mas foram melhores do que a extração por SOX e ULT da MD com Hex, água e EtOH. Ressalta-se que a desidratação em estufa proporcionou melhoria no teor de CFT ao comparar a MD e a MN.

Os resultados da Tabela 10 indicam também que a variação da forma de apresentação da matéria-prima não foi mais efetiva do que a ESC com 10 % de cossolvente na extração de CFT para nenhuma das diferentes amostras analisadas além de a ESC com 5 % de EtOH ser o segundo melhor método para obter CFT da mangaba.

No Apêndice B são apresentados histogramas com análise estatística para melhor comparação entre grupos menores.

#### 4.4.2 Captura do radical DPPH

A concentração efetiva ( $EC_{50}$ ) de diferentes extratos de mangaba é apresentada na Tabela 11. Em relação aos MBP, o melhor método foi MAC-EtOH, mas que não diferiu estatisticamente do SOX-EtOH e do ULT-água para a MD, refletindo a melhor atuação do EtOH frente à água como solvente. Novamente, o Hex não foi favorável para a extração de compostos capazes de capturar o radical DPPH, em nenhum dos MBP

avaliados, pois houve necessidade de uma grande quantidade de extrato para capturar o radical DPPH.

Dentre as ESC, quando apenas o CO<sub>2</sub> foi utilizado como solvente, independentemente da temperatura de extração, os extratos apresentaram EC<sub>50</sub> superiores a 15000 µg/mL, resultado análogo ao obtido com Hex nos MBP, provavelmente devido à semelhança entre as pequenas constantes dielétricas destes solventes (Tabela 2). Contudo, com a adição de EtOH como cossolvente, houve uma melhoria clara, reduzindo em quase cinco vezes a EC<sub>50</sub> para 3019 ± 81 e 2780 ± 40 µg/mL para 5 e 10 %, respectivamente, mas sem diferença significativa ao avaliar todos os métodos de extração entre si (Tabela 11).

O extrato metanólico/acetônico da polpa com casca da mangaba fresca resultou em 3385 ± 349 g/g DPPH (RUFINO et al., 2010), já em outro estudo, o EC<sub>50</sub> foi 3050 g fruta/g DPPH (ASSUMPCÃO et al., 2014) resultado próximo ao valor do EC<sub>50</sub> das ESC com cossolvente, mas superior ao EC<sub>50</sub> dos MBP com água e EtOH do presente estudo (Tabela 11).

Semelhantemente, a EC<sub>50</sub> de extratos de casca de café relatados por Andrade et al. (2012) também foram elevadas, variando entre 1706,2 a 21298,1 µg/mL para ESC com CO<sub>2</sub> puro entre 100-300 bar e 40-60 °C, sendo reduzida para 630 – 961,1 µg/mL com a adição de EtOH como cossolvente (4 e 8 %). A extração por SOX-EtOH foi o melhor método (EC<sub>50</sub> = 235,1 µg/mL).

Em relação às extrações com óleo, o óleo de oliva apresentou AA inferior frente ao óleo de soja conforme dados da Tabela 11. Também foi perceptível que houve incorporação de compostos provenientes da mangaba capazes de capturar o radical DPPH quando em contato com o óleo de soja, destacando uma maior quantidade de compostos na ÓleoF-Soja devido à menor EC<sub>50</sub> (Tabela 11).

Ao comparar todas as técnicas de extração com padrões antioxidantes, verificou-se uma EC<sub>50</sub> dos extratos muito superior à dos padrões. A EC<sub>50</sub> do ácido gálico em pesquisa realizada por Sousa et al. (2007) foi de 24,27 ± 0,31 µg/mL, enquanto que do ácido ascórbico e do BHT foram menores que 100 µg/mL pela pesquisa de Kosar, Dorman e Hiltunen (2005), o que condiz com os resultados apresentados na Tabela 11. As diferenças numéricas podem ser explicadas pela utilização de reagentes de diferentes marcas, metodologias distintas e formas diversas de calcular a EC<sub>50</sub>.

Tabela 11 – Atividade antioxidante pelo método de captura do radical DPPH dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes

Método	Solvente	Amostra	EC <sub>50</sub> (µg/mL)*	
Extração à baixa pressão				
Maceração	Água	MD	1737 ± 21 <sup>ed EF</sup>	
	Hexano	MD	>6000 <sup>g H</sup>	
	Etanol	MD	1186 ± 14 <sup>bc CD</sup>	
		MN	974 ± 49 <sup>ab BC</sup>	
		SD	1905 ± 82 <sup>e F</sup>	
R	770 ± 20 <sup>a B</sup>			
Soxhlet	Água		1520 ± 91 <sup>d E</sup>	
	Etanol	MD	1159 ± 64 <sup>bc CD</sup>	
	Hexano		>6000 <sup>g H</sup>	
Ultrassom	Água		1275 ± 74 <sup>c D</sup>	
	Etanol	MD	1768 ± 48 <sup>de ED</sup>	
	Hexano		>6000 <sup>g H</sup>	
Com óleo	Soja	Frio	6716 ± 117 <sup>h I</sup>	
		Quente	7027 ± 232 <sup>i J</sup>	
		Padrão	9213 ± 254 <sup>j K</sup>	
	Oliva	Frio	>15000 <sup>k L</sup>	
		Quente	>15000 <sup>k L</sup>	
Padrão	-	>15000 <sup>k L</sup>		
Extração supercrítica				
300 bar	40 °C	CO <sub>2</sub>	>15000 <sup>k L</sup>	
	50 °C	CO <sub>2</sub>	>15000 <sup>k L</sup>	
	60 °C	CO <sub>2</sub>	MD	>15000 <sup>k L</sup>
		CO <sub>2</sub> +5 % eta		3019 ± 81 <sup>f G</sup>
		CO <sub>2</sub> +10 % eta		2780 ± 40 <sup>f G</sup>
Padrões antioxidantes				
Ácido ascórbico			5,0 ± 0,2 <sup>A</sup>	
Ácido gálico			6,2 ± 0,3 <sup>A</sup>	
BHT			44 ± 3 <sup>A</sup>	

MD: mangaba inteira desidratada; MN: mangaba inteira *in natura*; SD: semente desidratada; R: resíduo da extração supercrítica a 300 bar/60 °C. \*Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ao nível de 5 % (p<0,05) pelo teste de Tukey entre as técnicas e letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as técnicas e os padrões antioxidantes. Fonte: Autora

Durante a avaliação de diferentes formas de apresentação da matéria-prima pela MAC-EtOH, pelo menor valor de EC<sub>50</sub> do resíduo de ESC da mangaba, revelou-se que a ESC a 300 bar/60 °C da mangaba desidratada proporcionou uma separação de compostos apolares, visto que o *sc*-CO<sub>2</sub> possui a característica de extrair compostos mais lipofílicos, dando origem a um resíduo com mais compostos solúveis em EtOH com maior capacidade de capturar o radical DPPH em relação a todos os extratos obtidos. Isso indica também que a ESC seria um pré-tratamento muito bom para a extração de compostos polares capazes de capturar o radical DPPH, visto que o EC<sub>50</sub> reduziu quase 20 vezes ao comparar o extrato da ESC (300 bar/60 °C) com o resíduo da ESC (300 bar/60 °C). Batista et al. (2016) alcançaram resultado parecido ao avaliar o teor de CFT e antocianinas da polpa de açaí liofilizada antes e após a ESC (resíduo) e verificaram que após a extração com *sc*-CO<sub>2</sub>, o teor de CFT e antocianinas aumentou cerca de 30 %.

No Apêndice B são apresentados histogramas com análise estatística para melhor comparação entre grupos menores.

#### 4.4.3 Captura do radical ABTS

Os resultados da atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre ABTS são mostrados na Tabela 12, variando entre 4,9 a 60,5 µmol trolox/g extrato. Entre as análises realizadas com a MD, o melhor método foi, mais uma vez, o MAC-EtOH, mas sem diferença significativa com o SOX-água e SOX-EtOH. Outra vez, o Hex, em todos os MBP, resultou nos piores desempenhos para a captura do radical ABTS ao comparar com a água e o EtOH, entretanto, os resultados foram melhores do que os da ESC.

Dentre as ESC, o ensaio a 300 bar/50 °C apresentou  $17 \pm 3$  µmol trolox/g extrato e destacou-se entre as extrações com apenas CO<sub>2</sub>, de modo que a temperatura de 50 °C revelou ser a mais adequada para obter compostos com capacidade de sequestrar o radical ABTS. Assim como no teste do DPPH, a adição de EtOH como cossolvente proporcionou melhores resultados para a captura do radical ABTS, principalmente com 10 % de EtOH, com acréscimo de 30 % na TEAC em relação a extração a 50 °C com CO<sub>2</sub> puro.

Paes et al. (2014) obtiveram diferentes extratos de resíduo de mirtilo com *sc*-CO<sub>2</sub> e com vários cossolventes e a AA pelo método de captura do radical ABTS variou entre 1,3 a 202 µmol trolox/g extrato, tendo sido os melhores resultados para as extrações com cossolvente. Para

as extrações com CO<sub>2</sub> puro o resultado estava entre 10 a 13 µmol trolox/g extrato, de modo que a ESC da mangaba foi superior na condição de 300 bar/50 °C (17 ± 3 µmol trolox/g extrato).

Dentre as extrações com óleo, não foi verificado um enriquecimento nem pela ÓleoF-soja, nem pela ÓleoQ-soja, já que não houve diferença significativa entre as médias, inclusive ao comparar com os óleos puros.

Os padrões de antioxidantes apresentaram elevadas AA e isto pode ser explicado pelo fato de eles terem maior capacidade para capturar o radical ABTS do que o próprio trolox. O ácido gálico foi o que exibiu maior AA, diferenciando-se do BHT e do ácido ascórbico, contudo os três foram superiores estatisticamente à AA de todos os extratos de mangaba.

O extrato metanólico/acetônico da polpa com casca da mangaba fresca apresentou 14,6 ± 1,8 µmol trolox/g, enquanto que a amostra liofilizada apresentou 163,0 ± 11,7 µmol trolox/g, evidenciando que a liofilização melhorou a AA (RUFINO et al., 2010). Já em outro estudo, o sobrenadante centrifugado filtrado da polpa com casca da mangaba fresca apresentou 10,84 ± 0,13 µmol TEAC/g (ALMEIDA et al., 2011). Os valores do TEAC das mangabas frescas estavam dentro da faixa dos resultados apontados pela Tabela 12, mas o TEAC da mangaba liofilizada estava superior, demonstrando que o tipo de secagem pode influenciar a qualidade da MP quanto à preservação dos compostos antioxidantes.

Neste sentido, a verificação da atividade antioxidante de outras formas de apresentação da matéria-prima, a MAC-EtOH da SD apresentou TEAC próximo aos extratos obtidos por ULT-água e ULT-EtOH da MD. Já o R e a MN foram iguais estatisticamente à MD, indicando que o TEAC máximo estava em torno de 60 µmol trolox/g extrato, independentemente se a mangaba foi desidratada, se era o resíduo após a remoção de compostos apolares ou se era apenas a semente. Atenta-se para o fato de o R ter apresentado a maior TEAC dentre todas as técnicas avaliadas de acordo com a Tabela 12. Semelhantemente como foi observado na seção 4.4.2, a ESC possivelmente concentrou compostos polares com capacidade para sequestrar os radicais ABTS e DPPH e ao ser submetido a uma nova extração por MAC-EtOH a AA mostrou ser a mais eficiente dentre todas as técnicas e formas de apresentação da mangaba.



Tabela 12 – Atividade antioxidante pelo método de captura do radical ABTS dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes

Método	Solvente	Amostra	TEAC ( $\mu\text{mol trolox/g extrato}$ )*	
Extração à baixa pressão				
Maceração	Água	MD	$25 \pm 2^e C$	
	Hexano	MD	$26 \pm 3^e C$	
	Etanol	MD	$54 \pm 5^{ab C}$	
		MN	$58 \pm 6^{ab C}$	
		SD	$35 \pm 3^{cd C}$	
		R	$60,5 \pm 0,6^a C$	
Soxhlet	Água	MD	$55 \pm 3^{ab C}$	
	Etanol		$51 \pm 3^b C$	
	Hexano		$26,2 \pm 0,8^e C$	
Ultrassom	Água	MD	$39 \pm 3^c C$	
	Etanol		$39 \pm 3^c C$	
	Hexano		$29,4 \pm 0,3^{de C}$	
Com óleo	Soja	Frio	$15 \pm 2^{gh C}$	
		Quente	$10,2 \pm 0,4^{ghi C}$	
		Padrão	-	$14 \pm 4^{gh C}$
	Oliva	Frio	MD	$5,12 \pm 0,08^i C$
		Quente		$10,25 \pm 0,07^{ghi C}$
		Padrão		-
Extração supercrítica				
300 bar	40 °C	CO <sub>2</sub>	MD	$9,6 \pm 0,2^{ghi C}$
	50 °C	CO <sub>2</sub>		$17 \pm 3^{fg C}$
		CO <sub>2</sub>		$7 \pm 3^{hi C}$
	60 °C	CO <sub>2</sub> +5 % eta		$4,9 \pm 0,2^i C$
		CO <sub>2</sub> +10 % eta		$24,3 \pm 0,7^{ef C}$
Padrões antioxidantes				
	Ácido ascórbico		$3981 \pm 175^B$	
	Ácido gálico		$22107 \pm 4550^A$	
	BHT		$3650 \pm 259^B$	

MD: mangaba inteira desidratada; MN: mangaba inteira *in natura*; SD: semente desidratada de mangaba; R: resíduo da extração supercrítica a 300 bar/60 °C. TEAC: equivalente ao trolox. \*Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ao nível de 5 % ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as técnicas e letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as técnicas e os padrões antioxidantes. Fonte: Autora

Dezessete frutas provenientes do Equador foram avaliadas por Vasco, Ruales e Kamak-Eldin (2008). As amostras foram liofilizadas e os extratos foram obtidos por fracionamento. A partir dos resultados, uma classificação das amostras foi proposta de acordo com o teor de CFT, o qual variou entre 26 a 2100 mg EAG/100 g de massa fresca. As frutas com mais de 1000 mg EAG/100g pertenciam ao grupo de elevado teor, aquelas com menos de 100 mg EAG/100g ao grupo de baixo teor e as demais no intermediário. Os melhores resultados para o DPPH coincidiram nas menores  $EC_{50}$  para as frutas pertencentes ao grupo de elevado teor de CFT, variando entre 352 a 2395 g amostra/g DPPH. Em contrapartida, os maiores teores de ácido ascórbico (1 a 84 mg/100 g) e as maiores AA pelo método ABTS (1,5 a 124  $\mu$ mol trolox/g extrato) não necessariamente pertenciam às frutas com mais CFT. Deste modo, o que se pode concluir é que a coincidência entre os bons resultados de diferentes métodos de AA não é uma regra geral. Após a conversão da unidade, o teor de CFT da MAC-EtOH da MD foi de 2100 mg EAG/100 g, estando, pela classificação de Vasco, Ruales e Kamak-Eldin (2008) na categoria de elevado teor.

Reátegui et al. (2014) ressaltam que os CFT não são os únicos responsáveis pela AA do extrato. Substratos vegetais contêm inúmeros compostos fenólicos com diferentes capacidades antioxidantes, e o sinergismo entre antioxidantes em uma mistura faz com que a sua capacidade dependa da concentração, estrutura e suas interações químicas.

No Apêndice B são apresentados histogramas com análise estatística para melhor comparação entre grupos menores.

#### **4.4.4 Descoloração do sistema $\beta$ -caroteno/ácido linoleico**

Os resultados da atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico são apresentados na Tabela 13. Diferentemente dos resultados das outras análises de AA, os extratos obtidos com *sc*-CO<sub>2</sub> apresentaram os melhores resultados, sendo iguais estatisticamente ao BHT (300 bar a 50 e a 60 °C) e iguais ou superiores que o ácido gálico (300 bar a 40 °C, com 5 e 10 % de cossolvente). Esta diferença pode ser explicada pela natureza do método de avaliação: Nos testes de capturas dos radicais livres DPPH e ABTS é avaliada a capacidade em transferir elétrons de um composto antioxidante para um oxidante, no entanto, no método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico é avaliada a eficiência do extrato em proteger um

substrato lipídico da oxidação, uma vez que o  $\beta$ -caroteno é induzido à oxidação pelos radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006). Além disso, a variação da AA entre os padrões está relacionada com a sua natureza hidrofílica ou lipofílica (ALVES et al., 2010).

Nota-se que a condição da ESC a 300 bar/50 °C, assim como no teste do ABTS, mostrou-se novamente como fonte de compostos com atividade antioxidante, mas igual estatisticamente a condição a 300 bar/60 °C. A potencialização da AA com o aumento da temperatura na ESC pode ser explicada pela melhoria na pressão de vapor dos solutos da mangaba no *sc*-CO<sub>2</sub>, indicando uma seleção de compostos de interesse pela ESC.

A adição de cossolvente na ESC reduziu significativamente a AA em relação à ESC com CO<sub>2</sub> puro, independentemente do teor de EtOH adicionado (5 ou 10 %). Entretanto, ainda assim, a AA pela ESC com cossolvente foi maior do que os MBP.

Da mesma maneira, os extratos de bagaço de laranja obtidos com *sc*-CO<sub>2</sub> avaliados por Benelli et al. (2010) expressaram melhor AA pelo método do  $\beta$ -caroteno (22 a 110 %) do que os extratos obtidos por MBP (26 a 78 %), enquanto que o padrão antioxidante BHT a 1667  $\mu\text{g/mL}$  foi igual estatisticamente ( $113 \pm 7$  %) ao extrato obtido a 200 bar/50 °C. O resultado encontrado neste trabalho para o BHT ( $139 \pm 1$  %) foi semelhante, ressaltando que foi analisado a uma concentração 3 vezes superior.

Dentre os MBP, a água revelou-se ser o solvente mais adequado do que o EtOH para proteger o sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, pois SOX-água foi igual estatisticamente a ULT-água, iguais também a MAC-EtOH, destacando esta última técnica novamente entre os MBP. Nenhum dos métodos mostrou-se ser eficiente em relação a todos os solventes. Devido à imiscibilidade do extrato obtido com Hex no meio reacional da metodologia, não foi possível avaliar a AA por este método.

Apesar da constante dielétrica similares entre Hex e *sc*-CO<sub>2</sub> (Tabela 2), a atividade antioxidante não foi parecida e isto reflete que apesar de ser apolar, as condições de ESC avaliadas com *sc*-CO<sub>2</sub> corroborou a seletividade do método ao extrair compostos capazes de proteger da oxidação o sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico. Como os carotenoides são pigmentos coloridos variando do amarelo ao vermelho, insaturados e lipofílicos (CARDOSO, 1997) a ESC revela-se como uma técnica superior ao promover um extrato livre de solvente orgânico e que não necessita da etapa de evaporação do solvente, na qual pode ocorrer degradação dos compostos pela exposição ao oxigênio atmosférico e aquecimento.

Tabela 13 – Atividade antioxidante pelo método do  $\beta$ -caroteno dos extratos de mangaba obtidos a baixa e alta pressão e de padrões antioxidantes

Método	Solvente	Amostra	AA (%)*	
Extração à baixa pressão				
Maceração	Água	MD	45,5 ± 0,8 <sup>jk JK</sup>	
	Hexano	MD	ND	
	Etanol	MD	69 ± 2 <sup>fgh GHI</sup>	
		MN	87 ± 2 <sup>de DEF</sup>	
		SD	72 ± 6 <sup>efg FGH</sup>	
R		54,1 ± 0,6 <sup>ij IJ</sup>		
Soxhlet	Água		63 ± 2 <sup>ghi HIJ</sup>	
	Etanol	MD	30 ± 3 <sup>1L</sup>	
	Hexano		ND	
Ultrassom	Água		71 ± 6 <sup>fg GH</sup>	
	Etanol	MD	38 ± 5 <sup>kl KL</sup>	
	Hexano		ND	
Com óleo	Soja	Frio	MD	94 ± 2 <sup>cd CDE</sup>
		Quente		105 ± 9 <sup>bc BC</sup>
		Padrão	-	73 ± 6 <sup>efg FGH</sup>
	Oliva	Frio	MD	84 ± 6 <sup>def EFG</sup>
		Quente		71 ± 4 <sup>fg GH</sup>
		Padrão	-	52 ± 1 <sup>jk JK</sup>
Extração supercrítica				
300 bar	40 °C	CO <sub>2</sub>		119 ± 5 <sup>b B</sup>
	50 °C	CO <sub>2</sub>		143 ± 4 <sup>a A</sup>
	60 °C	CO <sub>2</sub>	MD	142 ± 3 <sup>a A</sup>
		CO <sub>2</sub> +5 % eta		96 ± 6 <sup>cd CDE</sup>
		CO <sub>2</sub> +10 % eta		96 ± 4 <sup>cd CDE</sup>
Padrões antioxidantes				
Ácido ascórbico			-14,3 ± 0,6 <sup>M</sup>	
Ácido gálico			102 ± 7 <sup>CD</sup>	
BHT			139 ± 1 <sup>A</sup>	

MD: mangaba inteira desidratada; MN: mangaba inteira *in natura*; SD: semente desidratada de mangaba; R: resíduo da extração supercrítica a 300 bar/60 °C. \*Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ao nível de 5 % ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre as técnicas e letras maiúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as técnicas e o antioxidante padrão. ND: não determinado. Fonte: Autora

De acordo com Cardoso et al. (2014), a polpa de mangaba apresentou os seguintes teores:  $0,11 \pm 0,01$  mg/100 g de carotenoides totais, sendo  $0,06 \pm 0,01$  mg/100 g de  $\beta$ -caroteno,  $0,05 \pm 0,01$  mg/100 g de  $\beta$ -criptoxantina e  $7,5 \pm 0,4$  RAE de vitamina A total;  $98,3 \pm 19,6$   $\mu$ g/100 g de folatos totais;  $2732,5 \pm 77,8$   $\mu$ g/100 g de vitamina E total, sendo que o composto majoritário foi o  $\alpha$ -tocotrienol correspondendo a  $2129,2 \pm 724,7$   $\mu$ g/100 g. Isto implica em dizer que a polpa de mangaba também é fonte de carotenoides que podem potencializar a AA pelo método do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico e que provavelmente foram extraídos pelo *sc*-CO<sub>2</sub>.

A adição de EtOH como cossolvente na ESC não proporcionou aumento na AA segundo os valores apresentados na Tabela 13, indicando que esse solvente não é o mais apropriado para extrair compostos da mangaba com boa capacidade de proteger o sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, assim como observado nos MBP com EtOH.

O padrão antioxidante ácido ascórbico no sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico apresentou atividade pró-oxidante, representada pela atividade antioxidante negativa (Tabela 13). Resultado semelhante foi relatado por Duarte-Almeida et al. (2006), o qual justificou a atividade pró-oxidante do ácido ascórbico pela metodologia de proteção ao sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico pela doação de dois hidrogênios redutores seus, formando o radical ascorbila, que é um agente oxidante. Consequentemente, frutas ricas em vitamina C, também apresentarão menor AA pelo método do  $\beta$ -caroteno como apresentado pela acerola (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006). Como, pelos dados da literatura (ALMEIDA et al., 2011; CARNELOSSI et al., 2004; LIMA et al., 2015a; RUFINO et al., 2009; RUFINO et al., 2010) a mangaba é uma fruta com elevado teor de vitamina C, a depender do solvente e da técnica que possivelmente melhor proporcionou extração de ácido ascórbico, menor foi a AA pelo método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico. Isto pode ter ocorrido principalmente nos MBP com água e EtOH, devido à característica hidrofílica da vitamina C.

