



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

RAFAEL HENRIQUE HOLANDA PINTO

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BACABA (*Oenocarpus bacaba*) COM CO₂
SUPERCRÍTICO: PARÂMETROS DE PROCESSO, PERFIL DE ÁCIDOS
GRAXOS E APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄**

BELÉM-PA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

RAFAEL HENRIQUE HOLANDA PINTO

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BACABA (*Oenocarpus bacaba*) COM CO₂
SUPERCRÍTICO: PARÂMETROS DE PROCESSO, PERFIL DE ÁCIDOS
GRAXOS E APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFPA como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Jr

CO-ORIENTADORA:

Prof^ª. Dra. Cleidilane Sena Costa

BELÉM-PA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Pinto, Rafael Henrique Holanda - 1990-

Extração do óleo de Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) com CO₂ supercrítico: parâmetros de processo, perfil de ácidos graxos e aplicação na síntese de nanopartículas de Fe₃O₄/Rafael Henrique Holanda Pinto.- 2016.

Orientador: Raul Nunes de Carvalho Junior

Coorientadora: Cleidilane Sena Costa

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2016

1.Extração com fluido supercrítico 2. Óleos vegetais
3. Extração por solventes 4. Bacaba I. Título

CDD 22.ed.660.284248

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BACABA (*Oenocarpus bacaba*) COM CO₂
SUPERCRÍTICO: PARÂMETROS DE PROCESSO, PERFIL DE ÁCIDOS
GRAXOS E APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄**

Por

RAFAEL HENRIQUE HOLANDA PINTO

DATA: _____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior (Orientador - PPGCTA/ UFPA)

Prof^ª. Dra. Cleidilane Sena Costa (Co-orientadora – FACET / UFPA)

Prof^ª Dra. Geormenny Rocha dos Santos (Membro Interno – PPGCTA/ UFPA)

Prof^ª Dra. Marilena Emmi Araújo (Membro Externo – PPEQ/ UFPA)

Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues (Suplente Interno – PPGCTA/ UFPA)

BELÉM-PA

2016

Dedico a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada a realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus por me fortalecer todos os dias.

A Nossa Senhora pela intercessão de meus pedidos à Deus.

A minha família que sempre me incentivou.

A minha mãe, Rosilene do Socorro Holanda Pinto, a minha avó Maria Consuelo Holanda Pinto e a minha tia Rosinele de Fátima Holanda Pinto. Mulheres que sempre estiveram ao meu lado, me aconselhando e contribuindo de inúmeras maneiras para minha formação.

A minha noiva e companheira de todos os dias, Larisse Santos Campelo, pelo enorme carinho, amor, paciência, palavras de conforto e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior, pela oportunidade, pelos ensinamentos, paciência, e principalmente por acreditar no meu trabalho.

A minha Co-orientadora, Prof^ª. Dra. Cleidilane Sena Costa, pelos ensinamentos, paciência, por disponibilizar a matéria-prima para a realização do meu trabalho, e realização das análises referentes as nanopartículas magnéticas.

Aos funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela ajuda durante todos esses anos de mestrado.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues, pela realização da análise referente composição de ácidos graxos.

A Prof^ª. Dra. Orquídea Vasconcelos pela realização das análises de estabilidade oxidativa e espectroscopia na região do infravermelho.

A Prof^ª. Dra. Geormenny Rocha dos Santos e a Prof^ª. Dra. Marilena Emmi Araújo por estar em minha banca examinadora e pelas contribuições para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado e doutorado, em especial, aos meus amigos do Laboratório de Extração da Universidade Federal do Pará, pelo trabalho em equipe, compartilhamento de conhecimento, incentivo e momentos de alegria durante esse período.

RESUMO

A bacaba (*Oenocarpus bacaba*) é uma matriz vegetal oleaginosa característica do bioma amazônico brasileiro. Amplamente consumida pela população local na forma de suco, a bacaba apresenta compostos bioativos de interesse para a saúde humana, como os ácidos graxos insaturados, responsáveis pela prevenção de doenças cardiovasculares. O objetivo deste trabalho foi estudar os parâmetros de extração do óleo de bacaba com CO₂ supercrítico e aplicação dos compostos bioativos extraídos, na síntese de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe₃O₄). A tecnologia com fluido supercrítico foi escolhida por ser considerada como uma técnica verde, com uso de solvente atóxico, não inflamável, além de viabilizar a extração de compostos bioativos em baixa temperatura. Os óleos de bacaba foram extraídos nas temperaturas de 40 e 60°C, nas pressões de 120, 170, 290, 190, 270 e 420 bar, com densidades do CO₂ de 700, 800 e 900 kg/ m³, correspondendo a seis condições de processo, com vazão mássica do fluido em 8,85x10⁻⁵kg / s. Os modelos matemáticos de transferência de massa de Tan e Liou (1989), Esquivel et al. (1999) e Martinez et al. (2003) foram utilizados no estudo, afim de descrever o comportamento da curva cinética de extração do óleo. O perfil de ácidos graxos dos óleos foi determinado por cromatografia gasosa. Realizou-se a síntese de nanopartículas magnéticas (NPM) revestidas com óleo de bacaba através do método de Decomposição Térmica. As NPM foram analisadas através da técnica de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) com intuito de avaliar a estrutura cristalina e o campo magnético hiperfino. O maior rendimento global foi encontrado na condição de 60°C, 420 bar e 900 kg/ m³, com percentual de recuperação de 60,39% ± 0,72. O modelo de Martinez et al. (2003) foi o que melhor descreveu o comportamento cinético por apresentar o menor desvio relativo absoluto médio. O perfil de ácidos graxos mostrou predomínio de ácidos graxos insaturados. O ácido oleico (ω-9) foi o composto bioativo encontrado em maior concentração, em todas as condições de extração. A estabilidade oxidativa do óleo de bacaba mostrou um período de indução de 5,65 horas. A espectroscopia na região do infravermelho mostra que o óleo de bacaba encontrou-se conservado para aplicações após a extração. Os resultados de DRX e CAP mostraram que é possível o uso do óleo de bacaba para sintetizar NPM de Fe₃O₄ com sucesso apresentando propriedades magnéticas desejáveis para as diversas aplicações.

Palavras-chaves: bacaba, CO₂ supercrítico, ácidos graxos, nanopartículas magnéticas.

ABSTRACT

Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) is an oleaginous vegetal matrix characteristic of the Brazilian Amazon biome, widely consumed by people in the juice form. The goal of this work was to study the parameters of the bacaba oil extraction with supercritical CO₂ and apply the extracted bioactive compounds in the synthesis of magnetic nanoparticles of magnetite (Fe₃O₄). Supercritical fluid technology was chosen for being considered as a green technique, using non-toxic, nonflammable solvent, and enables the extraction of bioactive compounds in low temperature. The bacaba oil was extracted at temperatures of 40 and 60 °C in pressures of 120, 170, 290, 190, 270 and 420 bar, with CO₂ densities of 700, 800 and 900 kg/m³, corresponding to six process conditions and CO₂ mass flow rate of 8,85x10⁻⁵ kg/s. The mathematical models of mass transfer Tan and Liou (1989), Esquivel et al (1999) and Martinez et al (2003) were used in the study in order to describe the behavior of the kinetic curve of the oil extraction. The fatty acid profile of the oils was determined by gas chromatography. The synthesis of magnetic nanoparticles (MNP) coated with bacaba oil was carried out by the methodology of thermal decomposition. The MNP were analyzed by X-ray diffraction (XRD) technique and perturbed angular correlation gamma-gamma spectroscopy (PAC) in order to evaluate the crystal structure and the hyperfine magnetic field. The highest global yield was found in the condition of 60 °C, 420 bar and 900 kg/m³, with a percentage of recovery of 60.39 ± 0.72%. The model of Martinez et al (2003) was the best to describe the kinetic behavior due to the lower mean absolute deviation. The fatty acid profile showed a predominance of unsaturated fatty acids. The oleic acid (ω-9) was the bioactive compound found in greater concentration in all extraction conditions. The oil oxidative stability showed a period of 5.65 hour induction. Infrared spectroscopy showed that the bacaba oil was found preserved for applications after extraction. The results of XRD and PAC showed that it's possible to produce Fe₃O₄ MNP, presenting desirable magnetic properties for various applications.

Keywords: Bacaba, Supercritical CO₂, Fatty acids, Magnetic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bacaba.....	20
Figura 2: Triacilglicerol misto (1-estearoil, 2-linoleoil, 3-palmitoil glicerol).....	22
Figura 3: Estrutura do ácido oleico (ω -9).....	23
Figura 4: Diagrama de fases para um componente puro.....	24
Figura 5: Polpa de bacaba liofilizada.....	32
Figura 6: Unidade de extração supercrítica (Applied Separations).....	33
Figura 7: Fluxograma de extração do óleo de bacaba.....	34
Figura 8: Interior do forno, coluna e dutos capilares da unidade de extração supercrítica.....	36
Figura 9: Óleo de bacaba.....	43
Figura 10: Isotermas de rendimento global do óleo de bacaba.....	44
Figura 11: Curva de extração do óleo de bacaba com CO ₂ supercrítico a 60°C, 420 bar e 900 kg/ m ³	45
Figura 12: Espectroscopia de Infravermelho com Transformação de Fourier.....	50
Figura 13: Intensidade de raios X difratada versus 2 θ de NPM de Fe ₃ O ₄ recobertas com óleo de bacaba.....	52
Figura 14: Nanopartículas magnéticas recobertas com óleo de bacaba.....	53
Figura 15: Campo magnético hiperfino das NPM de Fe ₃ O ₄ revestidas com óleo de bacaba. A linha sólida representa o ajuste teórico utilizando a função de Brillouin para S=2.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ésteres de ácidos graxos na polpa de <i>Oenocarpus bacaba</i> obtida em diferentes regiões do estado do Amazonas. Concentração em (g ácido graxo /100g óleo).....	21
Tabela 2: Composição de antioxidantes na polpa de bacaba.....	21
Tabela 3: Propriedades críticas de componentes puros.....	25
Tabela 4: Rendimento global do óleo de bacaba extraído com CO ₂ supercrítico.....	43
Tabela 5: Parâmetros dos modelos matemáticos.....	45
Tabela 6: Composição de ácidos graxos do óleo de bacaba.....	47
Tabela 7: Comparação de proporção lipídica entre oleaginosas amazônicas.....	48
Tabela 8: Índices de qualidade funcional do óleo de bacaba.....	49
Tabela 9: Dados cinéticos da curva de extração do óleo de bacaba obtidos na condição de 60°C, 420 bar e 900 kg/ m ³	66
Tabela 10: Dados experimentais da curva de extração do óleo de bacaba para a condição 60°C, 420 bar e 900 kg/ m ³ e valores preditos pelos modelos matemáticos....	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AARD: Average Absolute Relative Deviation;