Entre os óleos enriquecidos, os de soja se destacaram pela alta AA pelo método do  $\beta$ -caroteno, novamente, pela característica do método em avaliar compostos lipofílicos. A Tabela 13 indica que houve incorporação de compostos que aumentaram a AA tanto para o óleo de soja como para o óleo de oliva nas duas temperaturas avaliadas. Pelo ÓleoF-oliva houve 62 % de aumento da AA frente a 37 % do ÓleoQ-oliva, enquanto que pelo ÓleoQ-soja houve 44 % de aumento frente a 29 % do ÓleoF-soja, indicando que para o óleo de soja o aquecimento proporcionou maior extração de compostos com capacidade de proteger o sistema  $\beta$ -

caroteno/ácido linoleico, mas para o óleo de oliva, a extração à frio foi melhor. Este resultado implica em dizer que principalmente o óleo de oliva que já apresenta qualidade sensorial e nutricional superior ao de óleo de soja poderia ter essa qualidade elevada ao entrar em contato com a mangaba nas condições testadas para incorporar antioxidantes lipofílicos e, possivelmente, prolongar sua vida útil.

Os resultados de AA para as diferentes formas de apresentação da matéria-prima indicaram que a MN e a SD apresentaram-se como a melhor fonte de compostos antioxidantes detectáveis pelo método do  $\beta$ -caroteno (Tabela 13). O resíduo da ESC (R) apresentou baixa AA pelo método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, confirmando que os compostos mais apolares foram extraídos pelo *sc*-CO<sub>2</sub>, uma vez que a atividade do resíduo foi 62 % menor do que a do extrato da ESC a 300 bar/60 °C. Mais uma vez, este resultado está de acordo com os resultados apresentados nas seções 4.4.2 e 4.4.3, onde a ESC consistiu em um pré-tratamento que concentrou compostos polares no leite enquanto que o *sc*-CO<sub>2</sub> extraiu compostos apolares. Assim, o resíduo da ESC após ser submetido à MAC-EtOH apresentou melhores AA para métodos de captura de radicais livres com princípio de reacional de doação de átomos de hidrogênio e pior AA para o método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico baseado no princípio de proteção à oxidação do  $\beta$ -caroteno. Analogamente, o extrato da ESC (300 bar/60 °C) foi inferior nos métodos de captura de radicais e superior em preservar a coloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico.

Resultado parecido foi obtido na pesquisa desenvolvida por Garcia-Mendoza et al. (2015), os quais realizaram ESC do resíduo agroindustrial de manga a 300 bar e 40 °C e, em seguida, o resíduo da ESC foi submetido à extração com etanol pressurizado (EP). Na primeira etapa foram extraídas mais substâncias apolares:  $5,60 \pm 0,51$  mg  $\beta$ -caroteno/g na ESC e  $0,35 \pm 0,35$  mg  $\beta$ -caroteno/g na EP. Por sua vez, os compostos mais polares como fenólicos e antocianinas totais foram encontrados em maior quantidade no extrato de EP do que no de ESC.

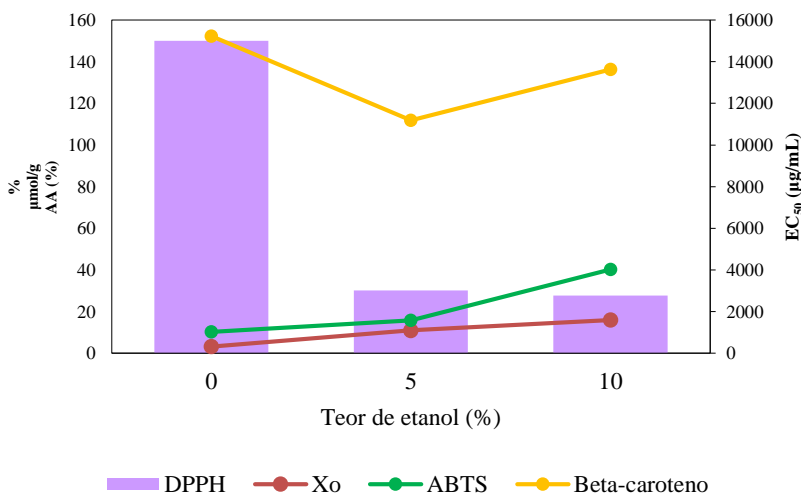
No Apêndice B são apresentados histogramas com análise estatística para melhor comparação entre grupos menores.

#### **4.5 Avaliação global da ESC para extração de compostos antioxidantes da mangaba**

A Figura 23 mostra o efeito do solvente na ESC (CO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> + EtOH) sobre rendimento mássico de extrato (X<sub>0</sub> em %), captura do radical

livre DPPH ( $EC_{50}$  em  $\mu\text{g/mL}$ ), captura do radical ABTS (TEAC em  $\mu\text{mol/g}$ ) e atividade antioxidante pelo método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico (AA em %). Verifica-se que na ausência de cossolvente, o extrato apresentou maior AA pelo método do  $\beta$ -caroteno, entretanto, a adição de cossolvente à medida que foi aumentada melhorou acentuadamente a AA pelo método ABTS, o rendimento mássico e reduziu a  $EC_{50}$  pelo método DPPH. Desta forma, devido à sua melhor performance, o extrato com 10 % de EtOH foi escolhido juntamente com os extratos MAC-EtOH e ÓleoF-soja para serem avaliados na termoxidação em estufa.

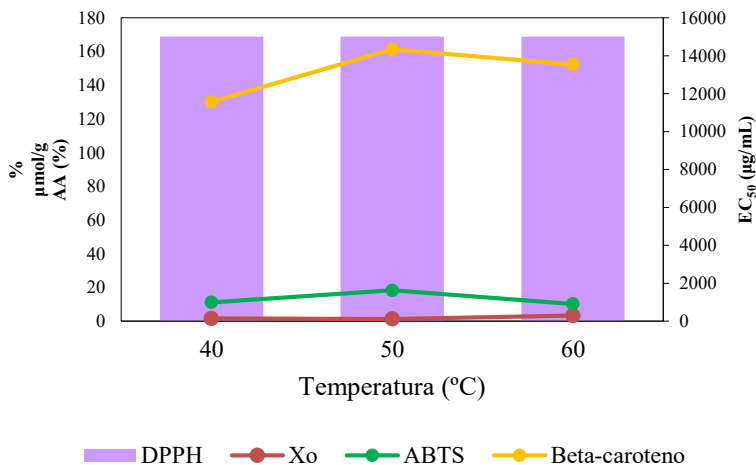
Figura 23 - Efeito de diferentes teores de cossolvente na extração supercrítica de mangaba (300 bar/60 °C)



Fonte: Autora

A Figura 24 mostra o efeito da temperatura (40, 50 e 60 °C) da ESC de mangaba realizada a 300 bar sobre rendimento mássico de extrato (X<sub>0</sub> em %), captura do radical livre DPPH ( $EC_{50}$  em  $\mu\text{g/mL}$ ), captura do radical ABTS (TEAC em  $\mu\text{mol/g}$ ) e atividade antioxidante pelo método do  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico (AA em %). Verifica-se que a AA pelo método DPPH não foi influenciada pela temperatura. A 60 °C foi percebido um leve acréscimo do rendimento, mas foi a 50 °C que foram obtidos os melhores resultados para a AA pelo método do  $\beta$ -caroteno e para o método de captura do radical ABTS.

Figura 24 - Efeito de diferentes temperaturas na extração supercrítica de mangaba a 300 bar



Fonte: Autora

#### 4.6 Termoxidação acelerada em estufa

O índice de peróxidos dos diferentes tratamentos avaliados na termoxidação de óleo de soja em estufa com diferentes extratos de mangaba pode ser observado na Tabela 14.

Os compostos naturalmente presentes no óleo de soja foram suficientes para evitar a formação de radicais livres até o 3º dia, evitando a propagação das reações de oxidação. Nota-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos aplicados até o 6º dia de análise, mas a partir desse período houve um aumento do IP, confirmando que produtos primários da oxidação lipídica foram formados. Seguidamente, como os radicais livres formados atuam como propagadores da reação (ANDREO; JORGE, 2006), o processo auto catalítico foi impulsionado. O mesmo comportamento foi constatado por Andreo e Jorge (2007).

Ao final de 12 dias de aquecimento em estufa a 60 °C, o óleo sem nenhum antioxidante atingiu quase 100 meq/kg, resultado igual estatisticamente ao antioxidante sintético BHT e ao ÓleoF-soja. Em contrapartida, os extratos de mangaba inteira desidratada obtidos por ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub>+10 % EtOH e por MAC-EtOH conseguiram reduzir a oxidação do óleo, devido ao IP ser 26 % menor do que o controle. O antioxidante sintético BHT conseguiu reduzir somente 15 % e a menor



eficiência poderia ser justificada pela possível volatilização do antioxidante durante o processo de termoxidação ou simplesmente baixa eficácia em evitar a reação em cadeia.

Tabela 14 – Índice de peróxidos em função do tempo e dos tratamentos avaliados durante a termoxidação em estufa

Tempo (dias)	Índice de Peróxidos (meq/kg óleo)*				
	Controle <sup>1</sup>	BHT <sup>2</sup>	ESC <sup>3</sup>	MAC-EtOH <sup>4</sup>	ÓleoF-soja <sup>5</sup>
0	0,9 ± 0,2 <sup>aA</sup>	0,99 ± 0,07 <sup>aA</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>aA</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>aA</sup>	1,2 ± 0,2 <sup>aA</sup>
3	1,20 ± 0,07 <sup>aA</sup>	1,1 ± 0,2 <sup>aA</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>aA</sup>	1,20 ± 0,07 <sup>aA</sup>	1,40 ± 0,07 <sup>aA</sup>
6	6,3 ± 0,7 <sup>aA</sup>	6 ± 1 <sup>aA</sup>	4,5 ± 0,2 <sup>aA</sup>	4 ± 1 <sup>aA</sup>	3,9 ± 0,2 <sup>ba</sup>
9	36 ± 5 <sup>ba</sup>	31 ± 4 <sup>ba</sup>	28,6 ± 0,6 <sup>ba</sup>	26,0 ± 0,2 <sup>ba</sup>	26,1 ± 0,7 <sup>ca</sup>
12	94 ± 9 <sup>cb</sup>	80 ± 6 <sup>caB</sup>	70 ± 6 <sup>ca</sup>	69 ± 2 <sup>ca</sup>	81,6 ± 0,7 <sup>daB</sup>

\*Letras minúsculas iguais não indicam diferença significativa ao nível de 5 % ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre os dias (linhas) e letras maiúsculas iguais não indicam diferença entre os tratamentos (colunas). <sup>1</sup>Óleo de soja refinado sem antioxidante; <sup>2</sup>200 ppm de BHT; <sup>3</sup>2500 ppm de extrato de mangaba obtido com  $sc\text{-CO}_2 + 10\%$  de etanol a 300 bar/60 °C; <sup>4</sup>2500 ppm de extrato de mangaba obtido por maceração com etanol; <sup>5</sup>óleo de soja enriquecido com mangaba à frio. Fonte: Autora

Em trabalhos prévios, o óleo de girassol enriquecido com 1600 ppm de extrato de coentro conseguiu reduzir em 16 % o índice de peróxidos ao final de 10 dias de oxidação em comparação com o controle, em contrapartida o antioxidante sintético palmitato de ascorbila a 500 ppm conseguiu reduzir em 78 % (ANGELO; JORGE, 2008). O extrato da semente de limão a 2400 ppm adicionado a óleo de soja submetido à termoxidação, após 12 dias também reduziu em 26 % o IP em comparação com o controle, enquanto que 50 ppm do antioxidante sintético TBHQ reduziu em 88 % (LUZIA; JORGE, 2009). O extrato de gengibre a 2500 ppm reduziu em 57 % o índice de peróxidos, frente a 90 % do TBHQ (ANDREO; JORGE, 2007).

Ressalta-se que o máximo permitido pela Anvisa para óleos refinados é de 10 meq/kg de óleo (BRASIL, 2005) e esse limite foi respeitado durante os seis primeiros dias em todos os tratamentos. Como os agentes indutores da oxidação (oxigênio, calor e tempo) foram mantidos, é de se esperar que o IP aumentasse. Silva et al. (2009) verificaram que o óleo de soja enriquecido com BHT após 8 dias de termoxidação apresentou valores acima do limite da legislação brasileira, o extrato de cogumelo conseguiu respeitar o limite até o 12 ° dia de análise, mas apenas o tratamento com TBHQ foi capaz de manter o IP

inferior ao limite. Já o extrato da semente de limão também não foi tão eficiente em respeitar o limite por mais tempo resultando em IP superior a 10 meq/kg de óleo apenas até o 3 ° dia de análise (LUZIA; JORGE, 2009) e, semelhantemente ao extrato de mangaba, o extrato de gengibre até o 6 ° dia (ANDREO; JORGE, 2007).

Além disto, é possível verificar a eficiência em prevenir a formação dos peróxidos (produtos da oxidação lipídica) dos extratos de mangaba obtidos por ESC e MAC-EtOH frente ao controle e ao antioxidante sintético ao final (Tabela 14). Outro dado interessante é que o tratamento com óleo enriquecido (ÓleoF-soja) expôs um comportamento similar aos tratamentos com extratos de mangaba até o 9° dia, entretanto, substâncias extraídas pelo óleo vegetal como solvente desfavoreceram a proteção à oxidação, propiciando um aumento do IP.

## **4.7 Perfil químico dos extratos**

### **4.7.1 CG/FID**

Na Tabela 15 são apresentados os perfis químicos de extratos de mangaba obtidos por diferentes técnicas (a baixa e a alta pressão) pela metodologia de CG/FID. Ao todo 28 compostos foram identificados durante os 60 min de análise com confiabilidade maior ou igual a 70 %. Lembrando que todos os extratos obtidos com EtOH e com água não se dissolveram no diclorometano e não puderam ser analisados pela técnica de CG/FID. No Apêndice C é possível conferir todos os compostos identificados.

Os hidrocarbonetos corresponderam a 39,3 % dos compostos identificados (10,7 % aromáticos, 10,7 % cíclicos, 10,7 % lineares, 7,1 % terpenos), seguidos por aldeídos (28,6 %), cetonas (10,7 %), oxiranos (7,1 %), ácidos carboxílicos (AI+AS = 10,7 %) e álcool (3,6 %). A composição dos extratos de mangaba é bastante variável e de acordo com a literatura os ésteres foram os majoritários, correspondendo a 68,11 % (ASSUMPTÃO et al., 2014); álcoois (25 %) e aldeídos (25 %) foram predominantes (LIMA et al., 2015b).

O tolueno foi encontrado em todas as amostras de óleo vegetal, com aumento no seu teor nas extrações com óleo de oliva ao comparar com o óleo padrão e com redução no seu teor nas extrações com óleo de soja. Ele também foi identificado no extrato de MAC-Hex, confirmando ser proveniente da mangaba. Algumas substâncias foram identificadas somente no óleo vegetal puro e não nos enriquecidos, tais como: 9-

octadeceno, decahidroazuleno e cânfora. Ao passo que algumas foram encontradas apenas nos óleos enriquecidos: nonadecano, tetradecano, o-menfe-8-eno e o trans-ácido-oleico.

Os compostos majoritários em relação à área foram o aldeído tetradecanal, identificado em todos os extratos obtidos com *sc*-CO<sub>2</sub> (25 – 36 %) e hexano (11- 43 %) e a  $\alpha$ -amirina (18 – 32 %) nos extratos SOX-Hex e MAC-Hex. Já os compostos principais foram: os ácidos graxos insaturados oleico e trans-oleico e o ácido graxo saturado palmítico, p-xileno, hap-22(29)-en-beta-ol e  $\alpha$ -amirina.

A presença do ácido oleico, trans-oleico e palmítico nos extratos de ESC com CO<sub>2</sub> pode ser um dos motivos de uma atividade antioxidante pelo método lipofílico do  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico ter sido tão boa e, possivelmente, estes ácidos graxos ajudaram a proteger a oxidação a que o sistema foi submetido.

Em alguns estudos sobre o perfil volátil da fruta mangaba, foi encontrado o monoterpene linalol (LIMA et al., 2015b; SAMPAIO; NOGUEIRA, 2006), mas em nenhum método de extração ele foi encontrado nesta pesquisa. Entretanto, terpenos pentacíclicos foram detectados: a  $\alpha$ -amirina e o hap-22(29)-en-beta-ol. Durante a análise de frutos de mangaba, uma mistura de triterpenos pentacíclicos contendo  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e lupeol e outra mistura composta por ésteres de 3- $\beta$ -o-acil lupeol foram identificadas (NOGUEIRA et al., 2004). Cañares et al. (2005) afirmam que os principais compostos da fração triterpenóide de resinas encontradas em plantas da família *Burseraceae* são a  $\alpha$ -amirina, a  $\beta$ -amirina e o hap-22(29)-en-beta-ol.

De acordo com o perfil apresentado pelos extratos obtidos com Hex, como tantos compostos apolares foram identificados, a sua composição pode ter sido uma das causas para as baixas atividades antioxidantes apresentadas pelos extratos obtidos com esse solvente, e também pela presença de compostos que caracterizam a presença de látex, como a  $\alpha$ -amirina.

Reis et al. (2016) também encontraram ácido oleico, linoleico e palmítico nos extratos obtidos por extração subcrítica e supercrítica com e sem etanol como cossolvente das sementes de tamarindo, uma fruta do semiárido Nordeste.

Tabela 15 - Perfis químicos determinados por CG/FID de extratos de mangaba obtidos por diferentes técnicas de extração (continua)

Composto	Classe <sup>1</sup>	Fórmula Química	TR (min)	Área (%) <sup>2</sup>											
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Tolueno	HÁ	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3,6344	0,74	-	-	1,59	1,34	2,82	2,95	2,32	2,08	-	-	0,24
Etilbenzeno	HÁ	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5,9176	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36
p-Xileno	HÁ	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	6,1465	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25
Cânfora {1,7,7-trimetil biciclo [2.2.1] heptano}	Al	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	12,372	-	-	-	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-
Tetradecano	HL	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	12,681	-	-	-	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-
o-Menfe-8-eno	HC	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	13,9626	-	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-
Sabina cetona {5-(1-mefilental)-biciclo [3.1.0] hexan-2-ano}	Ce	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	13,974	-	-	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-
Decahidroazuleno {biciclo[5.3.0] decano}	HC	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	13,9742	-	-	-	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-
Nonadecano	HL	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	14,3118	-	-	-	-	0,36	-	-	-	-	-	-	-
E-2-Tetradecenol	Alc	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	30,8252	-	-	1,31	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32
Tetradecanal	Al	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	36,3012	25,29	24,23	36,32	-	-	-	-	-	-	-	23,59	43,36
Ácido palmítico	AS	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	39,8603	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16-Heptadecenal	Al	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	41,2621	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,08
Pentadecanal	Al	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	41,2622	3,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,06	-
Hexadecanal	Al	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	41,2678	-	3,84	8,58	-	-	-	-	-	-	-	-	3,28
2-Isopropenil-4a-dimetil-1,2,2,4,4a,5,6,8a-octahidronaftaleno	HC	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	42,0805	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,36
9-octadeceno	HL	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	43,7799	-	-	-	-	-	2,91	-	-	-	-	-	-
Ácido oleico	Al	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	43,9058	-	-	1,42	-	-	-	-	-	4,41	-	-	-
Trans-ácido oleico	Al	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	43,9114	8,42	-	-	-	-	-	-	7,36	-	-	-	-

Composto	Classe <sup>1</sup>	Fórmula Química	TR (min)	Área (%) <sup>2</sup>											
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Octadecanal	Al	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	45,8053	-	2,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecil-oxirano	Ox	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	45,8053	-	-	3,63	-	-	-	-	-	-	-	4,86	-
Heptadecanal	Al	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	45,8054	3,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptadecil-oxirano	Ox	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	45,8112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,33	-	1,60
1,15-Hexadecadieno	HL	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	48,9868	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,65	-
α-Amirina	TP	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	50,4517	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32,63	-	18,38
Hop-22(29)-en-3.beta.-ol	TP	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	50,9381	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,80
3,5,6,7,8,8a-hexahidro-4,8a-dimetil-6(1-metiletenil)-2(1H) naftalenona	Ce	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	59,9958	-	8,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(8S-cis)-2,4,6,7,8,8a-hexahidro-3,8-dimetil-4-(1-metiletelideno)-5(1H)-azulenona	Ce	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	60,0017	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,51

TR: Tempo de retenção. <sup>(1)</sup> HC: Hidrocarboneto cíclico; HL: hidrocarboneto linear; HC: hidrocarboneto cíclico; HA: hidrocarboneto aromático; Al: aldeído; MB: monoterpeneo bicíclico; Ox: oxima; Ce: cetona; TP: triterpeneo pentacíclico; Al: ácido graxo insaturado; AS: ácido graxo saturado; Alc: álcool. <sup>(2)</sup> I) ESC 300 bar/40 °C/CO<sub>2</sub> puro; II) ESC 300 bar/50 °C/ CO<sub>2</sub> puro; III) ESC 300 bar/60 °C/ CO<sub>2</sub> puro; IV) ÓleoF-soja; V) ÓleoQ-soja; VI) Soja padrão; VII) ÓleoF-oliva; VIII) ÓleoQ-oliva; IX) Oliva padrão; X) SOX-Hex; XI) ULT-Hex; XII) MAC-Hex. Fonte: Autora

### 4.7.2 *Headspace*

Na Tabela 16 são apresentados os perfis químicos de diferentes amostras de mangaba, amostras diversas e extratos obtidos por distintas técnicas (a baixa e a alta pressão) pela metodologia de *headspace*. Ao todo 36 compostos foram identificados durante os primeiros 50 min dos 60 min de análise com confiabilidade maior ou igual a 70 %.

No Apêndice C é possível conferir todos os compostos identificados e ressalta-se que alguns compostos com confiabilidade maior que 90 % não foram incluídos na Tabela 16 por serem provenientes da coluna do cromatógrafo e que outros compostos interessantes também não foram incluídos porque não atingiram confiabilidade mínima de 70 % para confirmar que era o composto realmente.

Os hidrocarbonetos corresponderam a 70 % dos compostos identificados (25 % lineares, 22 % aromáticos, 14 % monoterpenos e 6 % cíclicos), seguidos por oxiranos (8 %), aldeídos (8 %) e éster (6 %).

Dentre as amostras sólidas avaliadas, a polpa com casca desidratada apresentou o monoterpeno bibíclico canfeno, o resíduo da ESC apresentou o d-limoneno e a mangaba inteira desidratada (polpa, casca e semente) monoterpenos como: ácido mirístico, heptadecanóico e palmítico.

Alguns extratos apresentaram apenas um único compostos. As causas para que isso ocorresse seria a metodologia inadequada para as amostras analisadas, a não solubilização da amostra na solução aquosa de NaCl a 1% utilizada na análise, a baixa temperatura não ter permitido a volatilização dos compostos e a polaridade dos compostos não serem compatíveis com a coluna utilizada.

Ainda sobre a polaridade das substâncias extraídas, enfatiza-se que a MAC-EtOH de diferentes formas de apresentação da matéria-prima (MN, SD, R), bem como MAC-água não apresentaram substâncias identificáveis pela metodologia utilizada.

Dentre as ESC, o extrato obtido a 300 bar/50 °C foi o único a apresentar composição nas condições de análise (Tabela 16). As ESC com cossolvente (5 e 10 % de etanol) apresentaram em comum o mesmo éster acetato de 3-metil-butanol resultante de ULT-EtOH e ULT-Hex. Destaca-se que apesar de o método ULT ter empregado menor tempo de contato entre solvente/amostra (1 h), para os três solventes orgânicos esse tipo de extrato apresentou compostos detectáveis pela técnica de *headspace*.