AOCS: American OilChemist'sSociety;

b : Parâmetro ajustável ao modelo de Esquível et al. (1999);

Bhf: Campo Magnético Hiperfino;

b_i : Parâmetro ajustável no modelo de Martinez et al. (T^{-1});

Dc: Densidade crítica (g/ cm^3);

e : Razão entre a massa de óleo extraída em função do tempo e massa inicial de óleo no soluto do modelo de Esquivel et al (1993);

e_{lim} :Parâmetro ajustável do modelo de Esquivel et al (1993);

ε :Porosidade do leito do modelo de Tan e Liou (1989);

F_0 : Massa de alimentação do leito do modelo de Martinez et al (2003) (M);

H :Altura do leito (L);

HH: Razão hipocolesterolêmicos e hipercolesterolêmicos;

IA: Índice de Aterogenicidade;

IT: Índice de Trombogenicidade;

k_d : Constante de dessorção (T^{-1});

m : Massa de extrato (M);

NPM: Nanopartículas Magnéticas

Q_{CO_2} : Vazão mássica do fluido supercrítico (MT^{-1});

Pc: Pressão crítica (bar);

ρ_a : Densidade aparente (ML^{-3});

ρ_r : Densidade real (ML^{-3});

ρ_s : Densidade do sólido (ML^{-3});

ρ : Densidade do fluido supercrítico (ML^{-3});

t : Tempo de extração (T);

t_{mi} :Parâmetro ajustável do modelo de Martinez et al (2003);

Tc: Temperatura crítica ($^{\circ}C$);

Tc': Temperatura de Curie (K);

u : Velocidade do fluido supercrítico (LT^{-1});

X_o : Rendimento global.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	BACABA (<i>Oenocarpus bacaba</i>)	20
3.2.	ÓLEOS VEGETAIS.....	22
3.2.1.	Definição.....	22
3.2.2.	Ácidos graxos.....	22
3.3.	EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	23
3.3.1.	Procedimentos.....	23
3.3.2.	Fluido supercrítico.....	24
3.3.3.	Parâmetros de processo.....	25
3.3.3.1.	Pressão.....	25
3.3.3.2.	Temperatura.....	26
3.3.3.3.	Densidade.....	26
3.3.3.4.	Solubilidade.....	26
3.4.	MODELOS MATEMÁTICOS.....	27
3.4.1.	Modelo de Tan e Liou (1989)	27
3.4.2.	Modelo de Esquivel et al (1999)	28
3.4.3.	Modelo de Martinez et al (2003)	29
3.5.	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPM)	30
3.5.1.	Síntese de NPM via Decomposição Térmica.....	30

3.5.2. Aplicações das NPM no campo biomédico.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. MATÉRIA-PRIMA.....	32
4.1.1. Aquisição e preparo.....	32
4.1.2. Caracterização físico-química.....	32
4.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	33
4.2.1. Unidade de extração.....	33
4.2.2. Seleção dos parâmetros.....	34
4.2.3. Procedimentos para a construção das isotermas de rendimento global.....	34
4.2.4. Cinética de extração.....	36
4.2.5. Determinação do rendimento global.....	36
4.3. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	37
4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA.....	37
4.5. QUALIDADE FUNCIONAL DO ÓLEO.....	38
4.6. ESTABILIDADE OXIDATIVA E ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO.....	39
4.7. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO PELO MÉTODO ABTS.....	39
4.8. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe ₃ O ₄ REVESTIDAS COM ÓLEO DE BACABA.....	40
4.8.1. Síntese.....	40
4.8.2. Caracterização.....	40
4.8.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	40
4.8.2.2. Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP)..	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA POLPA DE BACABA.....	42

5.2.	ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL.....	42
5.3.	DADOS CINÉTICOS E MODELAGEM.....	44
5.4.	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	46
5.5.	ESTABILIDADE OXIDATIVA E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE BACABA.....	50
5.6.	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE BACABA.....	51
5.7.	ESTRUTURA CRISTALINA DAS NPM.....	52
5.8.	CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO DAS NPM.....	53
6	CONCLUSÕES.....	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
8	LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA.....	57
8.1.	ARTIGO SUBMETIDO PARA REVISTA CIENTÍFICA.....	57
8.2.	TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.....	57
8.3.	RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.....	57
8.4.	RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58
	APÊNDICES.....	66

1. INTRODUÇÃO

A extração de compostos bioativos de matrizes vegetais amazônicas vem ganhando destaque nos últimos anos, em virtude do interesse por indústrias de processamento de alimentos, de dermocosméticos e de medicamentos, que visam agregar valor aos produtos elaborados. Ácidos graxos constituintes da pupunha (*Guilielma speciosa*), do açaí (*Euterpe oleracea*) e carotenóides do dendê (*Elaeis guineensis*) são alguns exemplos. Considerando a diversidade de espécies amazônicas, a bacaba (*Oenocarpus bacaba*) é considerada como potencial fonte de compostos bioativos, sobretudo em virtude da presença de antioxidantes na polpa e de ácidos graxos mono e poliinsaturados no óleo, os quais o consumo, agrega benefícios a saúde humana como a prevenção de doenças crônico-degenerativas (ARAÚJO et al., 2000; BATISTA et al., 2016; FRANÇA e MEIRELES, 2000; FINCO et al., 2012; MEYER, 2013).

A bacabeira é uma palmeira característica do bioma amazônico brasileiro, com frutos comestíveis oleaginosos, de coloração roxa, que ao serem processados, formam um produto amplamente consumido na região norte do Brasil, denominado de “vinho”, nome este dado a emulsão obtida por despulpamento, semelhante ao realizado para a produção do suco de açaí. O suco de bacaba é considerado saboroso e um dos mais preferidos pela população amazônica. Toda a produção de bacaba é comercializada. Em Belém, na entressafra do açaí, a bacaba apresenta o maior potencial de comercialização, em um sistema de revezamento. Embora com potencial de consumo elevado, poucos são os estudos envolvendo a bacaba (SHANLEY et al., 2005).

A importância dos óleos vegetais para os diversos fins gera a necessidade de técnicas de extração com grandes rendimentos. Métodos convencionais de extração de óleos vegetais por uso de prensagem à frio ou com hexano líquido, ainda que resultem em percentuais de recuperação elevados, são caracterizados como processos que reduzem a qualidade dos extratos lipídicos. A rancidez hidrolítica dos triacilgliceróis (TAG) pode ser acelerada pelo sistema de prensagem, em virtude da ruptura da estrutura celular dos alimentos, fornecendo condições para a atividade das lipases. Já o uso de um hidrocarboneto líquido, implica na exposição das matrizes alimentícias à um solvente

nocivo para a saúde humana (BELAYNEH et al., 2015; FENNEMA, PARKIN e DAMODARAN, 2008).

O uso de tecnologia limpa para a obtenção de compostos bioativos vem atraindo à atenção de pesquisadores, sobretudo em razão de questões de saúde pública e legislações ambientais, cada vez mais rigorosas. A tecnologia de extração com fluido supercrítico ou *Supercritical Fluid Extraction* (SFE) é caracterizada como uma técnica verde quando comparada à métodos que utilizam solventes orgânicos com elevado grau de toxicidade, os quais conferem resíduos aos produtos, reduzindo a qualidade dos mesmos e exigindo processos de separação subsequentes. Os benefícios da utilização de fluidos supercríticos incluem a viabilidade de extração de compostos termosensíveis e fotossensíveis de matrizes vegetais, uma vez que o processo pode ocorrer à baixa temperatura e isento de luz. O processo de extração supercrítica é importante na indústria de alimentos e farmacêutica, favorecendo a recuperação de compostos de interesse, mantendo a originalidade de suas composições (CARVALHO JR et al., 2005; COSTA et al., 2012).

O dióxido de carbono (CO₂) quando em condição superior a de seu ponto crítico (temperatura de 31°C e pressão de 74 bar), torna-se um fluido denso, com propriedades que se assemelham a de um gás e a de um líquido simultaneamente, aumentando seu poder de solubilidade, alterando suas propriedades reológicas e físico-químicas, diminuindo sua viscosidade e tensão superficial. O CO₂ supercrítico é um fluido inerte, não inflamável e atóxico, além de apresentar-se na forma gasosa quando submetido a depressurização às condições normais de temperatura e pressão, sendo liberado de forma natural dos extratos e/ ou óleos obtidos (ZHAO e TEMELLI, 2015).

Extratos vegetais, obtidos por extração supercrítica, podem ser usados como aromas e corantes de alimentos, fragrâncias de cosméticos e como fitofármacos. Outras aplicações dos extratos incluem o uso de ácidos graxos no preparo de nanopartículas magnéticas (NPM). As NPM podem ser aplicadas no campo da biomedicina no que diz respeito ao reparo de tecidos, entrega controlada de medicamentos e hipertermia magnética, considerada uma ferramenta no tratamento clínico do câncer pelo Instituto Nacional de Saúde dos Estados Unidos. Os ácidos graxos atuam como barreira mecânica das NPM por mecanismo de estabilização estérica, impossibilitando a aglomeração de estruturas, como por exemplo, de óxido de ferro, o que favorece a dispersão em meios com polaridade determinada. O ácido graxo (em geral o ácido

oleico) por meio dos grupos carboxilados, se coordena até a região superficial do óxido de ferro, fazendo com que a cadeia hidrocarbônica permita a estabilização estérica (DE MELO et al 2014; EFFENBERGER, 2012; GUPTA e GUPTA, 2005; XU et al., 2011).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho apresenta como objetivo geral, estudar os parâmetros de processo da extração do óleo de bacaba (*Oenocarpus bacaba*) com CO₂ supercrítico e aplicação dos compostos bioativos extraídos, na síntese de nanopartículas magnéticas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realização da caracterização físico-química da polpa de bacaba liofilizada.
- ✓ Construção das isotermas de rendimento global de óleo de bacaba;
- ✓ Obtenção da curva de extração de óleo na condição de maior rendimento global;
- ✓ Realização da modelagem matemática da curva de extração global;
- ✓ Determinação da composição de ácidos graxos nos óleos de bacaba;
- ✓ Avaliar a funcionalidade do óleo de bacaba;
- ✓ Síntese de nanopartículas magnéticas com recobrimento por óleo de bacaba;
- ✓ Caracterização das nanopartículas magnéticas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. BACABA (*Oenocarpus bacaba*)

A bacaba (*Oenocarpus bacaba*) é uma matriz vegetal amazônica pertencente à família Arecaceae. Do ponto de vista agrônomo, essa matriz é frequentemente encontrada nos Estados do Pará e Amazonas, em áreas de terra firme e em capoeiras. Os estipes dessa espécie são solitários, variando entre 7 a 22 metros de comprimento e entre 12 a 25 cm de diâmetro. As folhas são uniformemente distribuídas, podendo atingir os 8 metros de comprimento. Os frutos da bacabeira são drupas subglobosas de coloração negro-violácea, como mostrada na figura 1. Essa espécie pode crescer sob condições de sombreamento, contudo prefere áreas abertas, resistindo à elevadas temperaturas. (MENDONÇA e DE ARAÚJO, 1999).