Outro fato importante, é que os extratos obtidos com Hex (Tabela 16) foram os que apresentaram maior quantidade de compostos identificáveis, provavelmente porque o solvente solubilizou substâncias

mais apolares, voláteis e compatíveis com o tipo de coluna utilizada. Ressalta-se também que a composição entre as três técnicas (SOX, MAC e ULT) mostraram perfil químico semelhante.

Com relação às amostras com óleo, nas condições de análise foi possível detectar apenas dois compostos oriundo da extração ÓleoF-soja: canfeno e Metoxi-fenil-oxima. O canfeno foi apontado em outras amostras de mangaba (Tabela 16), entretanto a metoxi-fenil-oxima não. Ela poderia ser proveniente do óleo de soja puro, mas também não foi detectada nesta amostra. Além disso, outras oximas foram reveladas pela metodologia de CG/FID, então provavelmente é um composto que foi enriquecido pela ÓleoF-soja, proveniente da mangaba.

Os compostos majoritários foram: acetato de 3-metil-butanol presente em quatro amostras; 2,2,11,11-tetrapentildodecano correspondendo à maior área (36,72 %) encontrada em ULT-EtOH; n-hexano que poderia ser resquício ainda da extração; o-xileno e p-xileno, presentes em todas as extrações com o solvente Hex. A presença de hexano nos extratos reforçam a vantagem da ESC com CO<sub>2</sub> puro, visto que não é possível resultar solvente residual como pelos MBP. Entretanto, os destaques entre os compostos principais são: canfeno presente na polpa desidratada sólida, no extrato de ESC 300 bar/50 °C e na ÓleoF-soja, representando menos de 1 % da área de cada um; d-limoneno presente no resíduo da ESC (300 bar/60 °C) sólido, ou seja, em um subproduto que seria descartado; xileno e tolueno.

Benelli et al. (2010) encontraram alguns compostos na CG de extratos de bagaço de laranja semelhantes aos encontrados nas amostras de mangaba, tais como: octano, p-xileno, decano, limoneno e ácido oleico, tendo sido este último detectado pelo CG/FID (item 4.6.1). Além disso, Benelli et al. (2010) atribuíram uma melhor atividade biológica de extratos obtidos a baixa pressão pela presença do limoneno.





Composto	Classe	Fórmula química	TR (min)	Área (%)															
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	IVX	XV	XVI
2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-(1-metilpropil)-fenol	Fe	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	44,7476	-	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido mirístico	MT	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	47,0421	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E-2-tetradecen-1-ol	Alc	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	47,9577	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido pentadecanóico	MT	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	48,6042	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bis (2-metilpropil) éster ácido 1,2-benzenocarboxílico	Es	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	48,7702	-	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-ácido palmítico	MT	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	49,7315	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Ácido palmítico	MT	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	50,0176	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TR: Tempo de retenção. <sup>(1)</sup>HC: hidrocarboneto cíclico; HL: hidrocarboneto linear; HA: hidrocarboneto aromático; Al: aldeído; MT: monoterpeneo; MB: monoterpeneo bicíclico; Fe: fenol; Ox: oxima; Es: éster; Am: amina <sup>(2)</sup>I) Polpa com casca desidratada sólida; II) Mangaba inteira (polpa, casca e semente) sólida; III) Extrato de MAC-EtOH do resíduo da ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro; IV) Extrato de MAC-EtOH da mangaba inteira *in natura*; V) Extrato de ESC a 300 bar/50 °C CO<sub>2</sub> puro; VI) Resíduo sólido ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro; VII) Extrato de ESC 300 bar/60 °C CO<sub>2</sub>+5 % EtOH; VIII) Extrato de ESC CO<sub>2</sub>+10 % EtOH; IX) Extrato de ULT-EtOH; X) Extrato de MAC-EtOH; XI) Extrato de SOX-EtOH; XII) Extrato de ULT-água; XIII) Extrato de ÓleoF-soja; IVX) Extrato de ULT-Hex; XV) Extrato de MAC-Hex; XVI) Extrato de SOX-Hex. Fonte: Autora



## 5. CONCLUSÕES

A qualidade de diferentes extratos de mangaba obtidos por técnicas variadas, tanto pela sua atividade antioxidante por sistemas hidrofílicos e lipofílicos, assim como a estabilidade por teste de oxidação acelerada e o perfil químico volátil foram avaliados.

Pela sua composição, a mangaba mostrou-se fonte de carboidratos, proteínas, sais minerais e fibras.

Os MBP mostraram-se melhores do que a ESC em termos de rendimento e de extração de substâncias com maior capacidade de sequestrar os radicais DPPH, ABTS e com presença de CFT. A técnica MAC-EtOH se destacou como a melhor dentre todos os métodos conforme tais quesitos. Além do mais, nas outras extrações, o EtOH se destacou, tendo sido escolhido como o solvente orgânico para ser utilizado na ESC. O Hex não foi um bom solvente a ser utilizado para obtenção de extratos de mangaba em relação à atividade antioxidante, mas foi eficiente na extração de  $\alpha$ -amirina, substância presente no látex da mangaba.

Nas condições de umidade (9,3 %) e granulometria (0,99 mm) da mangaba, não foi possível obter extratos em pressões inferiores a 300 bar. Na cinética a 300 bar/60 °C, o tempo ideal para atingir a etapa DCP foi de 210 min com  $Q_{CO_2}$  8,33 g/min. O modelo matemático com melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Martínez et al. (2003).

A tecnologia supercrítica possibilitou a extração de compostos com excelente atividade antioxidante pelo método do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico. Além disso, o  $CO_2$  foi capaz de solubilizar ácidos graxos saturados e insaturados e terpenos presentes na mangaba. Apesar dos MBP terem se sobressaído, a adição de EtOH como cossolvente na ESC proporcionou aumento do rendimento e da atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS, à medida que a sua concentração aumentou de 5 para 10 %.

As extrações com óleo mostraram-se proveitosas, principalmente com o óleo de soja, visto que a atividade antioxidante pelo método DPPH melhorou após ÓleoF-soja ao comparar com o óleo vegetal puro.

Os compostos da mangaba extraídos com óleo de soja a frio apresentaram boa atuação na prevenção da oxidação durante a termoxidação em estufa, com a mesma eficiência de extratos MAC-EtOH e ESC 300 bar/60 °C + 10 % EtOH. Estes dois últimos extratos apresentaram índice de peróxidos 26 % menor do que o controle, inferior inclusive ao BHT.

A extração de outras matérias-primas provenientes da mangaba pelo método MAC-EtOH evidenciou que não houve diferença significativa no rendimento, mas a desidratação da mangaba inteira potencializou o teor de CFT. Em adição, o resíduo da ESC apresentou a menor EC<sub>50</sub>, evidenciando que o *sc*-CO<sub>2</sub> ajudou a remover compostos lipofílicos e o EtOH aprimorou a extração de compostos mais polares com capacidade de sequestrar o radical DPPH. Este resultado foi muito interessante, visto que recentemente pesquisadores vêm dando importância ao resíduo da ESC que seria descartado e na verdade vem mostrando-se fonte de compostos com atividade antioxidante, principalmente, substâncias apolares. Sobre a captura do radical ABTS, as amostras comportaram-se semelhantemente, com exceção da semente desidratada, que exibiu menor AA. Entretanto, no método do β-caroteno, a semente desidratada juntamente com a mangaba *in natura*, apresentaram a melhor performance entre as diferentes matérias-primas avaliadas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De um modo geral, a mangaba foi uma matéria-prima que representou muito bem a classe das frutas e pode ser fonte de pesquisas futuras, mas com alguns aperfeiçoamentos para obtenção de resultados melhores, tais como:

- Realizar a desidratação da matéria-prima em liofilizador
- Realizar a ESC como óleo de soja como cossolvente e verificar se o óleo enriquecido obtido é eficaz durante a termoxidação em estufa
- Avaliar o teor de vitamina C da matéria-prima antes e após a desidratação e nos extratos
- Analisar o perfil dos compostos fenólicos nos extratos por cromatografia líquida
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos extratos
- Avaliar atividade contra células cancerígenas dos extratos
- Investigar a atividade antioxidante dos extratos obtidos por ESC por outros métodos espectrofotométricos de compostos apolares
- Analisar o perfil de carotenoides dos extratos obtidos por ESC
- Avaliar o efeito de ondas ultrassônicas no aumento do rendimento da ESC
- Avaliar o efeito antioxidante dos extratos com maior AA em matrizes alimentícias como conservantes
- Tentar padronizar a relação amostra/solvente durante as extrações
- Avaliar o efeito de tempo estático em pressões inferiores a 300 bar
- Tentar encontrar aplicações para a  $\alpha$ -amirina isolada pelas extrações com hexano.



## REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. C. S.; SILVÉRIO, F. O.; PINHO, G. P.; LOPES, P. S. N.; FIDÊNCIO, P. H.; VENTURA, S. J.. Volatile compounds from fruits of *Butia capitata* at different stages of maturity and storage. **Food Research Internacional**, v. 62, p. 1095-1099, August 2014.

ALEXANDER, B.; BROWSE, D. J.; READING, S. J.; BENJAMIM, I. S.. A simple and accurate mathematical method for calculation of the EC<sub>50</sub>. **Journal of Pharmacological and Toxicological Methods**, v. 4, n. 2-3, p. 55-58, April-June, 1999.

ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; ARRIAGA, A. M. C.; PRADO, G. M.; MAGALHÃES, C. E. C.; MAIA, G. A.; LEMOS, T. L. G.. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2155-2159, August 2011.

ALVES, C. Q.; DAVIS, J. M.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M.. Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, nº 10, p. 2202-2210, 2010.

ALVES, R. E.; CARNELOSSI, M. A. G.; SILVA, S. M.; FIGUEIREDO, R. W.. **Colheita e pós-colheita**. In: A cultura da mangaba. SILVA JUNIOR, J. F.; LÉDO, A. S.. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Aracaju, 2006. 253 p. Capítulo 10.

ANDRADE, K. S; GONÇALVEZ, R. T.; MARASCHIN, M.; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S.. Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544-552, January 2012.

ANDREO, D.; JORGE, N.. Avaliação da capacidade antioxidante do extrato de gengibre (*Zingiber officinale*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Revista Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, São Paulo, v. 66, n. 2, p. 152-157, 2007.

ANDREO, D.; JORGE, N.. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, julho/dezembro 2006.

ANGELO, P. M.; JORGE, N.. Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 498-502, abril-junho, 2008.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K M.. **International Thermodynamic Tables of the fluid state: carbon dioxide**. Oxford: Pergamon Press, 1976.

AOCS – American Oil Chemists Society; **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Champaign: AOCS, 1993.

ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A.. Supercritical extraction of pupunha (*Guilielma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 297-306, September 2000.

ASSUMPCÃO, C. F.; BACHIEGA, P.; MORZELLE, M. C.; NELSON, D. L.; NDIAYE, E. A.; RIOS, A. O.; SOUZA, E. C.. Caracterização, potencial antioxidante e estudo citotóxico de frutos de mangaba. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 7, p. 1297-1303, julho 2014.

BATISTA, C. C. R.; OLIVEIRA, M. S.; ARAÚJO, M. E.; RODRIGUES, A. M. C.; BOTELHO, J. R. S.; SOUZA FILHO, A. P. S.; MACHADO, N. T.; CARVALHO JÚNIOR, R. N.. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of açai (*Euterpe oleracea*) berry oil: global yield, fatty acids, allelopathic activities, and determination of phenolic and anthocyanins total compounds in the residual pulp. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 364-369, January 2016.

BENELLI, P.; RIEHL, C. A. S.; SMÂNIA JÚNIOR, A.; SMÂNIA, E. F. A.; FERREIRA, S. R. S.. Bioactive extracts of Orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: mathematical modeling and extract composition. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 1, p. 132-141, November 2010.

BERNA, A.; CHÁFER, A.; MONTÓN, J. B.. Solubilities of essential oil components of Orange in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering**, v. 45, n. 5, p. 724-727, 2000.



BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005**. Dispõe sobre o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal.

BRASIL, **Produção da extração vegetal e da silvicultura**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. V. 25, 2010. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2010/pevs2010.pdf>>. Acesso em dezembro de 2015.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation process**. V. 4, Steinkopff, Darmstadt, 1994.

CAMPOS, L. M. A. S.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S.. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinales*) oleoresin. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2, p. 163-170, June 2005.

CAÑARES, J.; CARBÓ, M. T. D.; ADELANTADO, J. V. G.; CASTRO, R. M.; REIG, F. B.. Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1093, n. 1-2, p. 177-194, November 2005.

CARDOSO, L. M.; REIS, B. L.; OLIVEIRA, D. S.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.. Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) from the Brazilian Cerrado: nutritional value, carotenoids and antioxidant vitamins. **Fruits**, v. 69, p. 89-99, 2014.

CARDOSO, S. L.. Fotofísica de carotenoides e o papel antioxidante de  $\beta$ -caroteno. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 535-540, 1997.

CARNELOSSI, M. A. G.; TOLEDO, W. F. F.; SOUZA, D. C. L.; LIRA, M. L.; SILVA, G. F.; JALALI, V. R.; VIÉGAS, P. R. A.. Conservação pós-colheita de mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 28, n. 5, p. 1119-1125, setembro-outubro, 2004.

COMIM, S. R. R.; MADELLA, K.; OLIVEIRA, J. V.; FERREIRA, S. R. S. S.. Supercritical fluid Extraction from dried banana peel (*Musa* ssp., genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling,

economical analysis and phase equilibria. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 30-37, July 2010.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Conjuntura mensal da mangaba**. Disponível em <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_05\\_13\\_09\\_06\\_35\\_mangaba\\_abril\\_de\\_2015.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_05_13_09_06_35_mangaba_abril_de_2015.pdf)>. Acesso em dezembro de 2015.

CRANK, J.. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Claredon Press, 1975, 85 p.

CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M. C.; KRUGER, R. L.; QUEIROGA, C. L.; CORAZZA, M. L.. Extraction of *Campomanesia xantocarpa* fruit using supercritical CO<sub>2</sub> and bioactivity assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 79-85, March 2015.

DANIELSKI, D.; MICHIELIN, E. M. Z.; FERREIRA, S. R. S.. Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO<sub>2</sub>: experimental solubility and empirical data correlation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 1054-1059, February 2007.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; SANTOS, R. J.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M.. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico e método de sequestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, abr.-jun., 2006.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B.. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 1, p. 43-58, 1999.

FERREIRA, E. G.. **Produção integrada de Mangaba**. In Produção integrada no Brasil: agropecuária sustentável alimentos seguros. ZAMBOLIM, L.; NASSER, L. C. B.; ANDRIGUETO, J. R.; TEIXEIRA, J. M. A.; KOSOSKI, A. R.; FACHINELO, J. C.. Brasil, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2009. Capítulo 22.

FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A.. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **Journal of Food Engineering**, v. 54, n. 4, p. 263-269, October 2002.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A A; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G.. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 3, p. 247-256. March 1999.

GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, R.; AL-DURÍ, B.. Modeling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, n. 3, p. 247-260, April 2003.

GARCIA-MENDOZA, M. P.; PAULA, J. T.; PAVIANI, L. C.; CABRAL, F. A.; MARÍNEZ-CORREA, H. A.. Extracts from mango peel by-product obtained by supercritical CO<sub>2</sub> and pressurized solvent processes. **LWT – Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 131-137, June 2015.

GOMES, E. B.; RAMALHO, S. A.; GUALBERTO, N. C.; MIRANDA, R. C. M.; NIGAM, N.; NARAIN, N.. A rapid method for determination of some phenolic acids in brazilian tropical fruits of mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) and umbu (*Spondias tuberosa* Arruda Camara) by UPLC. **Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation**, v. 2, p. 1-10, 2013.

GOMIDE, R.. Operações com sistemas sólidos granulares. *In: Operações unitárias*, v. 1. GOMIDE, R.. São Paulo, 1980.

GONÇALVES, L. G. V.; ANDRADE, F. R.; MARIMON JÚNIOR, B. H.; SCHOSSLER, T. R.; LENZA, E.; MARIMON, B. S.. Biometria de frutos e sementes de mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) em vegetação natural na região leste de Mato Grosso, Brasil. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 36, n. 1, p. 31-40, Jananeiro 2013.

GU, C-H.; LI, H.; GANDHI, R. B.; RAGHAVAN, K.. Grouping solvents by statistical analysis of solvent porperty parameters: implication to polymorph screening. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 283, n. 1-2, p. 117-125, September 2004.

IAL, INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v. 1, 3ª edição. São Paulo: IMESP, 2008.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R.; ANGELO, P. M.; ANDREO, D.. Composição centesimal e atividade antioxidante do extrato de sementes de maracujá (*Passiflora edulis*) em óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 39, n. 4, p. 380-385, out./dez. 2009.

KITZBERGER, C. S. C.; LOMONACO, R. H.; MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; CORREIA, J.; FERREIRA, S. R. S.. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: curve modeling and extract composition. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 1, p. 35-43, January 2009.

KOSAR, M.; DORMAN, H. J.; HILTUNEN, R.. Effect of an acid treatment on the phytochemical and antioxidant characteristics of extracts from selected *Laminaceae species*. **Food Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 525-533, July 2005.

LIMA, J. P.; AZEVEDO, L. SOUZA, N. J.; NUNES, E. E.; BOAS, E. V. B. V.. First evaluation of the antimutagenic effect of mangaba fruit in vivo and its phenolic profile identification. **Food Research International**, v. 75, p. 216-224, September 2015 (a).

LIMA, J. P.; FANTE, C. A.; PIRES, C. R. F.; NUNES, E. E.; ALVES, R. R.; ELIAS, H. H. S.; NUNES, C. A.; BOAS, E. V. B. V.. The antioxidative potential and volatile constituents of mangaba fruit over the storage period. **Scientia Horticulturae**, v. 194, p. 1-6, October 2015 (b).

LIU, B.; GUO, F.; CHANG, Y.; JIANG, H.; WANG, Q.. Optimization of extraction of evodiamine and rutaecarpine from fruit of *Evodia rutaecarpa* using modified supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 50, p. 7833-7839, December 2010.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N.. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

MARINHO, D. G.; ALVIANO, D. S.; MATHEUS, M. E.; ALVIANO, C. S.; FERNANDES, P. D.. The latex obtained from *Hancornia speciosa* Gomes possesses anti-inflammatory activity. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 135, n. 2, p. 530-537, May 2011.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A.. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 1057-1063, 2003.

MATTHAUS, B.. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 3444-3452, 2002.

MAUL, A. A.. Fluidos supercríticos. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 11, ano 2, n° 11, 1999.

MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M.. Supercritical fluid Extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115-176, 2014.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G.. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH Free Radical Method. **Phytotherapy Research**, v.15, 127-130, 2001.

MEZZOMO, N.; MAESTRI, B.; SANTOS, R. L.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S.. Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: influence of extraction method on carotenoid concentration. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1383-1391, September 2011 (a).

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S.. Economical viability of SFE from peach almond, spearmint and marigold. **Journal of Food Engineering**, v. 103, n. 4, p. 473-479, April 2011 (b).

MORAES, T. M.; RODRIGUES, C. M.; KUSHIMA, H.; BAUAB, T. M.; VILLEGAS, W.; PELLIZZON, C. H.; BRITO, A. R.; HIRUMA-LIMA, C. A.. *Hancornia speciosa*: indications of gastroprotective, healing and anti-Helicobacter pylori actions. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 120, n. 2, p. 161-168, November 2008.

NOGUEIRA, P. C. L.; ANDRADE, M. S.; SAMPAIO, T. S.; RIBEIRO, A. S.; MORAES, V. R. S.; MACHADO, S. M. F.; ALVES, P. B.; OLIVA, G.; THIEMANN, O. H.. **Estudo fitoquímico e avaliação farmacológica**

**de plantas da família Apocynaceae e Gutíferae do estado de Sergipe.**

In II Seminário de Pesquisa FAP-SE, Aracaju, outubro de 2004. Disponível em [http://www.fapitec.se.gov.br/sites/default/files/documentos/joao%20daltro/paulo\\_nogueira.pdf](http://www.fapitec.se.gov.br/sites/default/files/documentos/joao%20daltro/paulo_nogueira.pdf). Acesso em janeiro de 2016.

OLIVEIRA, A. L.; KAMIMURA, E. S.; RABI, J. A.. Response surface analysis of extract yield and flavor intensity of Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.) obtained by supercritical carbon dioxide extraction. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 10, n. 2 p. 189-194, April 2009.

PAES, J.; DOTTA, R.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J.. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residues using supercritical CO<sub>2</sub> and pressurized liquids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 8-16, November 2014.

PEREIRA, A. B. D.; VERÍSSIMO, T. M.; OLIVEIRA., M. A.; ARAUJO, I. A.; ALVES, R. J.; BRAGA, F. C.. Development and validation of an HPLC-DAD method for quantification of bornesitol in extracts from *Hancornia speciosa* leaves after derivatization with p-toluenesulfonyl chloride. **Journal of Chromatography B**, v. 887-888, p. 133-137, March 2012.

PEREIRA, A. C.; PEREIRA, A. B. D.; MOREIRA, C. C. L.; BOTION, L. M.; LEMOS, V. S.; BRAGA, F. C.; CORTES, S. F.. *Hancornia speciosa* Gomes (Apocynaceae) as a potencial anti-diabetic drug. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 161, p. 30-35, 2015.

PESSOA, A. S.; PODESTÁ, R.; BLOCK, J. M.; FRANCESHI, E.; DARIVA, C.; LANZA, M.. Extraction of pequi (*Caryocar coriaceum*) pulp oil using subcritical propane: determination of process yield and fatty acid profile. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 101, p. 95-103, 2015.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C.. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, May 1999.

REÁTEGUI, J. L. P.; MACHADO, A. P. F.; BARBERO, G.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J.. Extraction of antioxidant compounds from blackberry (*Rubus* sp) bagasse using supercritical CO<sub>2</sub> assisted by ultrasound. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 94, p. 223-233, October 2014.

REHMAN, Z.. Citrus peel extract – a natural source of antioxidant. **Food Chemistry**, v. 99, n. 3, p. 450-454, 2006.

REIS, P. M. C.; DARIVA, C.; VIEIRA, G. A. B.; HENSE, H.. Extraction and evaluation of antioxidant potential of the extracts obtained from tamarindo seeds (*Tamarindus indica*), sweet variety. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 116-123, March 2016.

REVERCHON, E.; MARCO, I.. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 2, p. 146-166, September 2006.

RIBEIRO, S. S.; JESUS, A. M.; ANJOS, C. S.; SILVA, T. B.; SANTOS, A. D.; JESUS, J. R.; ANDRADE, M. S.; SAMPAIO, T. S.; GOMES, W. F.; ALVES, P. B.; CARVALHO, A. A.; PESSOA, C.; MORAES, M. O.; PINHEIRO, M. L.; PRATA, A. P.; BLANK, A. F.; SILVA-MANN, R.; MORAES, V. R.; COSTA, E. V.; NOGUEIRA, P. C.; BEZERRA, D. P.. Evaluation of the cytotoxic activity of some Brazilian medicinal plants. **Planta Med.**, v. 78, n. 14, p. 1061-1066, September 2012.

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R.. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinífera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 238-244, dezembro 2008.

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

RUFINO, M. S. M.; FERNANDES, F. A. N.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.. Free radical-scavenging behavior of some north-east Brazilian fruits in a DPPH system. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 693-695, May 2009.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; VRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D.. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS. **Comunicado técnico online da Embrapa**, nº 128, julho 2007.

SAMPAIO, T. S.; NOGUEIRA, P. C. L.. Volatile components of mangaba fruit (*Hancornia speciosa* Gomes) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, v. 95, n. 4, p. 606-610, April 2006.