No estado do Pará, a bacabeira floresce entre os meses de junho e agosto e seus frutos amadurecem entre dezembro e abril (período de safra), considerado como mais chuvoso na região amazônica. Na mata alta, é possível encontrar de 1 a 20 árvores por hectare. Essa espécie não forma populações homogêneas como o açáí (*Euterpe oleracea*) ou o tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) e normalmente é encontrada espalhada na mata, entretanto na capoeira, podem ser contabilizadas de 20 a 50 palmeiras por hectare. A bacabeira produz de 1 a 3 cachos por ano, onde cada cacho contém cerca de 20 kg de fruto. A produção dos frutos ocorre uma vez ao ano, contudo compensa a produção porque o seu cacho floresce de 5 a 6 vezes mais que o açáí (SHANLEY et al., 2005).



Figura 1: Bacaba

A caracterização físico-química realizada por Canuto et al. (2010) mostra que a bacaba apresenta umidade de 88%, pH igual a 5,3 e conteúdo lipídico do mesocarpo (polpa) de 7,4%. Meyer (2013) analisando o perfil de ácidos graxos da bacaba, observou o predomínio dos ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) como pode ser visualizado na tabela 1. Finco et al. (2012) analisaram a composição de compostos fenólicos totais, flavonóides totais, antocianinas e a atividade antioxidante do mesocarpo da bacaba. Canuto et al. (2010) também analisaram o teor de fenólicos totais. Neves et al. (2015) analisaram fenólicos totais e antocianinas totais em suco de bacaba processado. Os dados referentes às análises de compostos antioxidantes na polpa de bacaba são mostrados na tabela 2.

Tabela 1: Composição de ésteres de ácidos graxos na polpa de *Oenocarpus bacaba* obtida em diferentes regiões do estado do Amazonas. Concentração em (g ácido graxo /100g óleo).

Ácidos Graxos	Região 1	Região 2	Região 3
C16:0	22,53	17,70	10,52
C16:1	0,67	0,50	1,11
C18:0	4,72	3,87	1,94
C18:1	34,41	65,03	70,82
C18:2	34,92	11,97	14,47
C18:3	0,91	0,52	0,75
C20:0	-	0,51	-
C20:1	-	0,21	0,38

Fonte: Meyer (2013).

Tabela 2: Composição de antioxidantes na polpa de bacaba.

Análises	Canuto et al. (2010)	Finco et al. (2012)	Neves et al. (2015)
Fenólicos totais (FT)*	0,3	1759	9,69
Flavonóides totais (FAT)*	-	1134	-
Antocianinas totais (AT)*	-	34	40,72

*Concentração de FT em (mg EAG/100g fruto); concentração de FAT em (mg ECT/100g fruto); concentração de AT em (mg cia-3-gli/ 100g fruto).

3.2. ÓLEOS VEGETAIS

3.2.1. Definição

Óleos vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo (BRASIL, 2005). Os lipídios na forma de óleos vegetais são formados principalmente por triacilgliceróis (TAG) conhecidos também como triglicerídeos (figura 2), constituídos por uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (NELSON e COX, 2011).

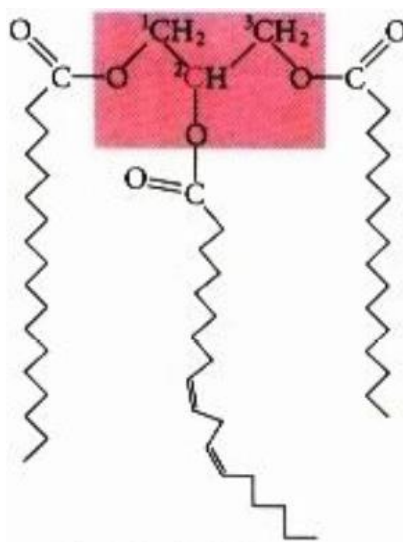


Figura 2: Triacilglicerol Misto (1-estearoil, 2-linoleoil, 3-palmitoil glicerol)

Fonte: Nelson e Cox (2011).

3.2.2. Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, com cadeias hidrocarbonadas (C4 a C36). Alguns ácidos graxos apresentam cadeia totalmente saturada (não contém ligação dupla) e não-ramificada. Em outros casos, apresentam ligações duplas. Uma nomenclatura simplificada para esses compostos especifica o comprimento da cadeia e o número de ligações duplas, separados por dois pontos. Um exemplo é o ácido oleico (figura 3), cuja estrutura é composta por 18 carbonos e 1 ligação dupla, logo sua nomenclatura é C18:1. O comprimento da cadeia e o número de ligações duplas determinam as propriedades dos ácidos graxos, principalmente o ponto de fusão. Em condições de temperatura e pressão ambiente, os ácidos graxos insaturados apresentam-se na forma líquida (óleos), enquanto que os saturados são encontrados na forma de

gordura sólida. Essa diferença no estado físico ocorre em virtude do empacotamento das moléculas constituintes da fração lipídica (FENNEMA, PARKIN e DAMODARAN, 2008; NELSON e COX, 2011).