SANTOS, R. M.; SANTOS, A. O.; SUSSUCHI, E. M.; NASCIMENTO, J. S.; LIMA, A. S.; FREITAS, L. S.. Pyrolysis of mangaba seed: production and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 43-48, November 2015.

SOARES, F. P.; PAIVA, R.; NOGUEIRA, R. C.; OLIVEIRA, L. M.; SILVA, D. R. G.; PAIVA, P. D. O.. Cultura da mangabeira (*Hancornia speciosa* GOMES). **Boletim Agropecuário**, Lavras, nº 67, p. 1-12, 2004.

SILVA JUNIOR, J. F.. A cultura da mangaba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 1, 2004.

SILVA, A. C.; OLIVEIRA, M. C.; DEL RÉ, P. V.; JORGE, N.. Utilização de extrato de cogumelo como antioxidante natural em óleo vegetal. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 4, Julho/Agosto 2009.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F.; FERREIRA, M. A.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, F. C.; DUARTE, L. P.; VIEIRA FILHO, S. A.. Celastráceas: fontes de triterpenos pentacíclicos com potencial atividade biológica. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1205-1220, 2014.

SILVA, M. R.; LACERDA, D. B. C. L.; SANTOS, G. G.; MARTINS, D. M. O.. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 6, p. 1790-1793, set. 2008.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants



by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152-178, 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica para Engenharia Química**. 7ª edição. São Paulo: McGRAWHILL, 2005.

SOUSA, C. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA JÚNIOR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H.. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOVOVÁ, H.. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>: modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.

SOVOVÁ, H.. Steps of supercritical fluid Extraction of natural products and their characteristic times. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 73-79, June 2012.

SUN, M.; TEMELLI, F.. Supercritical carbon dioxide Extraction of carotenoids from carrot using canola oil as a continuous co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 397-408, 2006.

VASAPOLLO, G.; LONGO, L.; RESCIO, L.; CIURLIA, L.. Innovative supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 29, p. 87-96, 2004.

VASCO, C.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A.. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. **Food Chemistry**, v. 111, p. 816-823, 2008.

VIEIRA NETO, R. D.; CINTRA, F. L. D.; LEDO, A. S.; SILVA JÚNIOR, J. F.; COSTA, J. L. S.; SILVA, A. A. G.; CUENCA, M. A. G.. **Sistema de produção de mangaba para os tabuleiros costeiros e baixada litorânea**. Aracaju: Empraba Tabuleiros Costeiros, 2002, 22 páginas.

VINATORU, M.. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, p. 303-313, 2001.

WESCH, A.; DAHMEN, N.; EBERT, K. H.. Measuring the static dielectric constants of pure carbon dioxide and carbon dioxide mixed with ethanol and toluene at elevated pressures. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 100, n. 8, p. 1368-1371, 1996.

## APÊNDICE A - Curvas dos padrões das análises de atividade antioxidante

Figura 25 - Curva de calibração do padrão ácido gálico

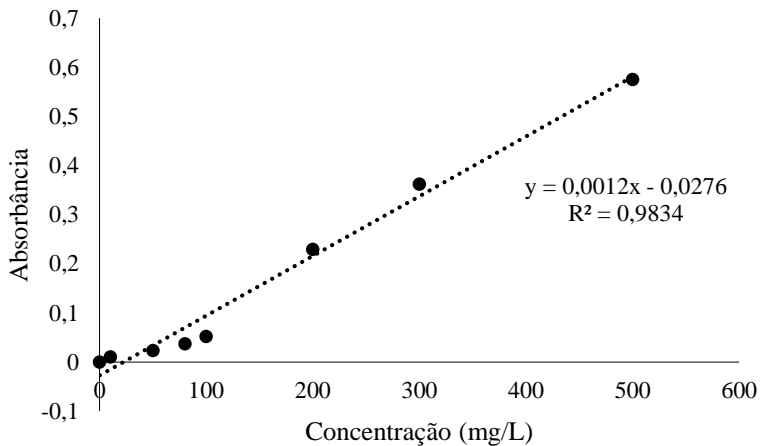
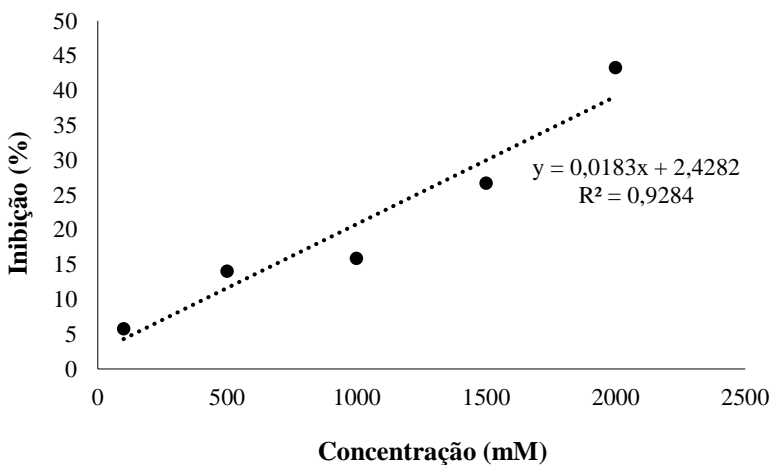


Figura 26 – Curva de calibração: inibição do radical ABTS versus concentração do padrão trolox





## APÊNDICE B – Análise estatística por grupos

Apresenta-se o resultado da análise estatística onde foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5 % de significância e letras iguais indicam que não houve diferença significativa. Siglas: MD – mangaba inteira desidrata, MN – mangaba *in natura* inteira, SD – semente desidratada, R – resíduo da ESC 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro, MBP – métodos a baixa pressão, ESC – extração supercrítica, MAC – maceração, SOX – soxhlet, ULT – extração assistida por ultrassom, EtOH – etanol, CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono, X<sub>0</sub> – rendimento mássico, EAG – equivalente ao ácido gálico, TEAC – concentração da solução de trolox cuja atividade antioxidante é equivalente à atividade de 1000 µM da solução teste (µmol trolox/g extrato), EC<sub>50</sub> - concentração de antioxidante que ocasiona redução em 50 % da absorbância do radical DPPH, AA – atividade antioxidante.

### 1. Rendimento mássico

Figura 27 – Rendimento mássico dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD

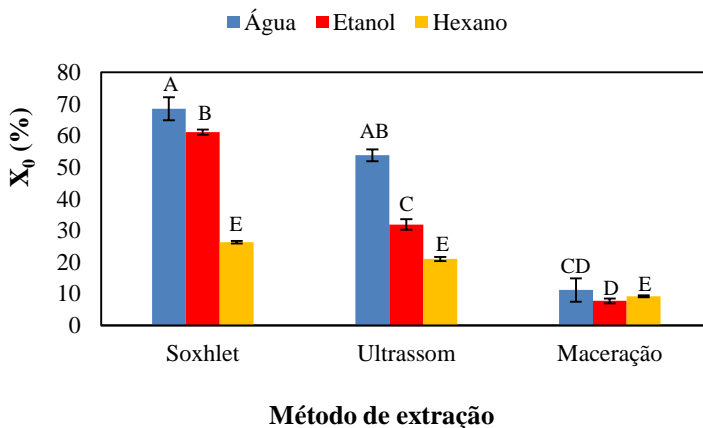


Figura 28 – Rendimento mássico das ESC da MD a 300 bar com CO<sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

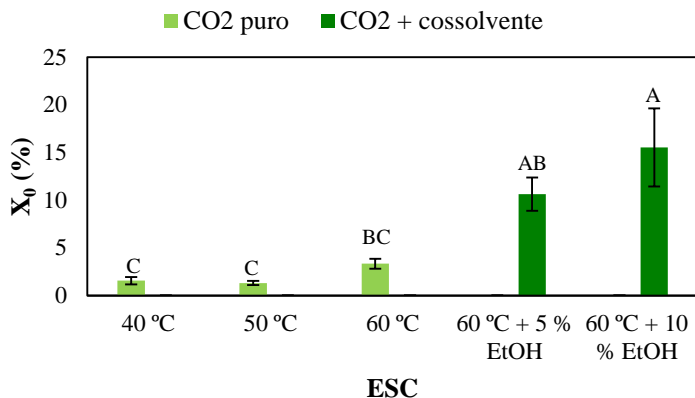
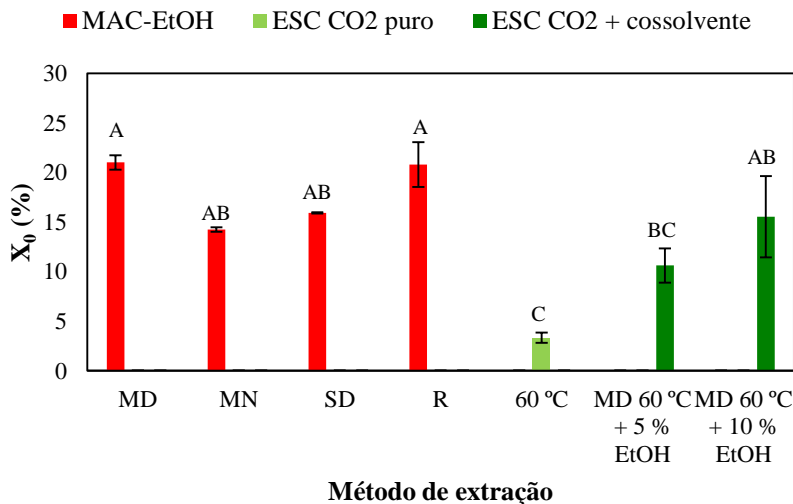


Figura 29 – Rendimento mássico comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO<sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações



## 2. Compostos fenólicos totais

Figura 30 – Compostos fenólicos totais dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD

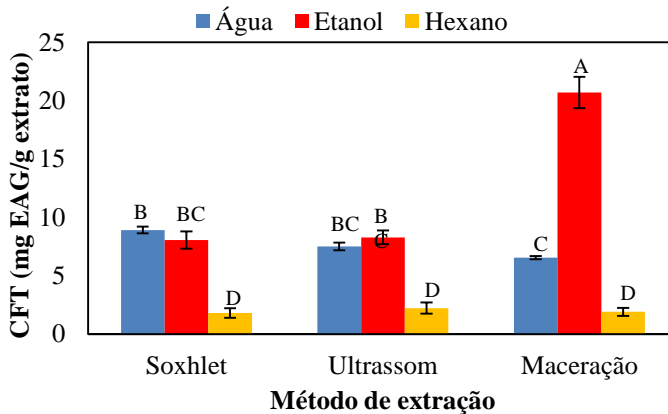


Figura 31 – Compostos fenólicos totais comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO<sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

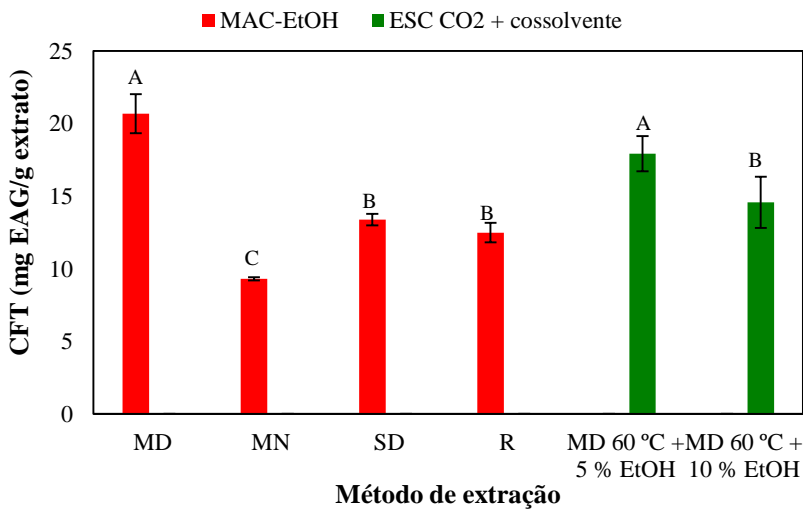
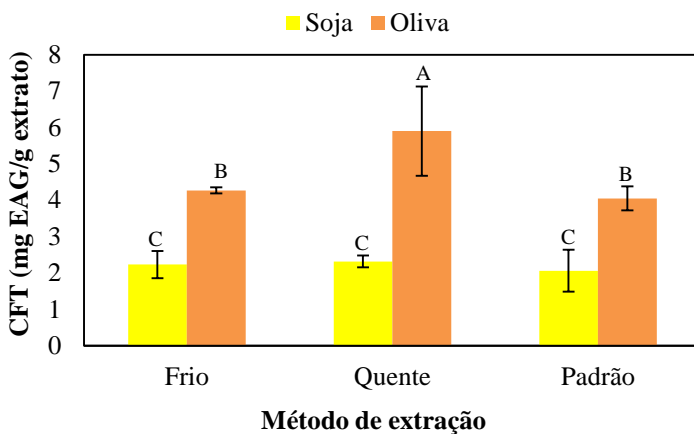


Figura 32 - Compostos fenólicos totais da MD extraídos pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba



### 3. Captura do radical DPPH

Figura 33 – Atividade antioxidante pelo método DPPH dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD

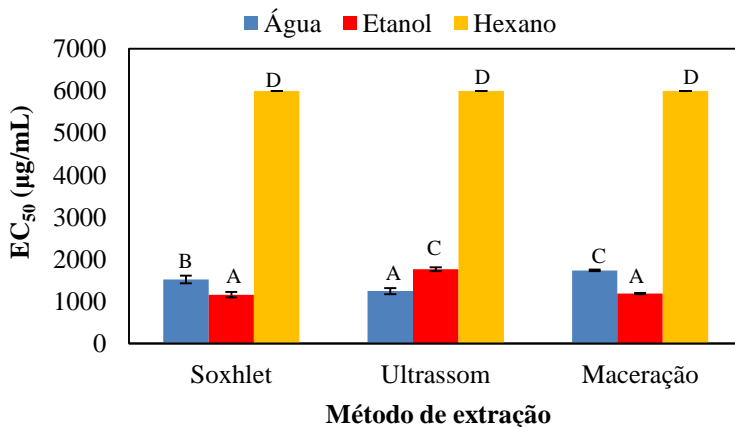




Figura 34 - Atividade antioxidante pelo método DPPH das ESC da MD a 300 bar com CO<sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

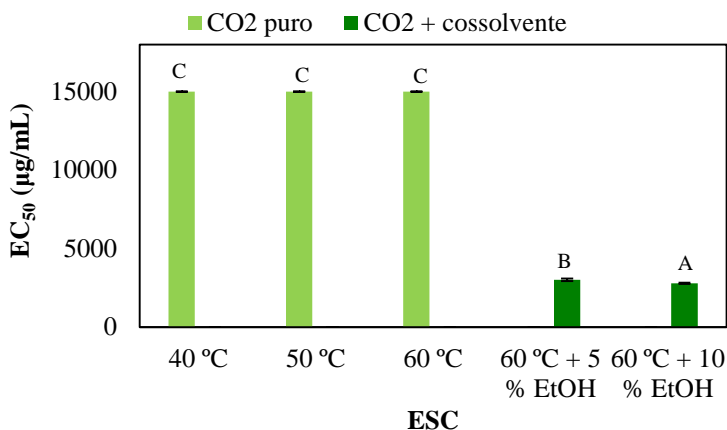


Figura 35 - Atividade antioxidante pelo método DPPH comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO<sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

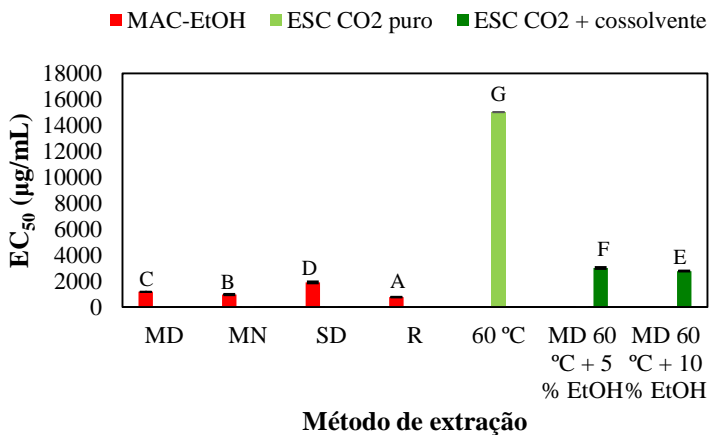
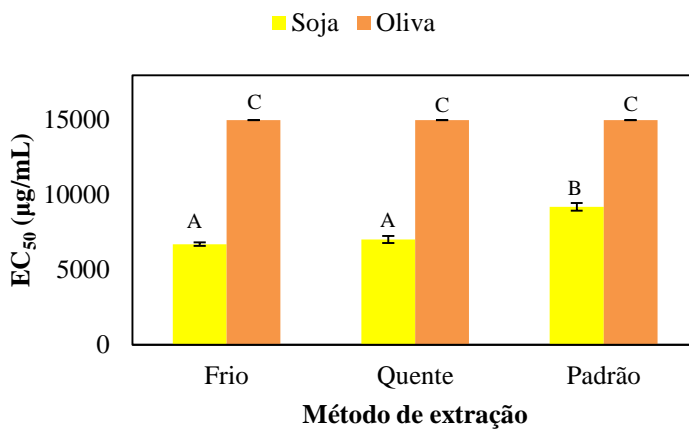


Figura 36 - Atividade antioxidante pelo método DPPH da mangaba inteira desidratada pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba



#### 4. Captura do radical ABTS

Figura 37 – Atividade antioxidante pelo método do ABTS dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD

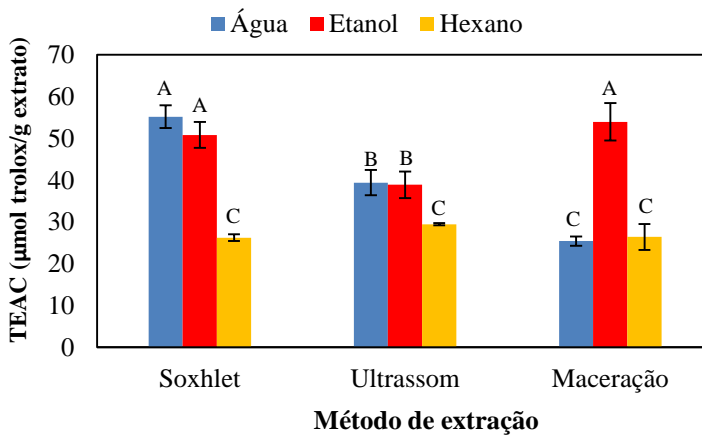


Figura 38 - Atividade antioxidante das ESC da MD a 300 bar com CO<sub>2</sub> puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

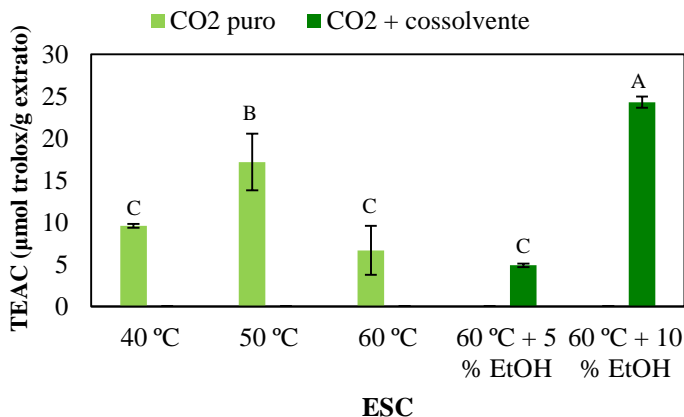


Figura 39 - Atividade antioxidante pelo método do ABTS comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com CO<sub>2</sub> puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

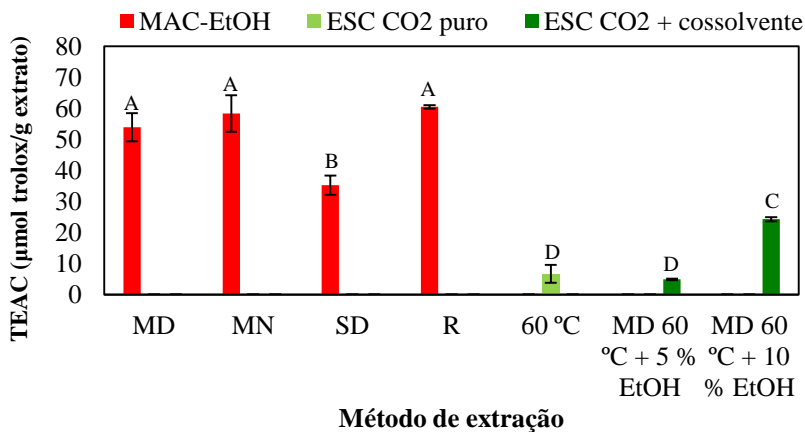
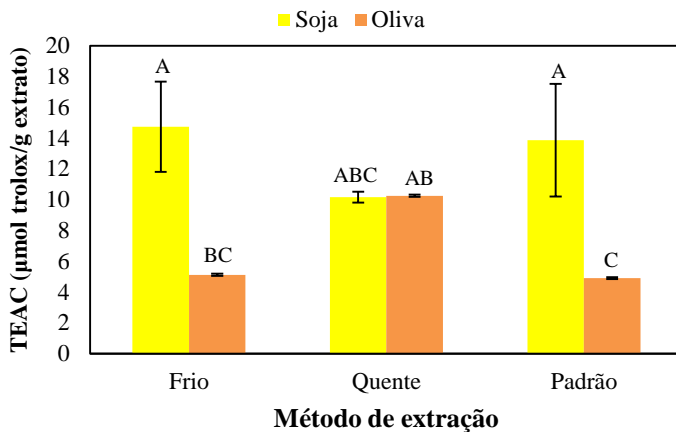


Figura 40 - Atividade antioxidante pelo método do ABTS da mangaba inteira desidratada pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba



## 5. Descoloração do sistema β-caroteno/ácido linoleico

Figura 41 – Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema β-caroteno/ácido linoleico dos MBP com solventes água, etanol e hexano da MD

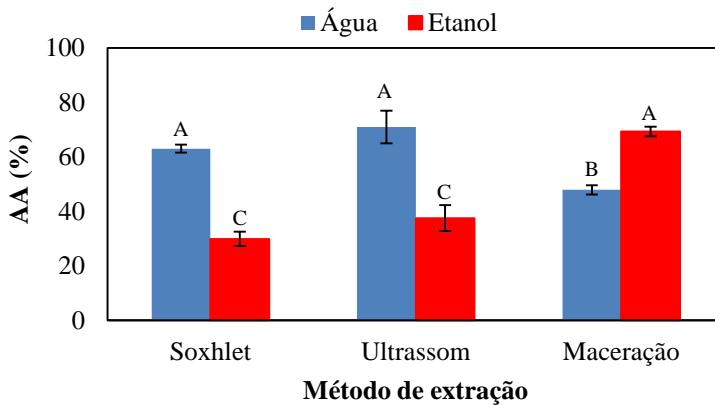


Figura 42 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico das ESC da MD a 300 bar com  $\text{CO}_2$  puro em três temperaturas e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

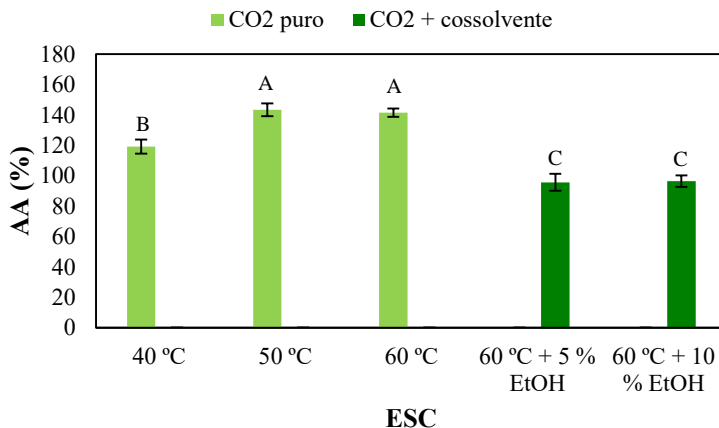


Figura 43 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico comparando as diferentes formas de apresentação da matéria-prima e o MBP com ESC com  $\text{CO}_2$  puro e com EtOH como cossolvente em duas concentrações

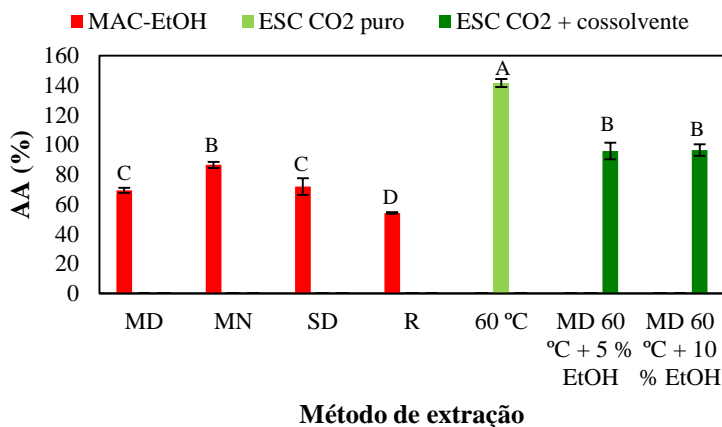
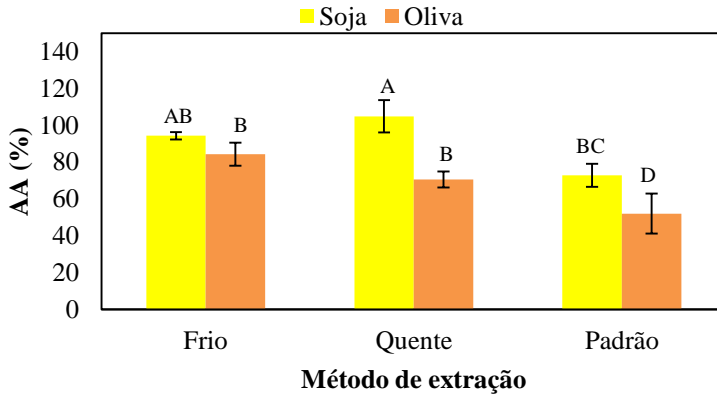


Figura 44 - Atividade antioxidante pelo método de descoloração do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico da MD pelos MBP com óleo vegetal como solvente em duas temperaturas e comparando com o óleo puro sem adição de mangaba



## APÊNDICE C – Resultado geral da cromatografia gasosa

Nesta seção são apresentados todos os compostos identificados pelas duas técnicas realizadas CG/FID e *HeadSpace* para as amostras analisadas. As tabelas informam o tempo de retenção (min), área (%), nome e referência da substância e a confiabilidade (%).

### 1. CG/FID

Tabela 17 - Extrato de ESC a 300 bar/40 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	3,6345	0,7432	Toluene	2449	87
2	16,4346	1,0121	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	196316	83
3	22,3511	5,0324	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	225657	93
4	27,7412	5,7819	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	236969	90
5	28,2905	0,7779	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	55958	91
6	30,8253	0,7731	Tetradecanal	71300	91
7	32,5877	4,1359	Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	196466	38
8	36,3012	24,512	Tetradecanal	71299	96
9	36,8162	3,9466	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane	225661	50
10	39,8603	0,8104	n-Hexadecanoic acid	107547	97
11	40,5813	2,4213	N-Benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide	128464	43
12	41,2622	3,8944	Pentadecanal-	82954	94
13	43,9515	8,4178	9-Octadecenoic acid, (E)-	129353	94
14	44,0602	4,1273	Benzoic acid, 2,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	196470	37
15	45,8054	3,5351	Heptadecanal	105849	91
16	47,2188	3,351	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	81
17	48,9868	1,7336	E-8-Hexadecen-1-ol acetate	129355	55
18	49,0669	5,4729	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-Benz[e]azulene-3,8-dione, 5-[(acetyloxy)methyl]-3a,4,6a,7,9,10,10a,10b-octahydro-3a,10a-dihydroxy-2,10-dimethyl-, (3a.alpha.,6a.alpha.,10.beta.,10a.beta.,10b.beta.)-(+)-	243183	59
19	49,5247	1,0473	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	182562	22
20	50,446	6,4855	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	11575	43
21	50,6233	0,847	Tetrasiloxane, 1,7-dialyloctadecyl-	191471	38
22	50,8579	4,9275	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	52
23	53,181	4,2711	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane	225661	53
24	56,3567	1,9427	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	27

Tabela 18 - Extrato de ESC a 300 bar/50 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>22,351</b>	<b>2,9147</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>93</b>
2	24,7199	1,444	Borane, ethyldipropyl-	11495	35
<b>3</b>	<b>27,7411</b>	<b>3,8974</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>91</b>
4	32,5876	2,48	Silane, [[4-[1,2-bis[(trimethylsilyl)oxy]ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)]bis[trimethyl-	228734	37
<b>5</b>	<b>36,3012</b>	<b>24,2255</b>	<b>Tetradecanal</b>	<b>71299</b>	<b>98</b>
6	36,8104	2,5687	Cholestane, 3-thiocyanato-, (3.alpha.,5.alpha.)-	221997	47
7	40,5812	1,3341	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	62
<b>8</b>	<b>41,2678</b>	<b>3,8433</b>	<b>Hexadecanal</b>	<b>94312</b>	<b>94</b>
9	44,0544	1,3062	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	58
<b>10</b>	<b>45,8053</b>	<b>2,7982</b>	<b>Octadecanal</b>	<b>117605</b>	<b>91</b>
11	47,2129	1,6718	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	50
12	48,9868	1,7677	Octadecanal	117607	64
13	49,0611	4,26	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	52
14	50,4459	30,1529	1-Azabicyclo[2.2.2]octan-3-one	10851	47
15	53,1867	2,4859	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	42
16	56,3567	4,4494	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	64
<b>17</b>	<b>59,9958</b>	<b>8,4003</b>	<b>2(1H)Naphthalenone, 3,5,6,7,8,8a-hexahydro-4,8a-dimethyl-6-(1-methylethenyl)-</b>	<b>75937</b>	<b>70</b>



Tabela 19 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>22,351</b>	<b>4,2056</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>93</b>
<b>2</b>	<b>27,7411</b>	<b>4,822</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>91</b>
3	30,8252	1,3104	E-2-Tetradecen-1-ol	71314	59
4	32,5933	3,2069	Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	196467	38
<b>5</b>	<b>36,2954</b>	<b>36,3213</b>	<b>Tetradecanal</b>	<b>71299</b>	<b>98</b>
6	36,8104	3,3193	Cholestane, 3-thiocyanato-, (3.alpha.,5.alpha.)-	221997	47
7	40,5869	2,7813	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	49
<b>8</b>	<b>41,2621</b>	<b>8,5788</b>	<b>Hexadecanal</b>	<b>94312</b>	<b>91</b>
<b>9</b>	<b>43,9057</b>	<b>1,422</b>	<b>Oleic Acid</b>	<b>129338</b>	<b>91</b>
10	44,0601	2,1915	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	68
<b>11</b>	<b>45,8053</b>	<b>3,6283</b>	<b>Oxirane, hexadecyl-</b>	<b>117617</b>	<b>94</b>
12	47,2129	2,2055	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
13	48,9868	1,2698	1,15-Hexadecadiene	79558	64
14	49,0611	3,8749	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	50
15	50,4459	7,1383	Massoilactone	36333	49
16	50,8578	7,4667	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	53
17	53,1924	3,1644	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	27
18	56,3624	3,0928	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	47

Tabela 20 - Extrato de SOX-Hex de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>22,3511</b>	<b>3,42</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>94</b>
<b>2</b>	<b>27,7412</b>	<b>4,13</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>91</b>
3	32,5877	3,01	Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	196467	47
<b>4</b>	<b>36,3012</b>	<b>23,59</b>	<b>Tetradecanal</b>	<b>71299</b>	<b>96</b>
<b>5</b>	<b>36,8105</b>	<b>3,68</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242430</b>	<b>90</b>
6	40,587	3,55	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	240341	59
<b>7</b>	<b>41,2679</b>	<b>6,06</b>	<b>Pentadecanal-</b>	<b>82954</b>	<b>95</b>
8	44,0545	2,03	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	47
<b>9</b>	<b>45,8111</b>	<b>3,12</b>	<b>Oxirane, hexadecyl-</b>	<b>117617</b>	<b>94</b>
10	47,2188	2,06	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	46
<b>11</b>	<b>48,9868</b>	<b>1,20</b>	<b>Oxirane, hexadecyl-</b>	<b>117616</b>	<b>78</b>
12	49,0669	5,13	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	47
<b>13</b>	<b>50,4459</b>	<b>32,63</b>	<b>.alpha.-Amyrin</b>	<b>221182</b>	<b>95</b>
14	53,1868	2,20	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	237932	30
15	60,0016	4,19	8-Amino-2,6-dimethoxylepidine	75600	60

Tabela 21 - Extrato de MAC-Hex de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	3,6403	0,2355	Toluene	2455	87
2	5,9176	0,3641	Ethylbenzene	5087	90
3	6,1465	0,2528	p-Xylene	5078	95
4	16,4403	0,2877	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	196316	83
5	22,3568	1,2877	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	225657	91
6	27,7412	1,3664	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	236969	91
7	28,302	0,1731	Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	55959	97
8	30,8311	0,3221	E-2-Tetradecen-1-ol	71314	80
9	32,5934	1,1349	Benzeneacetic acid, .alpha.,3,4-tris[(trimethylsilyl)oxy]-, methyl ester	217044	30
10	36,3013	11,0874	Tetradecanal	71299	98
11	36,8162	1,4595	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242432	91
12	40,587	1,8345	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	62
13	41,2679	3,2772	Hexadecanal	94312	91
14	42,0805	0,4954	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	64446	86
15	42,132	0,2616	.gamma.-Neoclovene	64340	49
16	42,2064	0,4549	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	64446	46
17	42,2349	0,3728	4-(2', 4', 4'-trimethyl-yciclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-3-buten-2-one	64234	45
18	44,0603	0,9860	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	70
19	45,8112	1,5996	Oxirane, heptadecyl-	129467	91
20	47,2188	0,7929	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	45
21	48,9869	1,0748	Octadecanal	117607	55
22	49,067	2,6871	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	64
23	50,4517	16,9175	.alpha.-Amyrin	221182	95
24	50,6291	1,4635	.alpha.-Amyrin	221182	89
25	50,8809	14,6181	Hop-22(29)-en-3.beta.-ol	221200	49
26	50,9381	17,8020	Hop-22(29)-en-3.beta.-ol	221200	91
27	53,1868	1,0102	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
28	56,3625	4,0666	Glycine, N-(tert-butyl-dimethylsilyl)-, tert-butyl-dimethylsilyl ester	146926	27
29	60,0017	5,5134	5(1H)-Azulenone, 2,4,6,7,8,8a-hexahydro-3,8-dimethyl-4-(1-methylethylidene)-, (8S-cis)-	75945	86
30	60,0474	6,8009	5(1H)-Azulenone, 2,4,6,7,8,8a-hexahydro-3,8-dimethyl-4-(1-methylethylidene)-, (8S-cis)-	75945	55

Tabela 22 - Extrato de ULT-Hex de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>22,351</b>	<b>2,98</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>91</b>
<b>2</b>	<b>27,7411</b>	<b>3,25</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>94</b>
<b>3</b>	<b>30,8253</b>	<b>1,34</b>	<b>Tetradecanal</b>	<b>71300</b>	<b>94</b>
4	32,5934	2,33	Silane, [[4-[1,2-bis(trimethylsilyloxy)ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)]bis(trimethyl-	228735	38
<b>5</b>	<b>36,3012</b>	<b>42,02</b>	<b>Tetradecanal</b>	<b>71299</b>	<b>98</b>
6	36,8104	2,93	Cholestane, 3-thiocyanato-, (3.alpha.,5.alpha.)-	221997	47
7	40,5812	3,07	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	236968	38
<b>8</b>	<b>41,2621</b>	<b>11,08</b>	<b>16-Heptadecenal</b>	<b>104155</b>	<b>91</b>
9	44,0545	1,66	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	52
<b>10</b>	<b>45,8111</b>	<b>4,86</b>	<b>Oxirane, hexadecyl-</b>	<b>117617</b>	<b>94</b>
11	47,2187	2,04	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	42
<b>12</b>	<b>47,9568</b>	<b>1,36</b>	<b>2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene</b>	<b>64446</b>	<b>87</b>
<b>13</b>	<b>48,9868</b>	<b>1,65</b>	<b>1,15-Hexadecadiene</b>	<b>79558</b>	<b>93</b>
14	49,0612	3,29	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	43
15	50,4459	8,05	Massoilactone	36333	50
16	50,8579	4,28	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	53
17	53,181	1,87	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	43
18	56,3681	1,95	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	40

Tabela 23 - Extrato de ÓleoF-oliva de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	2,3013	0,7004	Methylene chloride	1524	59
<b>2</b>	<b>3,6402</b>	<b>2,9458</b>	<b>Toluene</b>	<b>2455</b>	<b>80</b>
3	4,5271	0,3265	1-Propene, 2-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoro-	35242	9
4	12,3719	0,4503	Cyclohexene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	16986	59
<b>5</b>	<b>13,9626</b>	<b>0,3692</b>	<b>o-Menth-8-ene</b>	<b>16856</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>16,4402</b>	<b>1,2464</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196317</b>	<b>83</b>
<b>7</b>	<b>22,3453</b>	<b>5,6523</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>27,7354</b>	<b>6,5855</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>93</b>
<b>9</b>	<b>28,3019</b>	<b>1,2034</b>	<b>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</b>	<b>55958</b>	<b>91</b>
10	32,5876	5,886	n-Nonadecanoic acid, pentamethyldisilyl ester	221616	38
11	36,8047	4,914	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	43
12	40,5812	4,1134	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	52
13	43,8886	1,9654	Methoxyacetic acid, 10-undecenyl ester	95662	35
14	44,0545	4,3267	n-Nonadecanoic acid, pentamethyldisilyl ester	221616	43
15	47,213	5,1413	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	53
16	47,4247	0,374	Thiophene, 2-nitro-	12776	7
17	48,9239	0,5801	Methyltris(trimethylsiloxy)silane	152280	12
18	48,9754	2,4539	Oleic anhydride	238936	35
19	49,0612	9,1821	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	38
20	49,5247	1,7484	2-Myristinoyl-glycinamide	127436	17
21	49,6277	1,1908	1-Cyano-4-(5-hexenyl)benzene	49564	35
22	50,4631	1,9112	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	125892	43
23	50,8579	9,756	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	47
24	53,1868	10,8797	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	50
25	53,387	0,8912	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	237932	47
26	55,4984	4,6426	Docosa-2,6,10,14,18-pentaen-22-al, 2,6,10,15,18-pentamethyl-, all-trans	204821	68
<b>27</b>	<b>56,3567</b>	<b>10,5635</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242431</b>	<b>74</b>

Tabela 24 - Extrato de ÓleoQ-oliva de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	2,3012	0,449	Methylene chloride	1523	9
2	<b>3,6459</b>	<b>2,3166</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>90</b>
3	12,3719	0,4238	Bicyclo[2.2.1]heptane, 1,7,7-trimethyl-	16971	64
4	13,974	0,3963	Cyclohexene, 1-butyl-	16880	64
5	<b>16,4402</b>	<b>1,407</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196316</b>	<b>83</b>
6	<b>22,351</b>	<b>6,8933</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>87</b>
7	<b>27,7354</b>	<b>7,3536</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>94</b>
8	<b>28,2961</b>	<b>1,2854</b>	<b>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</b>	<b>55955</b>	<b>91</b>
9	32,5876	5,8774	Silane, [[4-[1,2-bis[(trimethylsilyloxy)ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)]bis(trimethyl-1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	228736	47
10	36,8104	4,7678	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	59
11	40,5812	4,0211	1-Trifluoroacetoxy-10-undecene	115266	16
12	43,0931	0,9315	<b>9-Octadecenoic acid, (E)-</b>	<b>129353</b>	<b>95</b>
13	<b>43,9114</b>	<b>7,3611</b>	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
14	44,0487	4,9807	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	94142	50
15	44,5866	0,2899	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	59
16	47,2129	5,1642	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl-	235668	47
17	48,9181	0,3018	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	240341	43
18	48,981	1,8958	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	53
19	49,0611	8,8554	2-Myristinoyl-glycinamide	127436	38
20	49,5303	1,5649	1-Cyano-4-(5-hexenyl)benzene	49564	35
21	49,6276	0,9411	Adamantane, 1-isothiocyanato-3-methyl-	66928	49
22	50,463	1,3795	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	43
23	50,8521	8,8125	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	42
24	53,181	9,4118	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl-	235668	53
25	53,3584	0,3232	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	178776	64
26	55,4984	3,7464	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	50
27	56,3738	8,8491	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	50

Tabela 25 - Óleo de oliva puro por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>3,6345</b>	<b>2,0809</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>81</b>
<b>2</b>	<b>12,372</b>	<b>0,4384</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 1,7,7-trimethyl-</b>	<b>16971</b>	<b>72</b>
<b>3</b>	<b>13,9742</b>	<b>0,3659</b>	<b>Bicyclo[5.3.0]decane</b>	<b>16875</b>	<b>91</b>
<b>4</b>	<b>16,4403</b>	<b>1,7478</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196317</b>	<b>83</b>
<b>5</b>	<b>22,3511</b>	<b>8,0134</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>27,7412</b>	<b>8,7498</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>28,2962</b>	<b>1,2255</b>	<b>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</b>	<b>55958</b>	<b>94</b>
8	32,5877	6,908	Silane, [[4-[1,2-bis((trimethylsilyloxy)ethyl)-1,2-phenylene]bis(oxy))]bis(trimethyl-	228736	50
9	36,8105	5,4421	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	38
10	40,5756	4,584	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	50
<b>11</b>	<b>43,9058</b>	<b>4,4096</b>	<b>Oleic Acid</b>	<b>129338</b>	<b>91</b>
12	44,0488	4,8045	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
13	47,2131	5,1457	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	58
14	48,861	0,3413	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl-	235668	47
15	48,9068	0,3819	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	240341	45
16	48,9754	1,7568	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	237932	38
17	49,0613	9,314	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	53
18	49,5247	1,5264	2-Myristinoyl-glycinamide	127436	25
19	49,6277	1,1057	Adipic acid, cis-non-3-enyl isobutyl ester	165922	17
20	50,4689	1,0181	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	125891	27
21	50,8522	8,6209	Silane, [[4-[1,2-bis((trimethylsilyloxy)ethyl)-1,2-phenylene]bis(oxy))]bis(trimethyl-	228735	32
22	53,1811	8,6599	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	40
23	53,4386	1,9592	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	240341	43
24	55,4871	2,846	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	178776	53
<b>25</b>	<b>56,374</b>	<b>8,5543</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242431</b>	<b>72</b>

Tabela 26 - Extrato de ÓleoF-soja de mangaba por CG/FID

RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
2,2898	0,4212	Methylene chloride	1523	53
<b>3,6344</b>	<b>1,5852</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>81</b>
12,3719	0,4317	Bicyclo[5.3.0]decane (cis)	16897	59
<b>13,974</b>	<b>0,4128</b>	<b>Bicyclo[3.1.0]hexan-2-one, 5-(1-methylethyl)-</b>	<b>17639</b>	<b>83</b>
<b>16,4402</b>	<b>2,2467</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196316</b>	<b>91</b>
<b>22,351</b>	<b>9,9671</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>90</b>
<b>27,7411</b>	<b>11,2165</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236968</b>	<b>91</b>
<b>28,2961</b>	<b>1,7045</b>	<b>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</b>	<b>55959</b>	<b>97</b>
32,5933	7,8665	Silane, [[4-[1,2-bis[(trimethylsilyloxy)ethyl]-1,2-phenylene]bis(oxy)]bis(trimethyl-	228735	38
36,2954	0,4623	2-Nonen-1-ol	19944	37
<b>36,8161</b>	<b>6,275</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242430</b>	<b>78</b>
40,421	0,7895	1,5-Cycloundecadiene, 9-(1-methylethylidene)-	53186	46
40,5812	9,4467	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	49
43,8999	0,9136	8-Hexadecenal, 14-methyl-, (Z)-	104164	59
44,0602	6,8259	Benzoic acid, 2,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	196470	43
47,2187	5,5916	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	52
47,9339	1,5724	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	64459	41
48,9238	0,9152	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	240341	38
49,0611	9,1758	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	47
49,4674	0,3984	Cyclobarbitol	90338	37
50,4688	1,5139	Tricyclo[5.4.3.0(1,8)]tetradecan-6-one, 4-ethenyl-3-hydroxy-2,4,7,14-tetramethyl	148265	38
50,8636	9,0127	Heptasiloxane, hexadecamethyl-	237932	25
53,1867	5,8181	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	47
56,3567	5,4368	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	52

Tabela 27 - Óleo de soja puro por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
<b>1</b>	<b>3,6345</b>	<b>2,8195</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>81</b>
2	4,8533	0,3669	Heptane, 2,3-dimethyl-	12683	45
3	12,3777	0,837	Bicyclo[5.3.0]decane	16875	59
4	13,9798	0,6967	1-Tetradecyne	56478	64
<b>5</b>	<b>16,4403</b>	<b>2,1914</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196316</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>22,3511</b>	<b>9,6544</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>27,7412</b>	<b>10,4959</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236968</b>	<b>94</b>
8	28,2962	1,8636	Ethanone, 1-(4-ethoxyphenyl)-	33338	53
9	32,5934	7,6897	Benzoic acid, 2,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	196470	38
10	36,8105	4,9504	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	37
11	40,5756	3,7945	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	236969	43
<b>12</b>	<b>43,7799</b>	<b>2,9123</b>	<b>9-Octadecyne</b>	<b>102606</b>	<b>87</b>
13	44,0545	4,0579	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
14	47,2131	5,3637	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242430	50
15	48,9182	1,2191	Heptasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl-	235668	53
16	49,067	9,8803	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	64
17	49,4675	1,1573	Cyclobarbitol	90339	37
18	50,4689	1,2258	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	125892	27
19	50,8522	9,0984	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	49
20	53,1811	8,45	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	49
21	53,45	2,3309	Hexasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl-	222021	50
22	56,3682	8,58	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	228692	47
23	58,6227	0,3645	Dodecahydropyrido[1,2-b]isoquinolin-6-one	66947	25