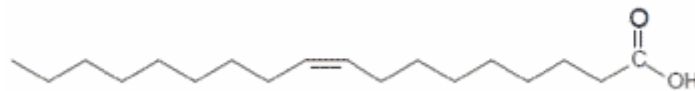


Figura 3: Estrutura do Ácido oleico (ω -9)

O adição de ácidos graxos insaturados essenciais na alimentação (ômega 6 e 3 respectivamente ácidos linoleico e linolênico), é de grande importância na prevenção de doenças cardiovasculares. São denominados essenciais, pois não são sintetizados pelo organismo humano, uma vez que o sistema animal não apresenta a enzima Δ 15-dessaturase, a qual catalisa reações de dessaturação. Os papéis fisiológicos desses compostos bioativos correspondem a regulação: da pressão arterial, da concentração de triglicerídeos séricos no metabolismo, da coagulação sanguínea, da frequência cardíaca, contra inflamações, da sensibilidade a insulina, da remodelação óssea, de componentes estruturais do cérebro e sistema nervoso central. Os benefícios do consumo de ácidos graxos insaturados incluem a redução da probabilidade de desenvolvimento de doenças como a hipertensão, trombose, hipertrigliceridemia, artrite, obesidade, inflamações intestinais e neurodegenerativas, osteoporose, diabetes tipo II, alguns tipos de câncer e infarto (CALDER, 2012).

3.3. EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

3.3.1. Procedimentos

Basicamente, um sistema de extração por fluido supercrítico, é formado por uma bomba de alta pressão; uma célula de extração ou coluna de extração; e um ou mais separadores, também chamados de células de fracionamento. O princípio da extração com fluido supercrítico é relativamente simples. As amostras sólidas, previamente processadas por secagem seguida de cominuição, são pesadas e inseridas em uma célula de extração. A célula é então aquecida e subsequentemente pressurizada até valores pré-determinados, por ação de uma bomba de solvente de alta pressão, que permite com que o fluido percorra o sistema e favoreça o arraste do analito de interesse, constituinte da matriz sólida no interior da célula ou coluna. Por fim, os analitos passam por um duto

restrito, até coleta em um recipiente adequado e o fluido supercrítico expande-se (caso o mesmo seja um gás em temperatura e pressão ambiente) podendo ser reciclado para um novo processo. Além disso, na saída do analito, é possível instalar um sistema de refrigeração, especialmente concebido para interceptar os compostos mais voláteis (HERRERO, CIFUENTES e IBANEZ, 2006; TURNER, KING e MATHIASSEN, 2001).

3.3.2. Fluido supercrítico

Um componente puro é considerado como um fluido supercrítico, quando as suas variáveis de processo, temperatura e pressão apresentam valores mais elevadas do que os encontrados nos pontos críticos de seu diagrama de fases (Figura 4), ou seja, valores acima da temperatura e pressão críticas, respectivamente T_c e P_c . Nessas áreas, as alterações nas propriedades termodinâmicas do fluido podem provocar intensas reações sobre os solutos e os reagentes (BRUNNER et al., 2005).

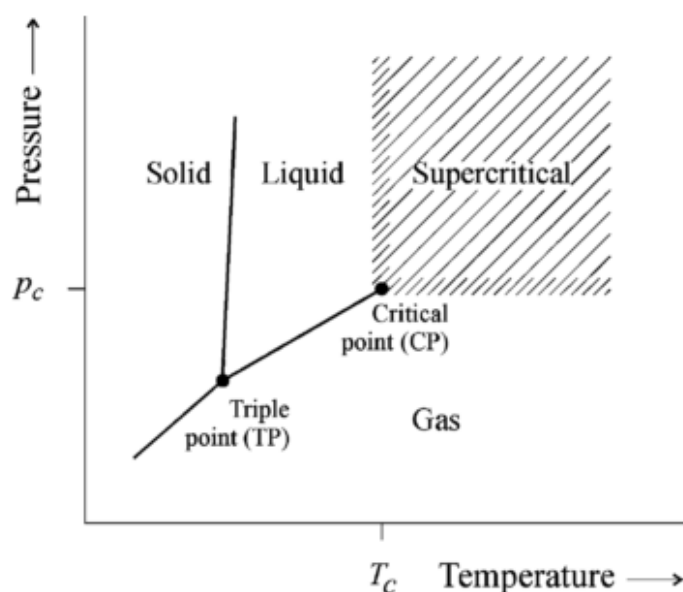


Figura 4: Diagrama de fases para um componente puro.

Fonte: Brunner (1994).

Com o aumento da pressão, a densidade de um fluido supercrítico aproxima-se a de um solvente líquido enquanto que a difusividade e a viscosidade assemelham-se a de um gás, o que favorece os mecanismos de transferência de massa. Logo, um fluido no estado supercrítico pode penetrar facilmente em diferentes matrizes vegetais, aumentando a eficiência da extração e/ou seletividade de um ou mais compostos

bioativos de interesse. Além disso, o poder de solvatação de um fluido supercrítico pode ser alterado por variação da pressão e temperatura, o que permite o uso de determinado fluido em várias aplicações, sem a necessidade de múltiplos solventes orgânicos. Em geral, a escolha dos valores de pressão e temperatura de processo baseia-se na solubilidade do soluto de interesse (ou mistura de soluto) no fluido supercrítico. (BRUNNER, 1987; CARVALHO JR et al., 2005; TURNER, KING e MATHIASSEN, 2001). A tabela 3 mostra alguns componentes puros usados na extração supercrítica e suas respectivas propriedades críticas.

Tabela 3: Propriedades críticas de componentes puros.

Fluido	Tc (°C)*	Pc (bar)*	Dc (g/cm ³)*
CO ₂	31	72	0,47
N ₂ O	36,5	70,6	0,45
Etano	32,3	47,6	0,20
Propano	96,7	42,4	0,22
<i>n</i> -pentano	196,6	32,9	0,23
Amônia	132,5	109,8	0,23
Trifluorometano	26	46,9	0,52
SF ₆	45,5	38	-
Água	374,2	214,8	0,32

Fonte: Turner, King e Mathiasson (2001).

*Tc: Temperatura crítica, Pc: pressão crítica e Dc: densidade crítica.

3.3.3. Parâmetros de processo

3.3.3.1. Pressão

A extração por fluido supercrítico é considerada como uma tecnologia de alta pressão e esta variável apresenta grande importância na análise de processo no que diz respeito a aspectos técnicos e econômicos. A densidade do fluido é a propriedade mais propícia a ser afetada pelas variações de pressão, onde pode ser observado que o poder de solvatação do fluido supercrítico se aproxima ao de solventes líquidos. Ao estudar os efeitos da densidade no comportamento da extração supercrítica, a pressão é uma variável preferencial para ajustes de valores, pois oferece margens de manipulação consideravelmente maiores do que a temperatura. Enquanto que a pressão varia até 10 vezes os valores mínimos usuais investigados em experiências (cerca de 100 bar). A

temperatura é muitas vezes restrita a uma janela de até 3 vezes a partir 40°C (DE MELO et al., 2014).

3.3.3.2. Temperatura

Em um sistema isobárico, quando a temperatura é aumentada, a força do fluido supercrítico depende da pressão. Se esta pressão encontra-se abaixo do “ponto de cruzamento ou inflexão”, o aumento da temperatura leva a uma redução do poder de solvatação do fluido, em virtude da diminuição da densidade. Acima de “ponto de inflexão”, uma elevação na temperatura pode melhorar a eficiência da extração, embora ocorra a redução da densidade do fluido, uma vez que a pressão de vapor do soluto é aumentada. O “ponto de inflexão” depende de interações entre o fluido supercrítico e o soluto (TURNER, KING e MATHIASSEN, 2001).

3.3.3.3. Densidade

A densidade é uma propriedade intensiva em que seu valor representa a quantidade de massa ocupada em um determinado volume de uma substância, caracterizando também a noção dos caminhos livres médios dos átomos ou moléculas desta substância. O poder de solubilidade de um fluido supercrítico é diretamente relacionado com a densidade, que por sua vez é controlada por alterações nos valores de temperatura e, em especial, da pressão. Através do controle da densidade, é possível simular propriedades de vários solventes orgânicos (BOTELHO, 2014; GOODSHIP et al., 2004).

A interdependência entre as variáveis, temperatura, pressão e densidade, sugerem a utilização de equações de estado para a determinação dos valores de densidade do fluido e/ou da mistura soluto/fluido (BRUNNER, 1994). Araújo (1997) relata que a equação de Peng – Robinson (1976) é muito utilizada por apresentar bons resultados para o cálculo de densidade do fluido no estado supercrítico.

3.3.3.4. Solubilidade

A solubilidade consiste na quantidade de uma espécie química, proveniente de uma matriz vegetal, dissolvida no fluido supercrítico que passa por essa matriz vegetal (BOTELHO, 2014). Duas fases de composições diferentes, quando em contato, levam a ocorrência do fenômeno de transferência de massa de componentes de uma fase para outra. Esta é a base física que envolve as operações de transferência de massa. Se estas

fases fiquem em contato em um determinado período, acabam atingindo um estado de equilíbrio. É nesta diferença na composição das fases em equilíbrio (dado de solubilidade) ou uma diferença na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura que se baseiam algumas operações unitárias incluindo os processos de extração com fluido supercrítico (CARVALHO JR, 2004).

3.4. MODELOS MATEMÁTICOS

3.4.1. Modelo de Tan e Liou (1989)

O modelo proposto por Tan e Liou, considera a unidade de extração como um leito cilíndrico onde o sólido (matéria-prima), previamente processado (submetido a secagem e/ou cominuição), é acomodado. O fluido supercrítico em condições de pressão e temperatura fixas escoar axialmente através do leito, retirando do sólido os compostos bioativos de interesse. Na saída do leito tem-se o extrato, formado pelos compostos solvatados no fluido supercrítico. Esse modelo representa a transferência de massa interfacial com um modelo cinético de primeira ordem, apresentado no balanço de massa no leito de extração, que é representado da seguinte forma:

Na fase sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (1)$$

Na fase fluida:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u \rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2)$$

A constante de dessorção (k_d), expressa na equação 1, é o único parâmetro a ser ajustado no modelo de Tan e Liou (1989), cuja adequação aos dados experimentais necessita de condições iniciais e de contorno (equações 3, 4 e 5) para a resolução das equações de balanço de massa que regem esse modelo. A equação 6, resultante da resolução das equações 1 e 2 com as condições 3 e 4, expressa a razão mássica de óleo no solvente na saída do extrator, em função do tempo de processo.