Tabela 28 - Extrato de ÓleoQ-soja de mangaba por CG/FID

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	2,2899	0,5351	Methylene chloride	1524	59
<b>2</b>	<b>3,6346</b>	<b>1,3364</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>87</b>
3	4,8533	0,6062	Heptane, 2,4-dimethyl-	12697	56
4	6,0092	0,3744	Hexane, 2,3,4-trimethyl-	12714	59
5	11,6453	0,4104	1-Fluorooctane	14487	39
6	12,3778	0,403	3-Decen-1-ol, acetate, (Z)-	59535	64
<b>7</b>	<b>12,681</b>	<b>0,4107</b>	<b>Tetradecane</b>	<b>59881</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>14,3118</b>	<b>0,3584</b>	<b>Nonadecane</b>	<b>117637</b>	<b>78</b>
<b>9</b>	<b>16,4346</b>	<b>1,8607</b>	<b>Cyclopentasiloxane, decamethyl-</b>	<b>196317</b>	<b>90</b>
<b>10</b>	<b>22,3512</b>	<b>9,0382</b>	<b>Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-</b>	<b>225657</b>	<b>93</b>
<b>11</b>	<b>27,7412</b>	<b>11,59</b>	<b>Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-</b>	<b>236969</b>	<b>94</b>
<b>12</b>	<b>28,2963</b>	<b>1,7485</b>	<b>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</b>	<b>55955</b>	<b>97</b>
13	32,5935	8,7642	Terbutaline, N-trifluoroacetyl-O,O,o-tris(trimethylsilyl)deriv.	238284	47
<b>14</b>	<b>36,8163</b>	<b>7,3639</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242432</b>	<b>90</b>
15	40,5813	10,2097	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	47
16	44,0546	6,4526	Cyclodecasiloxane, eicosamethyl-	243183	30
17	47,2188	5,6484	1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxane	225661	64
18	48,9183	0,866	Octasiloxane,	240341	50
<b>19</b>	<b>49,0613</b>	<b>9,3483</b>	<b>Cyclononasiloxane, octadecamethyl-</b>	<b>242431</b>	<b>86</b>
20	49,4733	0,4862	Octasiloxane,	240341	33
21	50,4632	0,8303	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	207658	46
22	50,858	7,9044	Diisooctyl phthalate	242431	58
23	53,1926	6,9881	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	53
24	56,3683	6,4661	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	242431	59

## 2. Headspace

Tabela 29 - Extrato de ULT-Hex de mangaba por Headspace (continua)

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7127	0,0276	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	38
2	1,8729	0,0093	Silane, 9-anthracenyltrimethyl-	102571	32
3	2,1991	5,7588	Pentane, 3-methyl-	1824	50
<b>4</b>	<b>2,3078</b>	<b>3,576</b>	<b>n-Hexane</b>	<b>1821</b>	<b>86</b>
<b>5</b>	<b>2,4337</b>	<b>13,0696</b>	<b>Heptane, 3-methyl-</b>	<b>7628</b>	<b>72</b>
6	2,7598	14,1247	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-	12738	64
7	2,9887	17,2762	Hexane, 3,4-dimethyl-	7646	64
<b>8</b>	<b>3,0631</b>	<b>22,3105</b>	<b>Hexane, 3,4-dimethyl-</b>	<b>7646</b>	<b>72</b>
9	3,7669	0,124	Cyclohexene	1190	46
<b>10</b>	<b>3,9442</b>	<b>0,3103</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3338</b>	<b>76</b>
<b>11</b>	<b>4,2361</b>	<b>0,0944</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3338</b>	<b>86</b>
<b>12</b>	<b>4,3334</b>	<b>0,1208</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3342</b>	<b>87</b>
<b>13</b>	<b>4,4421</b>	<b>0,0434</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3342</b>	<b>91</b>
14	4,5336	0,1077	Cyclohexane, methyl-	3338	59
<b>15</b>	<b>5,0772</b>	<b>0,1699</b>	<b>Toluene</b>	<b>2449</b>	<b>70</b>
16	5,3919	0,2637	Toluene	2451	38
17	5,6151	0,0393	Toluene	2449	46
<b>18</b>	<b>5,7238</b>	<b>0,0333</b>	<b>Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-</b>	<b>6815</b>	<b>87</b>
<b>19</b>	<b>6,193</b>	<b>0,088</b>	<b>Octane</b>	<b>7620</b>	<b>72</b>
20	6,4562	0,026	Hexane, 3-ethyl-	7622	58
<b>21</b>	<b>6,5363</b>	<b>0,0637</b>	<b>Octane</b>	<b>7619</b>	<b>72</b>
22	7,4232	0,0319	Cyclohexane, ethyl-	6666	58
23	7,6292	0,0279	Cyclohexane, ethyl-	6665	38
24	7,8238	0,0209	Cyclohexane, methyl-	3340	50
<b>25</b>	<b>8,745</b>	<b>4,6846</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5086</b>	<b>91</b>
<b>26</b>	<b>8,9739</b>	<b>3,7222</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5088</b>	<b>91</b>
<b>27</b>	<b>9,1226</b>	<b>4,8949</b>	<b>o-Xylene</b>	<b>5076</b>	<b>97</b>
<b>28</b>	<b>9,3458</b>	<b>3,7609</b>	<b>p-Xylene</b>	<b>5077</b>	<b>97</b>
<b>29</b>	<b>9,7406</b>	<b>0,0738</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>83</b>
<b>30</b>	<b>9,9237</b>	<b>0,0568</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13481</b>	<b>83</b>
<b>31</b>	<b>10,0095</b>	<b>0,0804</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>72</b>
<b>32</b>	<b>10,3014</b>	<b>1,0387</b>	<b>Benzene, 1,3-dimethyl-</b>	<b>5102</b>	<b>97</b>
<b>33</b>	<b>10,4902</b>	<b>1,2303</b>	<b>p-Xylene</b>	<b>5078</b>	<b>97</b>
<b>34</b>	<b>10,8621</b>	<b>0,0302</b>	<b>Nonane</b>	<b>12662</b>	<b>91</b>
<b>35</b>	<b>11,0281</b>	<b>0,0218</b>	<b>E-15-Heptadecenal</b>	<b>104157</b>	<b>70</b>
36	11,0967	0,0233	Nonane	12662	64
<b>37</b>	<b>11,6689</b>	<b>0,0174</b>	<b>4,5-Nonadiene</b>	<b>10620</b>	<b>86</b>
38	11,8749	0,0248	16-Heptadecenal	104155	55
<b>39</b>	<b>12,1095</b>	<b>0,0427</b>	<b>Benzene, (1-methylethyl)-</b>	<b>9417</b>	<b>93</b>
<b>40</b>	<b>12,2812</b>	<b>0,0308</b>	<b>Benzene, (1-methylethyl)-</b>	<b>9417</b>	<b>76</b>
41	12,3555	0,0319	Cyclohexane, propyl-	11539	50
42	12,8076	0,0239	Nonane, 3-methyl-	19170	64
43	12,9506	0,0184	Ether, 6-methylheptyl vinyl	28293	64
44	13,2024	0,0075	4-Propionyloxytridecane	107566	35
<b>45</b>	<b>13,7975</b>	<b>0,0278</b>	<b>4-Octene, 2,6-dimethyl-, [S-(Z)]-</b>	<b>18041</b>	<b>70</b>
46	13,9749	0,0271	Cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl-	18043	43

47	14,3697	0,0376	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9422	95
48	14,467	0,0311	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	9423	95
49	14,5585	0,0709	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9422	92
50	14,7531	0,0603	Nonane, 4-methyl-	19173	38
51	14,9076	0,0459	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	86
52	15,1479	0,0328	9-Methyl-Z-10-pentadecen-1-ol acetate	129381	35
53	15,474	0,0163	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9425	94
54	15,5999	0,0093	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9425	76
55	15,6629	0,0133	cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane	11610	47
56	15,8288	0,0297	Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-	18037	64
57	15,9547	0,0301	Cyclohexanepropanol-	19966	38
58	16,3495	0,0644	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	97
59	16,4697	0,0876	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	9420	95
60	16,7958	0,0129	7-Tetradecanol	72856	64
61	17,0819	0,0798	Decane	19158	91
62	17,1734	0,098	Decane	19158	90
63	18,2148	0,0312	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9412	94
64	18,3121	0,0377	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9412	94
65	18,6097	0,0214	Decane, 4-methyl-	28426	72
66	18,6898	0,0216	Decane, 4-methyl-	28426	72
67	18,9129	0,0115	Cyclohexane, butyl-	17969	80
68	19,0045	0,0326	Cyclohexane, butyl-	17969	46
69	20,3205	0,0615	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	14858	64
70	20,4006	0,0304	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	14853	60
71	20,6295	0,0348	Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-one	15348	47
72	20,9099	0,0246	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	14889	87
73	21,0415	0,055	Undecane, 3,7-dimethyl-	48858	59
74	21,2418	0,0173	Methoxyacetic acid, 2-ethylhexyl ester	62461	72
75	21,3047	0,0099	Decane, 4-methyl-	28426	53
76	21,4821	0,0455	Decane, 3,4-dimethyl-	38345	72
77	21,9284	0,0259	Decane, 3-methyl-	28436	64
78	22,1802	0,0575	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	14892	76
79	22,615	0,0971	1-Phenyl-1-butene	14034	46
80	22,9984	0,0322	Citronellal	26634	38
81	23,3875	0,0257	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,5.alpha.)-	25370	46
82	23,8166	0,0177	Oxirane, dodecyl-	71312	40
83	24,0055	0,2266	Undecane	28421	87
84	24,7093	0,0195	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	14867	76
85	24,9725	0,0332	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	14886	90
86	25,1499	0,0468	1-Methyldecahydronaphthalene	25436	95
87	25,8022	0,013	Nonane, 5-(1-methylpropyl)-	48917	64
88	25,9681	0,0265	Cyclohexane, pentyl-	27051	74
89	26,0883	0,0202	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	14056	70
90	26,712	0,0377	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	14056	91
91	26,8951	0,0439	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	14872	97
92	27,124	0,0154	(3-Methylphenyl) methanol, neopentyl ether	54620	43
93	27,3471	0,0454	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	14084	68
94	27,5359	0,0155	Undecane, 5-methyl-	38331	27
95	27,7248	0,0189	Undecane, 4-methyl-	38333	59
96	27,9708	0,026	Heptadecane, 8-methyl-	105898	80

97	28,3084	0,0296	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	22819	30
<b>98</b>	<b>28,4572</b>	<b>0,0102</b>	<b>Naphthalene</b>	<b>11942</b>	<b>90</b>
<b>99</b>	<b>28,6117</b>	<b>0,0061</b>	<b>Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-</b>	<b>21643</b>	<b>83</b>
100	28,9092	0,0351	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	21646	55
101	29,1324	0,0217	Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	21625	49
<b>102</b>	<b>29,3841</b>	<b>0,0182</b>	<b>1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-</b>	<b>21648</b>	<b>81</b>
<b>103</b>	<b>29,8247</b>	<b>0,0893</b>	<b>Decane, 2,3,5-trimethyl-</b>	<b>48894</b>	<b>78</b>
<b>104</b>	<b>30,1738</b>	<b>0,0082</b>	<b>Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-</b>	<b>21666</b>	<b>76</b>
<b>105</b>	<b>30,4942</b>	<b>0,0414</b>	<b>Undecane, 2,6-dimethyl-</b>	<b>48875</b>	<b>86</b>
106	31,4097	0,0171	Cyclohexane, hexyl-	36765	64
107	31,6214	0,0101	Cyclododecanemethanol	59795	47
<b>108</b>	<b>32,4454</b>	<b>0,0239</b>	<b>Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-</b>	<b>21669</b>	<b>96</b>
109	32,6914	0,007	Heneicosane	141425	64
110	33,0691	0,0159	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	71410	64
111	33,3723	0,008	Undecane, 4,7-dimethyl-	48860	64
112	33,5841	0,0143	1H-Indene, 1-ethylidene-	19241	60
<b>113</b>	<b>34,1677</b>	<b>0,0366</b>	<b>Hexadecane</b>	<b>83024</b>	<b>86</b>
<b>114</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,011</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>96</b>
115	37,8298	0,0082	Tridecane	48831	64

Tabela 30 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4264	0,418	2-(3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolylamino)benzoic acid	111830	25
2	1,7469	3,1295	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
3	2,2332	38,6657	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	35
4	2,4907	12,9528	Octahydro-benzo[b]furan, 2-cyclohexylimino-7a-methyl-	89918	27
5	2,5651	26,1973	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	25
6	2,8283	12,6984	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
7	3,0171	4,6262	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
8	5,0999	0,9902	Silanediol, dimethyl-	2399	64
<b>9</b>	<b>36,8855</b>	<b>0,3219</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 2,7,7-trimethyl-</b>	<b>15838</b>	<b>70</b>

Tabela 31 - Extrato de SOX-Hex de mangaba por Headspace (continua)

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4321	0,0035	Pyridine, 2-amino-3,5-dinitro-	49008	38
2	1,7468	0,0442	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
<b>3</b>	<b>2,2447</b>	<b>12,2544</b>	<b>n-Hexane</b>	<b>1822</b>	<b>72</b>
4	2,4621	8,1311	Pentane, 3-methyl-	1826	64
5	2,5307	16,0709	Pentane, 3-methyl-	1824	45
6	2,8855	46,8624	Hexane, 2-methyl-	3978	59
7	3,9326	0,198	Cyclohexane, methyl-	3342	64
<b>8</b>	<b>4,3332</b>	<b>0,1144</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3338</b>	<b>80</b>
9	4,522	0,0301	Cyclohexane, methyl-	3340	52
10	4,5563	0,0463	Silenediol, dimethyl-	2399	46
11	5,0713	0,1076	Toluene	2454	64
12	5,4204	0,1475	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-	6815	49
13	6,1871	0,0378	Hexane, 3-ethyl-	7622	58
14	7,4116	0,017	Cyclohexane, ethyl-	6665	58
<b>15</b>	<b>8,7334</b>	<b>4,1338</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5088</b>	<b>91</b>
<b>16</b>	<b>8,9737</b>	<b>2,2131</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5087</b>	<b>91</b>
<b>17</b>	<b>9,111</b>	<b>4,216</b>	<b>Benzene, 1,3-dimethyl-</b>	<b>5100</b>	<b>97</b>
<b>18</b>	<b>9,3628</b>	<b>2,5019</b>	<b>Benzene, 1,3-dimethyl-</b>	<b>5100</b>	<b>97</b>
<b>19</b>	<b>9,7462</b>	<b>0,0663</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>83</b>
20	9,9865	0,0994	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13483	64
<b>21</b>	<b>10,2897</b>	<b>0,8746</b>	<b>Benzene, 1,3-dimethyl-</b>	<b>5102</b>	<b>97</b>
<b>22</b>	<b>10,5015</b>	<b>0,8102</b>	<b>o-Xylene</b>	<b>5076</b>	<b>97</b>
<b>23</b>	<b>10,8562</b>	<b>0,0295</b>	<b>Nonane</b>	<b>12662</b>	<b>83</b>
24	11,045	0,0351	Nonane	12663	47
<b>25</b>	<b>12,1093</b>	<b>0,027</b>	<b>Benzene, (1-methylethyl)-</b>	<b>9417</b>	<b>93</b>
26	12,3554	0,0359	Benzene, (1-methylethyl)-	9416	38
27	12,8017	0,01	Octane, 2,6-dimethyl-	19197	72
28	13,803	0,0172	2-Octene, 2,6-dimethyl-	17992	46
<b>29</b>	<b>14,3695</b>	<b>0,0331</b>	<b>Benzene, 1-ethyl-3-methyl-</b>	<b>9423</b>	<b>94</b>
30	14,5583	0,0444	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	9429	55
31	14,7586	0,0308	Mesitylene	9399	38
<b>32</b>	<b>15,1477</b>	<b>0,018</b>	<b>3-Heptadecenal</b>	<b>104154</b>	<b>87</b>
33	15,8286	0,0096	Oxalic acid, cyclohexylmethyl propyl ester	84076	53
<b>34</b>	<b>16,355</b>	<b>0,0387</b>	<b>Benzene, 1,2,3-trimethyl-</b>	<b>9418</b>	<b>97</b>
<b>35</b>	<b>16,4809</b>	<b>0,0379</b>	<b>Mesitylene</b>	<b>9402</b>	<b>94</b>
<b>36</b>	<b>17,076</b>	<b>0,0484</b>	<b>Decane</b>	<b>19156</b>	<b>90</b>
<b>37</b>	<b>17,1847</b>	<b>0,0461</b>	<b>Decane</b>	<b>19158</b>	<b>91</b>
<b>38</b>	<b>18,209</b>	<b>0,0267</b>	<b>Benzene, 1,2,3-trimethyl-</b>	<b>9418</b>	<b>70</b>
39	18,3234	0,022	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	64
<b>40</b>	<b>18,6038</b>	<b>0,0172</b>	<b>Decane, 4-methyl-</b>	<b>28434</b>	<b>72</b>
<b>41</b>	<b>18,9127</b>	<b>0,0107</b>	<b>Cyclohexane, (2-methylpropyl)-</b>	<b>18027</b>	<b>80</b>
42	19,0043	0,0198	Cyclohexane, (2-methylpropyl)-	18030	38
<b>43</b>	<b>20,1887</b>	<b>0,0093</b>	<b>Naphthalene, decahydro-, trans-</b>	<b>16920</b>	<b>81</b>
44	20,3318	0,0226	2-Tolyloxirane	15278	60
45	21,0299	0,0409	Undecane, 2,7-dimethyl-	48861	64
<b>46</b>	<b>21,4819</b>	<b>0,0156</b>	<b>Decane, 2-methyl-</b>	<b>28427</b>	<b>78</b>
47	22,1743	0,0235	o-Cymene	14806	64
48	22,6149	0,0282	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	14881	46
<b>49</b>	<b>23,9996</b>	<b>0,1341</b>	<b>Undecane</b>	<b>28422</b>	<b>80</b>
<b>50</b>	<b>25,144</b>	<b>0,0229</b>	<b>1-Methyldecahydronaphthalene</b>	<b>25436</b>	<b>93</b>

<b>51</b>	<b>25,9679</b>	<b>0,0085</b>	<b>Cyclohexane, pentyl-</b>	<b>27051</b>	<b>74</b>
52	26,7118	0,0105	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	14074	64
<b>53</b>	<b>26,8949</b>	<b>0,0177</b>	<b>Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-</b>	<b>14880</b>	<b>91</b>
<b>54</b>	<b>27,3469</b>	<b>0,011</b>	<b>Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-</b>	<b>14084</b>	<b>70</b>
<b>55</b>	<b>27,9706</b>	<b>0,0118</b>	<b>Tridecane, 6-propyl-</b>	<b>83030</b>	<b>72</b>
56	28,3082	0,0089	Cyclononane, 1,1,4,4,7,7-hexamethyl-	69592	22
<b>57</b>	<b>29,8245</b>	<b>0,0502</b>	<b>Hexadecane</b>	<b>83025</b>	<b>78</b>
58	30,494	0,0168	Decane, 2,6,7-trimethyl-	48892	64
<b>59</b>	<b>34,1675</b>	<b>0,0199</b>	<b>Tridecane</b>	<b>48835</b>	<b>90</b>
<b>60</b>	<b>36,8855</b>	<b>0,009</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>97</b>

Tabela 32 - Extrato de ULT-EtOH de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4037	0,1818	3-Pyridinamine, N-methyl-2-nitro-	26305	38
2	1,6898	0,5376	6-Bromo-1,2,3,4(9H)-tetrahydrocarbazol-1-one	112881	50
3	2,1075	0,5081	Octane, 2,2-dimethyl-	19184	28
4	2,2162	10,9859	n-Hexane	1822	59
5	2,4909	16,5708	Hexane, 2-methyl-	3978	50
<b>6</b>	<b>2,5595</b>	<b>18,0907</b>	<b>Decane, 2,2,3-trimethyl-</b>	<b>48897</b>	<b>72</b>
7	2,7541	5,7931	Octane, 2,2-dimethyl-	19184	64
<b>8</b>	<b>2,817</b>	<b>36,7227</b>	<b>Dodecane, 2,2,11,11-tetramethyl-</b>	<b>83053</b>	<b>72</b>
9	3,0917	6,1335	Hexane, 3,4-dimethyl-	7636	56
<b>10</b>	<b>4,3219</b>	<b>0,4883</b>	<b>3,3-Dimethyl-1,2-epoxybutane</b>	<b>3930</b>	<b>72</b>
11	4,3734	1,2438	cis-2,4-Dimethylthiane, S,S-dioxide	32537	50
<b>12</b>	<b>4,505</b>	<b>0,3913</b>	<b>tert-Butyldimethylsilyl 2,2,3,3,3-pentafluoropropanoate</b>	<b>126305</b>	<b>72</b>
13	4,7453	1,142	1-Pentene	551	46
14	4,8312	0,5943	1-Methyl-4-[2-amino]benzoyl piperazine	76468	40
<b>15</b>	<b>9,7635</b>	<b>0,3233</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13483</b>	<b>83</b>
<b>16</b>	<b>29,407</b>	<b>0,167</b>	<b>Cyclopropane, octyl-</b>	<b>27047</b>	<b>78</b>
<b>17</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,1259</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>72</b>

Tabela 33 - Extrato de MAC-Hex de mangaba por Headspace (continua)

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4152	0,00	N-(4-Carboxymethyl)-N'-phenyl-urea	118941	38
2	1,7299	0,03	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
3	1,8615	0,02	Butane, 2,2-dimethyl-	1835	53
4	2,1819	5,33	Pentane, 3-methyl-	1826	56
5	2,3192	2,14	Hexane, 2,2,3-trimethyl-	12723	45
6	2,4394	7,23	Hexane, 2,2,3-trimethyl-	12723	53
7	2,7598	7,55	Decane, 2,2,3-trimethyl-	48908	64
8	2,9544	6,40	Hexane, 3,4-dimethyl-	7646	56
<b>9</b>	<b>3,0802</b>	<b>5,63</b>	<b>Hexane, 3,4-dimethyl-</b>	<b>7646</b>	<b>72</b>
10	3,1718	8,61	1-Hexene, 5-methyl-	3333	43
11	3,3091	5,93	Octane, 4-methyl-	12667	47
12	3,3606	13,15	Oxalic acid, cyclobutyl nonyl ester	119015	45
13	3,7898	0,25	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-, trans-	3417	52
<b>14</b>	<b>3,9443</b>	<b>1,04</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3338</b>	<b>90</b>
<b>15</b>	<b>4,3391</b>	<b>0,81</b>	<b>Cyclohexane, methyl-</b>	<b>3342</b>	<b>87</b>
16	4,5222	0,37	Cyclohexane, methyl-	3342	59
17	4,9113	0,15	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.alpha.)-	6836	59
<b>18</b>	<b>5,0715</b>	<b>0,96</b>	<b>Toluene</b>	<b>2454</b>	<b>70</b>
19	5,4034	1,26	Toluene	2449	42
<b>20</b>	<b>5,7238</b>	<b>0,11</b>	<b>Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-</b>	<b>6815</b>	<b>87</b>
<b>21</b>	<b>5,781</b>	<b>0,17</b>	<b>Cyclohexane, 1,2-dimethyl- (cis/trans)</b>	<b>6830</b>	<b>87</b>
<b>22</b>	<b>6,0214</b>	<b>0,08</b>	<b>Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-</b>	<b>6820</b>	<b>91</b>
23	6,193	0,23	Heptane, 2,4-dimethyl-	12697	59
24	6,4963	0,08	Butanoic acid, 2-methyl-, 1,2-dimethylpropyl ester	39643	50
25	6,5192	0,11	Octane	7620	53
<b>26</b>	<b>7,4175</b>	<b>0,08</b>	<b>Cyclohexane, ethyl-</b>	<b>6667</b>	<b>86</b>
<b>27</b>	<b>7,5777</b>	<b>0,11</b>	<b>Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-</b>	<b>11600</b>	<b>93</b>
28	7,8009	0,03	6,6-Dimethyl-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane	6325	58
29	7,8238	0,06	3-Hexene, 2,3-dimethyl-	6712	45
<b>30</b>	<b>8,2072</b>	<b>0,02</b>	<b>Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-</b>	<b>11594</b>	<b>94</b>
<b>31</b>	<b>8,4589</b>	<b>0,01</b>	<b>Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-</b>	<b>11590</b>	<b>93</b>
<b>32</b>	<b>8,539</b>	<b>0,00</b>	<b>Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-</b>	<b>11590</b>	<b>70</b>
<b>33</b>	<b>8,7793</b>	<b>7,61</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5086</b>	<b>91</b>
<b>34</b>	<b>9,0025</b>	<b>4,89</b>	<b>Ethylbenzene</b>	<b>5086</b>	<b>91</b>
<b>35</b>	<b>9,1799</b>	<b>8,15</b>	<b>p-Xylene</b>	<b>5075</b>	<b>97</b>
<b>36</b>	<b>9,3802</b>	<b>5,83</b>	<b>p-Xylene</b>	<b>5077</b>	<b>97</b>
<b>37</b>	<b>9,7521</b>	<b>0,06</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13483</b>	<b>78</b>
38	10,0096	0,12	Bicyclo[2.2.2]octan-1-ol	11370	62
<b>39</b>	<b>10,3071</b>	<b>1,60</b>	<b>o-Xylene</b>	<b>5076</b>	<b>97</b>
<b>40</b>	<b>10,5017</b>	<b>1,46</b>	<b>Benzene, 1,3-dimethyl-</b>	<b>5100</b>	<b>95</b>
<b>41</b>	<b>10,8679</b>	<b>0,10</b>	<b>Nonane</b>	<b>12664</b>	<b>90</b>
42	11,0281	0,12	Nonane	12662	58
<b>43</b>	<b>11,6575</b>	<b>0,04</b>	<b>Cyclooctene, 3-methyl-</b>	<b>10648</b>	<b>80</b>
44	11,8749	0,04	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2-ethyl-	10709	46
<b>45</b>	<b>12,1095</b>	<b>0,05</b>	<b>Benzene, (1-methylethyl)-</b>	<b>9417</b>	<b>94</b>
46	12,2812	0,03	Benzene, (1-methylethyl)-	9416	55

47	12,3556	0,06	Cyclohexanone, 2,3-dimethyl-	11417	87
48	12,5272	0,05	Cyclohexane, propyl-	11540	72
49	12,8076	0,07	Decane, 2,6,7-trimethyl-	48892	78
50	12,9678	0,06	Octane, 1,1'-oxybis-	95997	72
51	13,2082	0,05	Carbonic acid, isobutyl octadecyl ester	197139	53
52	13,3684	0,04	Heptane, 3-ethyl-2-methyl-	19217	59
53	13,7918	0,06	4-Nonene, 3-methyl-, (Z)-	18005	72
54	13,9692	0,05	Cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl-	18043	52
55	14,2381	0,01	Cyclohexane, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	18050	76
56	14,3697	0,05	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	9423	97
57	14,4613	0,04	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9422	94
58	14,5642	0,07	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9422	89
59	14,7588	0,07	Decane, 2,5,6-trimethyl-	48889	59
60	14,9019	0,06	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	83
61	15,1479	0,05	Furan, 2,3-dihydro-4-(1-methylethyl)-	6609	38
62	15,2738	0,02	Cyclohexane, 1,2-dimethyl- (cis/trans)	6830	38
63	15,4798	0,02	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9422	94
64	15,6057	0,01	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	9425	94
65	15,6743	0,02	Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, trans-	11623	53
66	15,8288	0,04	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, cis-	18076	58
67	15,9661	0,04	Cyclohexane, (2-methylpropyl)-	18021	49
68	16,3495	0,08	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	97
69	16,4697	0,08	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	95
70	16,8015	0,02	Cyclodecane	17937	30
71	17,0819	0,10	Decane	19158	91
72	17,1792	0,09	Decane	19158	90
73	18,2092	0,05	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9412	93
74	18,3121	0,04	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	9418	95
75	18,6097	0,04	Decane, 4-methyl-	28426	68
76	18,6898	0,03	Decane, 2,6,7-trimethyl-	48892	72
77	18,9129	0,02	Cyclohexane, butyl-	17971	87
78	18,9988	0,03	Cyclohexane, (2-methylpropyl)-	18030	60
79	19,2906	0,02	1,1'-Bicyclopentyl	16868	30
80	19,4852	0,00	1-Ethyl-2,2,6-trimethylcyclohexane	27089	81
81	20,1889	0,02	Naphthalene, decahydro-, trans-	16924	96
82	20,3206	0,02	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	14858	64
83	20,3949	0,02	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	14856	46
84	20,6295	0,02	1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalene	14898	53
85	21,0358	0,04	Undecane, 5,6-dimethyl-	48864	59
86	21,2475	0,02	Methoxyacetic acid, 2-ethylhexyl ester	62461	80
87	21,4821	0,02	Heptane, 2,6-dimethyl-	12692	59
88	21,9227	0,02	Decane, 3-methyl-	28429	64
89	22,1802	0,03	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	14880	64
90	22,6093	0,04	Benzene, 2-butenyl-	14042	83
91	22,9984	0,01	1,6-Heptadiene, 3,3-dimethyl-	10680	35
92	23,8167	0,01	Oxirane, decyl-	48734	53
93	23,9998	0,11	Undecane	28421	83
94	25,1384	0,02	Naphthalene, decahydro-2-methyl-	25445	95
95	25,9681	0,01	Cyclohexane, pentyl-	27051	74
96	26,8951	0,01	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	14866	91
97	27,3529	0,01	Cyclopropylphenylmethane	14053	47
98	27,9708	0,01	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	129512	59
99	29,8248	0,02	Tetradecane	59881	78



<b>100</b>	<b>34,1677</b>	<b>0,00</b>	<b>Oxalic acid, isobutyl nonyl ester</b>	<b>120800</b>	<b>78</b>
<b>101</b>	<b>36,8857</b>	<b>0,00</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>95</b>

Tabela 34 - Extrato de SOX-EtOH de mangaba por Headspace

<b>PK</b>	<b>RT</b>	<b>Area Pct</b>	<b>Library/ID</b>	<b>Ref</b>	<b>Qual</b>
1	1,7468	7,3749	N,N,N',N'-Tetramethyl-3,6-acridinediamine	114870	35
2	1,8613	0,0471	1-Methyl-2,5-dichloro-1,6-diazaphenalene	102003	12
3	2,2446	10,1513	N,N,N',N'-Tetramethyl-3,6-acridinediamine	114870	35
4	2,2675	3,347	1H-Thiopyrano[3,4-c]pyridine-5-carbonitrile, 3,4,7,8-tetrahydro-6-amino-3,3,7-trimethyl-8-thioxo-	114498	35
5	2,3019	4,2098	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	27
6	2,3877	13,482	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	14
7	2,5136	13,7203	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	27
8	2,628	7,1883	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	16
9	2,9084	4,6285	Butanal, 4-hydroxy-3-methyl-	4311	22
10	2,9484	0,8631	Butanal, 4-hydroxy-3-methyl-	4311	27
11	2,9656	1,9066	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	4341	32
12	3,0114	4,5286	1-Butanamine, 4-(methylseleno)-	35969	36
13	3,4577	3,1224	Heptane	3973	47
14	3,8239	0,1769	Oxirane, pentyl-	7459	38
15	3,864	0,0805	Heptane	3971	43
16	3,8926	0,029	Oxirane, octyl-	28241	28
17	4,3103	2,684	1-Butanol, 3-methyl-	2124	50
18	4,3618	7,5053	2-Butene, 2-methyl-	567	35
19	4,7051	3,2429	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	585	49
20	4,7337	1,5222	2-Pentene	552	43
21	4,7737	1,5395	Isopropylcyclobutane	3339	50
22	4,8081	4,2035	2-Pentene	554	52
23	6,2329	0,4286	Hexanal	3772	36
24	9,7633	0,3578	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13474	64
<b>25</b>	<b>19,8111</b>	<b>1,0372</b>	<b>Benzeneacetaldehyde</b>	<b>9376</b>	<b>86</b>
<b>26</b>	<b>19,8798</b>	<b>1,7413</b>	<b>Benzeneacetaldehyde</b>	<b>9374</b>	<b>87</b>
27	29,4011	0,3848	Allyl methyl ether	6497	43
28	36,8854	0,3527	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-	15905	68
29	37,5492	0,1437	1-Fluorononane	22247	43

Tabela 35 - Extrato de ESC a 300 bar/40 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4266	0,2479	Benzenamine, 2-methoxy-5-[5-(1H-pyrazol-1-yl)-1H-1,2,3,4-tetrazol-1-yl]-	107908	35
2	1,7413	2,2344	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	43
3	2,2277	29,1837	n-Hexane	1821	25
4	2,3936	3,8712	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	35
5	2,4909	15,3845	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	22
6	2,5595	20,3362	1-Heptene, 2-methyl-	6676	22
7	2,7426	8,9724	2,2-Dimethyleicosane	153224	53
8	2,817	18,448	2,2-Dimethyleicosane	153224	64
9	4,4478	0,6997	Silanediol, dimethyl-	2399	45
10	9,7692	0,3669	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13474	64
<b>11</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,2551</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>94</b>

Tabela 36 - Extrato de MAC-água de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7525	4,3158	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
2	2,2732	26,1277	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
3	2,3304	5,9693	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
4	2,3591	5,5863	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
5	2,3877	10,2898	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	49
6	2,4449	23,2764	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
7	2,5708	7,3978	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
8	2,6108	2,9361	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	35
9	2,6337	9,3946	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
10	3,4749	1,156	Heptane	3973	43
11	3,5092	1,2369	Heptane	3973	47
12	4,6021	0,649	Silanediol, dimethyl-	2399	50
13	23,9538	1,0661	trans-.beta.-Ocimene	15725	50
<b>14</b>	<b>36,8854</b>	<b>0,5984</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>94</b>

Tabela 37 - Extrato de MAC-EtOH de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7296	5,9227	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	38
2	1,764	1,3721	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	27
3	2,1016	1,771	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	22
4	2,2446	7,345	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	12
5	2,319	1,6796	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	22
6	2,3648	1,3517	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	14
7	2,4163	3,0209	1-Methyl-3-phenyl-2,4(1H,3H)-quinazolinedione	103875	11
8	2,4735	3,3751	2-Pyridinamine, 3,5-dibromo-	102621	22
9	2,5479	5,6367	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	16
10	2,5708	5,5827	Pyrazole-3-carboxylic acid, 4-iodo-1-methyl-	104240	22
11	2,6681	3,1589	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
12	2,6967	3,9461	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	25
13	2,7596	1,9895	Acetic acid, heptyl ester	30210	12
14	2,937	5,7348	1,4,7-Trioxa-10-azacyclododecane	42092	28
15	2,9599	2,369	1-Propanamine, 3-(2-methoxy-1-methylethoxy)-	22441	25
16	2,9999	12,7794	1-Ethylpentyl acetate	30192	25
17	3,3375	1,1037	D-Allose	45881	17
18	3,4806	5,3944	Heptane	3973	53
19	3,8754	1,4714	Heptane	3973	38
20	3,9841	0,8961	Heptane	3972	53
21	4,0413	0,5653	Heptane	3970	37
22	4,3503	4,5077	1-Pentanol	2093	59
23	4,3675	2,7794	1-Pentanol	2092	45
24	4,4247	4,2725	Isopropylcyclobutane	3339	38
25	4,7222	3,2054	Butane, 2-cyclopropyl-	3349	64
26	4,7451	0,6452	4-(Prop-2-enoyloxy)octane	48450	56
27	4,7737	1,5012	Hexane, 2-methyl-4-methylene-	6779	47
28	4,8081	4,7758	Hexane, 2-methyl-4-methylene-	6779	47
29	6,2729	0,3438	Hexanal	3773	38
30	9,7805	0,4948	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13480	64
<b>31</b>	<b>11,8976</b>	<b>0,3791</b>	<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	<b>24837</b>	<b>72</b>
32	29,4011	0,3638	1-Octene, 3,3-dimethyl-	17990	53
33	36,8854	0,2654	Bicyclo[4.1.0]heptan-3-ol, 4,7,7-trimethyl-, (1.alpha.,3.beta.,4.alpha.,6.alpha.)-	26983	64

Tabela 38 - Extrato de SOX-água de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4267	0,4274	Pyridine-4-aldehyde, N-ethoxycarbonylhydrazone	55623	38
2	1,7528	1,7935	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	35
3	2,2334	26,3018	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	25
4	2,4051	5,3016	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	27
5	2,4852	16,1899	1-Pentene, 4-methyl-	1484	14
6	2,5711	19,3375	1-Oxa-4-azaspiro[4.5]decan-4-oxyl, 3,3-dimethyl-8-oxo-	59310	14
7	2,7656	4,9037	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	27
8	2,8342	24,8107	Octane, 2,2-dimethyl-	19184	50
9	4,5279	0,655	Silanediol, dimethyl-	2399	42
<b>10</b>	<b>36,8857</b>	<b>0,279</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>96</b>

Tabela 39 - Extrato de ULT-água de mangaba por Headspace

RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1,758	5,1744	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	45
2,2673	31,9048	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
2,3588	6,7354	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
2,3874	4,5536	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
2,416	26,443	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
2,5648	6,4508	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
2,6106	5,9123	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
2,6678	6,6128	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
2,7136	2,1694	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
2,725	1,9247	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	35
3,4517	0,2381	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
3,4689	0,1381	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
5,3628	0,2249	2,3-O-Benzal-d-mannosan	102027	4
<b>12,2921</b>	<b>0,7252</b>	<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	<b>24837</b>	<b>86</b>
36,8852	0,7925	Bicyclo[2.2.1]heptane, 7,7-dimethyl-2-methylene-	15887	49

Tabela 40 - Extrato de ESC a 300 bar/50 °C/CO<sub>2</sub> puro de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4209	0,1579	1,3-Benzenediol, 2-chloro-	20578	38
2	1,7471	2,7359	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
3	2,2334	33,2305	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	25
4	2,4966	12,8477	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
5	2,5596	26,4402	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
6	2,8171	18,6274	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
7	3,0688	5,1002	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	4,7454	0,6228	Silenediol, dimethyl-	2399	45
<b>9</b>	<b>36,8857</b>	<b>0,2374</b>	<b>Camphene</b>	<b>15676</b>	<b>90</b>

Tabela 41 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C + 5 % de EtOH de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4323	0,3578	1,4-Bis((2-hydroxyimino)acetamido)-benzene	101682	37
2	1,7412	4,596	1H-Thiopyrano[3,4-c]pyridine-5-carbonitrile, 3,4,7,8-tetrahydro-6-amino-3,3,7-trimethyl-8-thioxo-	114498	35
3	2,2276	16,364	N,N,N',N'-Tetramethyl-3,6-acridinediamine	114870	32
4	2,3535	2,1617	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	22
5	2,3821	5,1305	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	22
6	2,4908	9,6976	2-t-Butyl-5-methyl-10H-acridin-9-one	114892	22
7	2,5538	12,8386	Hydrazine, 1-(5-hexenyl)-1-methyl-	12382	14
8	2,8971	3,3527	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	27
<b>9</b>	<b>4,3104</b>	<b>6,5449</b>	<b>3,3-Dimethyl-1,2-epoxybutane</b>	<b>3930</b>	<b>72</b>
10	4,3562	10,3747	1-Pentanol	2088	50
11	4,7338	7,3508	1-Pentene	551	50
12	4,7739	8,1967	1-Pentanol	2088	50
13	5,2145	0,6377	Silenediol, dimethyl-	2399	64
14	5,924	1,7716	1-Deoxy-2,4-O,O-methylene-d-xylitol	22995	40
15	6,2559	0,6461	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	4340	32
16	6,3474	1,2544	Oxirane, pentyl-	7459	43
<b>17</b>	<b>9,752</b>	<b>4,4174</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>83</b>
<b>18</b>	<b>9,958</b>	<b>1,4355</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>83</b>
<b>19</b>	<b>9,9809</b>	<b>2,5693</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13474</b>	<b>83</b>
<b>20</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,302</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>80</b>

Tabela 42 - Extrato de ESC a 300 bar/60 °C + 10 % de EtOH de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,438	0,2127	3-Methyl-4-nitro-5-(1-pyrazolyl)pyrazole	55560	38
2	1,7756	3,5249	Thieno[2,3-d]pyrimidin-1(2H)-one, 3-allylthio-5,6-dimethyl-	103445	14
3	2,1246	1,4774	Ketone, benzo[b]thien-3-yl o-tolyl	104025	38
4	2,2448	9,4856	2-Pyridinamine, 3,5-dibromo-	102622	38
5	2,3879	7,3717	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
6	2,571	13,1747	Hexane, 2-methyl-	3979	43
7	2,5996	23,7622	Decane, 2,2,3-trimethyl-	48897	50
8	2,7999	6,264	Dodecane, 2,2,11,11-tetramethyl-	83053	59
9	2,8857	4,2983	Hexane, 2-methyl-	3979	59
10	2,92	15,4844	1,2,3-Trimethyldiaziridine	1624	59
11	4,2761	6,9165	tert-Butyldimethylsilyl 2,2,3,3,3-pentafluoropropanoate	126305	47
12	4,7396	5,1387	Butane, 2-cyclopropyl-	3349	59
<b>13</b>	<b>9,7749</b>	<b>1,0375</b>	<b>1-Butanol, 3-methyl-, acetate</b>	<b>13483</b>	<b>78</b>
14	9,9924	0,1738	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13474	64
15	18,8843	0,6756	Eucalyptol	26622	64
16	18,9701	0,6887	Eucalyptol	26623	47
<b>17</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,3133</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>96</b>

Tabela 43 - Extrato de ÓleoF-soja de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7526	1,8393	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	27
2	1,9013	0,6237	Methylene chloride	1527	53
3	1,9357	0,1251	Methylene chloride	1525	47
4	2,2847	16,5186	Methylene chloride	1527	25
5	2,3076	8,7646	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	30
6	2,3991	29,8992	Acetic acid, dichloro-	11948	27
7	2,5593	16,4514	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	2,7539	5,3361	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
9	3,4749	12,63	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
10	3,5092	5,6925	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
11	3,8811	1,0218	1-Hexene, 4,5-dimethyl-	6708	27
12	3,9383	0,1272	Heptane	3970	47
13	3,967	0,0951	Heptane	3972	38
14	5,1285	0,3349	Silanediol, dimethyl-	2399	38
<b>15</b>	<b>12,1952</b>	<b>0,1993</b>	<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	<b>24837</b>	<b>86</b>
<b>16</b>	<b>36,8854</b>	<b>0,3413</b>	<b>Camphene</b>	<b>15676</b>	<b>72</b>

Tabela 44 - Extrato de ÓleoQ-soja de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7523	2,1723	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
2	2,2558	9,3931	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
3	2,2787	8,8155	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
4	2,3874	7,5399	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
5	2,4046	5,6334	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
6	2,4446	31,7599	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
7	2,7765	7,3576	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	2,8051	2,6975	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
9	2,8337	4,184	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
10	3,4631	14,9551	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
11	3,5833	3,2605	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
12	3,8065	0,2804	Heptane	3972	22
13	3,8465	0,4138	Heptane	3973	12
14	3,8751	0,4234	Heptane	3972	43
15	3,9438	0,3482	Heptane	3970	38
16	5,1969	0,4501	Silanediol, dimethyl-	2399	50
17	36,8852	0,3155	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-	15905	47

Tabela 45 – Óleo de soja puro por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7752	4,8416	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	38
2	1,8553	0,1651	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	27
3	1,9011	0,7984	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
4	2,027	1,6567	Methaqualone	102425	16
5	2,0899	0,2369	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	32
6	2,2387	10,7892	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
7	2,273	7,7343	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
8	2,3074	17,5167	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	49
9	2,3875	3,9824	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
10	2,4047	4,2885	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
11	2,4275	12,6924	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
12	2,4848	25,2951	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
13	3,5033	6,1165	Heptane	3973	50
14	3,8809	1,1609	Heptane	3970	37
15	3,9038	0,3746	Heptane	3970	38
16	3,9438	0,9208	Heptane	3972	43
17	4,3043	0,9819	Silanediol, dimethyl-	2399	45
18	36,8852	0,4479	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-	15905	59

Tabela 46 - Extrato de ÓleoF-oliva de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7525	2,3909	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
2	2,2846	17,3031	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
3	2,3361	5,6563	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
4	2,3991	29,4853	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	37
5	2,6394	4,7317	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
6	2,6966	2,616	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
7	2,7195	3,2079	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	35
8	2,7595	2,7562	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
9	2,7824	5,7199	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
10	2,8511	1,9022	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
11	2,8854	4,3752	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
12	2,9255	6,0413	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
13	3,4519	11,905	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
14	3,841	0,5454	Heptane	3973	43
15	3,8925	0,2926	Heptane	3972	50
16	3,9211	0,2369	Heptane	3973	43
17	5,077	0,5427	Silenediol, dimethyl-	2399	50
18	36,8797	0,2912	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-	15905	62

Tabela 47 - Extrato de ÓleoQ-oliva de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7525	8,268	Ethyl ether	844	37
2	1,8498	0,2789	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	25
3	2,2675	24,2141	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
4	2,3018	16,2485	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
5	2,3762	36,8343	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
6	2,5536	5,336	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
7	2,6394	0,9242	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	3,4576	4,2	Heptane	3972	49
9	3,8009	0,5103	Heptane	3973	25
10	3,8295	0,4167	Isopropylcyclobutane	3336	25
11	3,8582	0,3532	Aziridine, 2,2-dimethyl-	620	47
12	3,8811	0,2508	Heptane	3972	43
13	3,9039	0,2013	Heptane	3972	47
14	5,0426	1,2947	Silenediol, dimethyl-	2400	39
15	36,8854	0,669	Bicyclo[3.1.1]heptane-2-methanol, 6,6-dimethyl-, acetate	58072	74



Tabela 48 – Óleo de oliva puro por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7581	6,3704	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
2	2,0442	0,0854	Methaqualone	102425	16
3	2,1186	0,0939	Plumbane, (1,1-dimethylethyl)trimethyl-	153266	25
4	2,2559	18,0638	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	37
5	2,2788	10,1667	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
6	2,3132	8,5564	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	37
7	2,3761	12,0033	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
8	2,4047	8,1693	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
9	2,4505	4,652	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	25
10	2,4734	13,4778	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
11	2,5764	5,0763	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
12	3,4804	9,0754	Heptane	3972	64
13	3,8295	0,8655	Heptane	3972	47
14	3,8638	0,7958	Heptane	3971	47
15	3,9268	0,416	Heptane	3972	38
16	3,9668	0,0683	Heptane	3972	50
17	4,7679	1,3058	Silanediol, dimethyl-	2399	50
18	36,8853	0,7581	Isobenzofuran-1(3H)-one, 3-(3-furyl)-3a,4,5,6-tetrahydro-3a,7-dimethyl-	87627	53

Tabela 49 - Polpa com casca sólida desidratada de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4208	0,2853	[1,2,3,4]Tetrazolo[1,5-a]pyridine-6-carboxylic acid	33988	35
2	1,7469	4,3208	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	27
3	2,239	32,4882	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	47
4	2,3763	33,6777	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	47
5	2,6796	3,6631	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
6	2,7597	4,9711	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
7	2,7998	7,9987	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
8	2,9085	8,4097	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
9	3,5608	0,939	1-Butyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2,5-dione	51191	7
10	4,6022	1,3306	Silanediol, dimethyl-	2399	45
<b>11</b>	<b>36,8798</b>	<b>0,6769</b>	<b>Camphene</b>	<b>15665</b>	<b>86</b>
<b>12</b>	<b>49,0619</b>	<b>0,4549</b>	<b>5-Nitro-m-xylene</b>	<b>24805</b>	<b>78</b>
13	50,9902	0,7841	Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester	108909	50

Tabela 50 – Mangaba inteira desidratada (polpa, casca e semente) sólida por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7413	1,4697	Ethyl ether	844	50
2	1,8557	0,1168	Ethyl ether	843	40
3	2,2448	6,1999	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	22
4	2,3249	12,45	2,3,6,7-Tetrahydro-5H-selenazolo[3,2-a]-S-triazine-5-one-7-thione	90004	22
5	3,7497	7,2111	Acetic acid	260	4
6	3,7726	0,8021	Acetic acid	260	4
7	4,6652	0,8737	Silanediol, dimethyl-	2399	50
<b>8</b>	<b>30,0708</b>	<b>0,5032</b>	<b>Decanal</b>	<b>28200</b>	<b>86</b>
9	37,824	0,2411	1,1-Dodecanediol, diacetate	132670	50
<b>10</b>	<b>38,1159</b>	<b>1,7289</b>	<b>Dodecanal</b>	<b>48697</b>	<b>91</b>
<b>11</b>	<b>39,7581</b>	<b>2,3921</b>	<b>Morpholine, 4-[3-(4-butoxyphenoxy)propyl]-</b>	<b>138711</b>	<b>72</b>
12	39,9984	0,3007	Borane-morpholine complex	4019	50
<b>13</b>	<b>44,1754</b>	<b>0,3668</b>	<b>Oxirane, tetradecyl-</b>	<b>94326</b>	<b>83</b>
14	44,6675	0,3356	Decanoic acid, decyl ester	154920	37
<b>15</b>	<b>44,7476</b>	<b>1,4198</b>	<b>Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-methylpropyl)-</b>	<b>112639</b>	<b>91</b>
<b>16</b>	<b>45,44</b>	<b>7,6284</b>	<b>Benzene, 1,4-diacetoxy-2-[5-(4-morpholyl)pentylthio]-</b>	<b>202812</b>	<b>78</b>
17	45,7032	0,8396	1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 2-(1-methylethyl)-	30734	49
18	45,8462	0,8264	Dodecyl acrylate	94112	53
19	46,2468	0,5262	1,14-Tetradecanediol	86138	50
<b>20</b>	<b>47,0421</b>	<b>0,3338</b>	<b>Tetradecanoic acid</b>	<b>84452</b>	<b>95</b>
<b>21</b>	<b>47,3854</b>	<b>0,7767</b>	<b>Hexanamide, 6-(4-morpholyl)-N-(5-methyl-3-isoxazolyl)-</b>	<b>128155</b>	<b>72</b>
<b>22</b>	<b>47,9577</b>	<b>0,2421</b>	<b>E-2-Tetradecen-1-ol</b>	<b>71314</b>	<b>80</b>
23	48,2323	0,2337	Isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-	61405	49
<b>24</b>	<b>48,6042</b>	<b>0,3506</b>	<b>Pentadecanoic acid</b>	<b>95855</b>	<b>96</b>
<b>25</b>	<b>48,7702</b>	<b>0,471</b>	<b>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</b>	<b>125896</b>	<b>78</b>
26	48,959	40,1898	1,4-Bis(morpholinoacetyl)piperazine	176391	64
27	49,2565	2,5703	2-Butanone, 4-(dimethylamino)-3-methyl-	13004	64
28	49,4453	0,5487	Dodecanal	48694	46
29	49,5426	0,5223	Methyl 11-methyl-dodecanoate	84473	55
<b>30</b>	<b>49,7315</b>	<b>0,9775</b>	<b>cis-9-Hexadecenoic acid</b>	<b>105678</b>	<b>90</b>
<b>31</b>	<b>50,0176</b>	<b>2,1506</b>	<b>n-Hexadecanoic acid</b>	<b>107549</b>	<b>98</b>
32	51,6941	2,6422	Morpholine, 4-octadecyl-	176154	64
33	51,7513	0,8788	Hexadecane	83027	64
34	52,9987	0,8796	Hexacosane	194493	91

Tabela 51 – Polpa com casa sólida *in natura* de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4208	0,1563	5-Bromopyrazolo[3,4-d]-s-triazin-4(3H)-one	73566	47
2	1,7412	3,467	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	27
3	2,2333	26,9082	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
4	2,3763	6,37	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	47
5	2,4793	11,9089	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
6	2,5537	16,2515	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
7	2,7483	6,0902	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	2,8055	4,9911	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
9	2,8627	21,3804	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	37
10	4,8482	0,5773	Silanediol, dimethyl-	2399	45
11	6,2272	1,159	Hexanal	3772	64
12	10,1983	0,4347	4-Heptyn-2-ol	6462	64
<b>13</b>	<b>36,8855</b>	<b>0,3054</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>96</b>

Tabela 52 – Semente *in natura* sólida de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4208	0,1409	2H-Pyran, 2-(2,5-hexadienyloxy)tetrahydro-	43865	25
2	1,747	2,7306	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	35
3	2,2334	35,9809	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	43
4	2,4737	13,8064	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
5	2,5652	19,5929	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
6	2,7426	3,0388	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
7	2,7712	3,9135	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	2,8227	7,7009	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	32
9	2,92	10,8669	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	25
10	4,2131	0,8158	1,4-Pentadiene	443	49
11	4,608	0,9221	Silanediol, dimethyl-	2399	45
12	18,7584	0,1707	D-Limonene	15682	64
<b>13</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,3197</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>90</b>

Tabela 53 – Semente desidratada sólida de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4324	1,0495	2,4-Hexadiyne	1024	35
2	1,7242	1,0897	2-[3-Dimethylaminopropylamino]benzothiazole	89718	38
3	2,222	26,8909	n-Hexane	1822	47
4	2,491	14,9982	1,2,3-Trimethyldiaziridine	1624	43
5	2,5425	19,2988	Decane, 2,2,3-trimethyl-	48897	47
6	2,8057	14,6116	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-	12733	37
7	2,9201	19,4498	2-Methylpentyl propionate	30209	45
<b>8</b>	<b>4,5909</b>	<b>2,0676</b>	<b>Silanediol, dimethyl-</b>	<b>2399</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>36,88</b>	<b>0,5438</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>95</b>

Tabela 54 - Semente sólida desidratada de mangaba por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,4324	1,0495	2,4-Hexadiyne	1024	35
2	1,7242	1,0897	2-[3-Dimethylaminopropylamino]benzothiazole	89718	38
3	2,222	26,8909	n-Hexane	1822	47
4	2,491	14,9982	1,2,3-Trimethyldiaziridine	1624	43
5	2,5425	19,2988	Decane, 2,2,3-trimethyl-	48897	47
6	2,8057	14,6116	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-	12733	37
7	2,9201	19,4498	2-Methylpentyl propionate	30209	45
<b>8</b>	<b>4,5909</b>	<b>2,0676</b>	<b>Silanediol, dimethyl-</b>	<b>2399</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>36,88</b>	<b>0,5438</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>95</b>

Tabela 55 – Resíduo sólido ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,747	3,6111	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
2	2,2334	42,3024	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	38
3	2,4909	16,4202	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
4	2,5596	21,0168	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	25
5	2,7655	4,6938	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	27
6	2,817	9,2399	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	27
7	4,8884	1,0855	Silanediol, dimethyl-	2399	45
<b>8</b>	<b>18,7527</b>	<b>0,7106</b>	<b>D-Limonene</b>	<b>15682</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>36,8856</b>	<b>0,5554</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1S)-</b>	<b>15905</b>	<b>93</b>
<b>10</b>	<b>49,062</b>	<b>0,3644</b>	<b>Benzene, 1,2-dimethyl-4-nitro-</b>	<b>24884</b>	<b>90</b>

Tabela 56 – Extrato MAC-EtOH do resíduo da ESC a 300 bar/60 °C/CO<sub>2</sub> puro por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7066	3,8849	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	35
2	1,7466	2,42	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113292	35
3	2,0728	2,1836	1H-Thiopyrano[3,4-c]pyridine-5-carbonitrile, 3,4,7,8-tetrahydro-6-amino-3,3,7-trimethyl-8- thioxo-	114498	11
4	2,2216	5,6427	N,N,N',N'-Tetramethyl-3,6-acridinediamine	114870	38
5	2,2502	4,3977	2,3,4,5,6-Pentachloroaniline	113293	27
6	2,4562	9,2168	Allyl fluoride	285	38
7	2,5363	27,8407	1,2-Dideoxy-1-erythro-pentitol	9260	17
8	2,9196	7,5569	Phenol, 2,4-dibromo-	102626	27
9	3,0341	4,062	Phenol, 2,6-dibromo-	102628	16
10	3,4518	2,3978	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
11	3,4804	2,3995	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	30
12	3,8008	0,3674	Silane, trichlorodocosyl-	225279	22
13	3,8294	0,2545	Heptane	3973	38
14	4,0869	0,5114	Heptane	3973	14
15	4,3501	13,9847	3,3-Dimethyl-1,2-epoxybutane	3930	72
16	4,7221	3,5615	1-Pentanol	2093	53
17	4,7621	8,1116	2-Pentene	554	58
18	6,2498	0,4518	Hexanal	3771	53
19	9,7574	0,3332	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13474	59
<b>20</b>	<b>12,1835</b>	<b>0,2697</b>	<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	<b>24837</b>	<b>83</b>
21	36,8853	0,1516	Bicyclo[2.2.1]heptane, 7,7-dimethyl-2- methylene-	15888	64

Tabela 57 – Extrato MAC-EtOH da mangaba inteira *in natura* por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7525	3,9821	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	14
2	2,2618	25,3405	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	25
3	2,3247	5,2077	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	30
4	2,3991	35,3031	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	27
5	2,565	8,7998	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	27
6	2,6394	2,4098	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
7	2,6623	1,7935	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
8	2,6795	2,9322	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
9	2,7653	1,8068	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	35
10	2,7882	3,582	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
11	2,8683	4,7906	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	35
12	2,8855	1,9505	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	35
13	3,4634	0,9091	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
<b>14</b>	<b>12,218</b>	<b>0,558</b>	<b>Oxime-, methoxy-phenyl-</b>	<b>24837</b>	<b>83</b>
<b>15</b>	<b>36,8797</b>	<b>0,6344</b>	<b>Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1,7,7-trimethyl-</b>	<b>15839</b>	<b>70</b>

Tabela 58 - Extrato MAC-EtOH da semente desidratada por Headspace

PK	RT	Area Pct	Library/ID	Ref	Qual
1	1,7523	3,8833	Thieno[2,3-d]pyrimidin-1(2H)-one, 3-allylthio-5,6-dimethyl-	103445	22
2	2,0727	0,3513	3-(2-Hydroxy-6-methylphenyl)-4(3H)-quinazolinone	103886	27
3	2,2787	21,5742	1-Methyl-2,5-dichloro-1,6-diazaphenalene	102003	35
4	2,3302	27,5075	1-Methyl-2,5-dichloro-1,6-diazaphenalene	102003	35
5	2,519	4,9887	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-difluoro-	102624	37
6	2,5648	10,8187	Cinnamic acid, m-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102099	38
7	2,6735	2,1651	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	45
8	2,6964	4,5505	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
9	2,7479	3,9015	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102098	38
10	2,788	2,4074	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
11	2,8223	2,5321	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	46
12	2,8395	3,2874	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	43
13	2,8795	8,4609	Cinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, methyl ester	102101	38
14	3,4632	2,6687	Heptane	3973	49
15	3,8523	0,1027	Heptane	3973	27
16	4,5847	0,3957	Silanediol, dimethyl-	2399	9
17	36,8852	0,4044	Endo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	15783	47

## ANEXO A - Análise físico-química mangaba



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - CAL  
**LABORATÓRIO DE ANÁLISES - LABCAL**  
Rod. Admar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, SC - Brasil - CEP 88034-001  
Fone/fax: (48) 3334-2047 / 3721-5392 / 3721-5391 - E-mail: labcal@contato.ufsc.br



## CERTIFICADO DE ENSAIO

Protocolo: 3716 / 2015 Data de Entrada: 27/03/2015

Nome do Produto: **FRUTA MANGABA (CASCA, POLPA E SEMENTES) IN NATURA CONGELADA**

Data de Fabricação: NA Data de Vencimento: NA

Marca: NA Nº do Lote: NA

Data e Hora da Coleta: NA Nº do Lacre: NA

N. Amostras: 1 Nº. Unid. Amostras: 1 Peso/Volume: 0250 gramas

Amostrado e Coletado por: Cliente Embalagem: polietileno

Fabricante: MARCELO LANZA/PROJETO CNPQ Nº 478520/2013-1

Solicitante: MARCELO LANZA/PROJETO CNPQ Nº 478520/2013-1

Responsável: MARCELO LANZA/PROJETO CNPQ Nº 478520/2013-1

Av./Rua: Universidade Federal de Santa Catarina

Complemento: UFSC, Centro Tecnológico - CTC, EQA, LAT

Bairro: Trindade

CEP: 88040900

Cidade: Florianópolis

UF: SC

CNPJ/CPF: 808.991.290-72

Inscrição Estadual:

Observações Gerais: Enviado por: Marcelo Lanza - Coletado por: Juliana Dias Maia - Local da coleta: Itaporanga D' Ajuda/Sargipe - Cond. do local da coleta: Árvore com a fruta - Data da coleta: Janeiro de 2015 - Temp. na coleta: 28°C.

## RESULTADOS DE ENSAIOS

DATA DE INÍCIO DO(S) ENSAIO(S): 06/04/2015

DATA DE TÉRMINO DO(S) ENSAIO(S): 13/04/2015

FÍSICO-QUÍMICA

Análise: Gisele Olivo - CRF/SC - 8027

Matéria fibrosa ( fibra bruta)

5,2 - 4,4 - 4,7 g/100g (desvio padrão = 0,39 g/100g) (Método: IAL, p. 136)

Proteína

1,21 - 1,47 - 1,33 g/100g (desvio padrão = 0,13 g/100g) (N total X 6,25)  
(Método: AOAC, nº 991.20)

Metodologia(s):

(\*)ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Official Methods of the AOAC International, 18th ed. Maryland/USA: AOAC, 2005.

(\*\*)INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 4 ed. Brasília: Editora MS, 2005. 1018 p.

----- Continua

Documento Nº: QA-FOR 01 F.10	Revisão 01	Data Emissão 28/09/2012	Página 1
---------------------------------	---------------	----------------------------	-------------

Continuação Protocolo: 3716 Data de Entrada: 27/03/2015

INTERPRETAÇÃO DO(S) RESULTADO(S) DO(S)  
ENSAIO(S)

Amostra analisada apresentou os resultados acima descritos.

Este CERTIFICADO DE ENSAIO(S) refere-se somente ao material submetido ao(s) ensaio(s) e não poderá ser reproduzido parcialmente sem a prévia autorização do LABCAL.

O LABCAL não se responsabiliza pela amostragem, coleta e transporte do material enviado para a realização de ensaio(s), caso não seja mencionado o contrário.

As informações referentes à amostragem e/ou coleta não fazem parte do(s) ensaio(s) e apenas asseguram que as condições de recebimento são adequadas para a execução dos mesmos.

Florianópolis-SC, 16 de Abril de 2015



\_\_\_\_\_  
Signatário Autorizado

Gisete Olivo  
CRFSC 4027  
Físico-Química - LABCAL

Documento Nº.	Revisão	Data Entrada	Página
GA-FOR 01 5 10	01	28/03/2015	2



## ANEXO B – Modelos matemáticos

### 1. Modelo de Crank (1975)

Trata a extração supercrítica como um fenômeno de transferência de calor onde cada partícula é considerada uma esfera quente em um meio uniforme e ao aplicar a segunda lei de Fick para difusão, o balanço de massa pode ser resolvido analiticamente obtendo-se a Equação 17.

$$m_{\text{ext}} = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( - \frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right) \right] \quad (17)$$

Onde:  $m_{\text{ext}}$  é a massa de extrato (g),  $m_0$  é a massa inicial de soluto (g),  $t$  é o tempo (min),  $D$  é o coeficiente de difusão – um parâmetro ajustável do modelo ( $\text{m}^2/\text{min}$ ),  $r$  é o raio da partícula sólida (m) e  $n$  é um número inteiro.

### 2. Modelo de Martínez et al. (2003)

Considera o extrato como um pseudocomponente, isto é, uma mistura de substâncias ou grupos de componentes com estrutura química semelhante. O modelo é baseado no balanço de massa no leito de extração e despreza o acúmulo. A dispersão na fase fluida por estes fenômenos não apresenta influência significativa quando comparado ao efeito de convecção. A massa de um pseudocomponente pode ser calculada pela Equação 18, a qual apresenta dois parâmetros ajustáveis:  $t_m$  que é o instante em que a velocidade de extração alcança seu valor máximo e  $b$  cujo significado físico ainda não é bem definido.

$$m_{\text{ext}}(h=H,t) = \frac{m_0}{\exp(bt_m)} \left[ \frac{1 + \exp(bt_m)}{1 + \exp(b(t_m - t))} - 1 \right] \quad (18)$$

Sendo:

$$m_0 = x_0 m_t \quad (19)$$

Onde:  $h$  é a cordenada axial,  $H$  é o comprimento total do leito,  $m_{\text{ext}}$  é a massa de extrato (g),  $m_0$  é a massa inicial total de soluto no leito de extração (g),  $x_0$  é a razão mássica inicial de soluto extraível,  $m_t$  é a massa total de sólido na coluna de extração,  $t$  é o tempo de extração (s),  $b$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t_m$  (min) são parâmetros ajustáveis do modelo.

### 3. Modelo de Esquivel, Bernardo-Gil e King (1999)

É um modelo baseado na cinética de crescimento de microrganismos, com equação empírica que representa a curva de extração como descrito pela Equação 20.

$$m_{\text{ext}}(t) = x_0 m \left( \frac{t}{b+t} \right) \quad (20)$$

Onde  $m_{\text{ext}}(t)$  é a massa de extrato (kg) em função do tempo,  $t$  é o tempo de extração (min),  $m$  é a massa de matéria-prima (kg),  $x_0$  é a razão mássica de extrato na matéria-prima (kg/kg) e  $b$  é um parâmetro ajustável (min).

### 4. Modelo de Gaspar et al. (2003)

O modelo *Single Sample Plate* (SSP) considera a transferência de massa na partícula sólida e a geometria considerada é de placa. Assume que: a concentração de soluto na fase fluida é desprezível quando comparada à concentração na fase sólida; a resistência à transferência de massa na fase fluida é desprezada e o balanço de massa na fase fluida é negligenciado. Aplicando a segunda lei de Fick para a difusão e resolvendo analiticamente o balanço de massa na parte interna da partícula, a massa de extrato obtida com o tempo é apresentada na Equação 21.

$$m_{\text{ext}} = m_0 \left[ 1 - \sum_0^{\infty} \frac{0,8}{(2n+1)^2} \exp \left( \frac{-D_m(2n+1)^2 \pi^2 t}{\delta^2} \right) \right] \quad (21)$$

Onde:  $m_{\text{ext}}$  é a massa de extrato (kg),  $m_0$  é a massa inicial de soluto (kg),  $D_m$  é a difusividade na matriz sólida ( $\text{m}^2/\text{min}$ ),  $t$  é o tempo (min),  $\delta$  é a meia espessura das partículas – placas (m) e  $n$  é um número inteiro.

### 5. Modelo de Sovová (1994)

Considera que a extração ocorre em três etapas (CER, FER e DCP), nas quais o soluto vai se tornando escasso ou de difícil acesso na matriz sólida. O modelo se baseia em balanço de massa que considera o escoamento axial do solvente com velocidade superficial através de um leito fixo de seção transversal cilíndrica. Considera-se que na entrada do extrato o solvente está livre de soluto e temperatura e pressão são mantidas constantes. O tamanho das partículas e a distribuição do soluto

no interior do sólido são considerados homogêneos e o soluto encontra-se nas células do sólido. Como resultado da trituração, as células localizadas na superfície das partículas são rompidas, tornando parte do soluto exposto ao solvente. A solução analítica é dada por três equações diferentes correspondentes ao mecanismo que controla a transferência de massa.

Para  $0 \leq t \leq t_{\text{CER}}$ :

$$m(h=H,t) = Q_{\text{CO}_2} Y^* [1 - \exp(-Z)]t \quad (22)$$

Para  $t_{\text{CER}} \leq t \leq t_{\text{FER}}$ :

$$m(h=H,t) = Q_{\text{CO}_2} Y^* [t - t_{\text{CER}} \exp(Z_W(t) - Z)] \quad (23)$$

Para  $t \geq t_{\text{FER}}$ :

$$m(h=H,t) = M_{\text{SI}} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[ 1 + \left( \exp \left[ \frac{W X_0}{Y^*} - 1 \right] \exp \left[ \frac{W Q_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SI}}} (t_{\text{CER}} - t) \right] \right) \right] \right\} \left( \frac{X_k}{X_0} \right) \quad (24)$$

$$Z_m(t) = \frac{ZY^*}{W X_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left( \frac{W Q_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SI}}} (t - t_{\text{CER}}) \right) - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad (25)$$

$$Z = \frac{M_{\text{SI}} k_{\text{ya}} p}{Q_{\text{CO}_2} (1-\epsilon) p_{\text{S}}} \quad (26)$$

$$W = \frac{M_{\text{SI}} k_{\text{xa}}}{Q_{\text{CO}_2} (1-\epsilon)} \quad (27)$$

$$t_{\text{CER}} = \frac{M_{\text{SI}} X_p}{Q_{\text{CO}_2} Z Y^*} \quad (28)$$

$$t_{\text{FER}} = t_{\text{CER}} + \frac{M_{\text{SI}}}{Q_{\text{CO}_2} W} \ln \left[ \frac{X_k + X_p \exp \left( \frac{W X_0}{Y^*} \right)}{X_0} \right] \quad (29)$$

Onde:  $h$  é a coordenada axial (m),  $H$  é o comprimento total do leito (m),  $t$  é o tempo (s),  $m_{\text{SI}}$  é a massa de sólido inerte (kg),  $X_0$  é a razão mássica de extrato na matéria-prima (kg/kg),  $X_k$  é a razão mássica de

soluto de difícil acesso (kg/kg),  $X_p$  é a razão mássica de soluto de fácil acesso (kg/kg),  $Y^*$  é a solubilidade do soluto no solvente (kg/kg),  $Q_{CO_2}$  é a vazão de dióxido de carbono (kg/h),  $\rho$  é a massa específica do solvente (kg/m<sup>3</sup>) e  $\rho_s$  é a massa específica da partícula sólida (kg/m<sup>3</sup>).

Outros parâmetros necessários:  $M_{CER}$  é a velocidade de extração na etapa CER (kg/min),  $Y_{CER}$  é a razão mássica do soluto na fase supercrítica na saída da coluna na etapa CER (kg<sub>extrato</sub>/kg<sub>CO2</sub>),  $t_{CER}$  é a duração da etapa CER (min). O parâmetro  $M_{CER}$  é o valor da tangente ao período CER e a partir dele obtém-se o valor de  $Y_{CER}$  com a utilização da Equação 30.

$$Y_{CER} = \frac{M_{CER}}{Q_{CO_2}} \quad (30)$$

Os parâmetros  $k_{xa}$  e  $k_{ya}$  são os coeficientes de transferência de massa na fase sólida e na fase fluida (min<sup>-1</sup>) respectivamente e são definidos pelas Equações 31 a 34.

$$k_{ya} = \frac{M_{CER}}{\rho_{CO_2} SH \overline{\Delta Y}} \quad (31)$$

$$k_{xa} = \frac{k_{ya} \rho_{CO_2} \overline{\Delta Y}}{\rho_s \Delta X} \quad (32)$$

$$x_p = x_0 + x_k \quad (33)$$

$$\overline{\Delta Y} = \frac{Y_{CER}}{\ln\left(\frac{Y^*}{Y^* - Y_{CER}}\right)} \quad (34)$$

Onde:  $\overline{\Delta Y}$  é a média logarítmica para a razão mássica de soluto na fase fluida (kg/kg) e  $\Delta X$  é a média aritmética para a razão mássica de soluto na fase sólida (kg/kg).