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad (3)$$

$$Y(h, t = 0) = X_o \quad (4)$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (5)$$

$$Y(h = H, t) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} X_o \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad (6)$$

A resolução da integral da equação 7, permite a obtenção da massa de óleo. A massa de óleo na saída da unidade de extração em função do tempo, que prediz o comportamento de extração pelo modelo é expressa na equação 8:

$$m = \int_0^t Y Q_{CO_2} dt \quad (7)$$

$$m = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d B)] [\exp(-k_d t) - 1] \quad (8)$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} X_o \frac{\rho_s}{\rho} \quad (9)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H \rho_s}{Q_{CO_2}} \quad (10)$$

Q_{CO_2} :Vazão mássica do fluido supercrítico (MT^{-1});

H :Altura do leito (L);

ε :Porosidade do leito (adimensional);

ρ_s : Densidade do sólido (ML^{-3});

ρ : Densidade do fluido supercrítico (ML^{-3});

u : Velocidade do fluido supercrítico (LT^{-1});

X_o : Rendimento global (adimensional);

k_d : Constante de dessorção (T^{-1});

m : Massa de extrato (M);

t : Tempo de extração (T).

3.4.2. Modelo de Esquivel (1999)

O modelo de Esquivel é originalmente representado na equação 11, sendo caracterizado como um modelo empírico. O parâmetro ajustável e_{lim} pode ser dependente somente do material a ser extraído, desde que este seja igual ao conteúdo

inicial de óleo do mesmo, e ao se plotar a curva de rendimento em função do tempo, a razão e_{lim} / b representa a inclinação inicial da curva de extração.

$$e = e_{lim} \left(\frac{t}{b+t} \right) \quad (11)$$

Onde:

e : Razão entre a massa de óleo extraída em função do tempo e massa inicial de óleo no soluto (adimensional);

e_{lim} : Parâmetro ajustável do modelo que representa o valor de e em um tempo infinito de extração;

b : Parâmetro ajustável que não apresenta significado físico.

3.4.3. Modelo de Martínez et al (2003)

O modelo proposto por Martínez et al. (2003) é baseado em um sistema de extração multicomponente, com o intuito de se aproximar dos resultados obtidos experimentalmente. O modelo considera a variação da concentração de compostos no extrato durante a extração, considerando que em períodos distintos do processo de extração, alguns constituintes são esgotados, enquanto que outros começam a ser extraídos. A curva de extração proposta pelo modelo de Martínez et al (2003) é mostrada na equação 12.

$$m = \frac{X_0 F_0}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (12)$$

Onde:

X_0 : Rendimento global;

F_0 : Massa de alimentação do leite (M);

b_i Parâmetro ajustável do modelo;

t_{mi} : Parâmetro ajustável do modelo;

m : Massa de extrato obtida (M).

3.5. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPM)

As nanopartículas magnéticas (NPM) vêm atraindo o interesse de pesquisadores de diversos segmentos, em virtude de propriedades e aplicações, principalmente relacionadas ao campo da biomedicina. Funcionalidades biológicas, médicas e tecnológicas, tais como o armazenamento de dados, carregamento de medicamentos, reparo de tecidos e desintoxicação de fluidos biológicos são alguns exemplos dos benefícios das nanopartículas. O objetivo dos estudiosos inclui o melhoramento das NPM acerca do controle morfológico, de tamanho, cristalinidade e dispersão em substratos. Em linhas gerais, existem dois grupos de classificação de métodos de síntese de nanopartículas magnéticas: os métodos físicos também chamados de “*top-down*” e químicos ou “*bottom-up*”. Entre as mais variadas técnicas de síntese de NPM, a decomposição térmica é a mais eficaz por permitir a obtenção de NPM com cristalinidade desejável e estreita distribuição de tamanho (JOHANNSEN et al., 2005; KUMAR, 2000; OLIVEIRA et al., 2011; SUN et al., 2000; SUN et al., 2004).

3.5.1. Síntese de NPM via Decomposição Térmica

Considerando aplicações biológicas, as nanopartículas magnéticas que compreendem um núcleo de óxido de ferro (magnetita Fe_3O_4) são as mais estudadas, em virtude do seu perfil de baixa toxicidade. Estas NPM são revestidas com material que apresentam boa biocompatibilidade a exemplo de constituintes alimentícios como polissacarídeos, lipídeos e proteínas, fornecendo funcionalidade química. Várias técnicas para a síntese de NPM têm sido desenvolvidas para o melhoramento do controle de tamanho e forma das partículas (COLE et al., 2011).

A síntese de NPM por decomposição térmica de precursores metálicos apropriados em fase líquida tem recebido atenção como uma via de síntese de confiança no preparo de NPM de tamanho e forma controlados. Este método potencialmente oferece controle de parâmetros morfológicos que não são facilmente alcançados por outros métodos. A técnica da decomposição térmica consiste na redução de metais salinos e/ou no consumo de um precursor metálico com uso de um solvente de elevado ponto de ebulição e adição de determinados compostos lipídicos. Pesquisadores acreditam que o ácido oleico (ácido graxo monoinsaturado), composto bioativo, e a oleilamina, interagem formando um dímero ou que o ácido graxo coordene o ferro III produzindo oleato de ferro III, o qual pode ser previamente preparado e usado como

precursor metálico para a preparação de nanopartículas de magnetita (OLIVEIRA et al., 2014).

3.5.2. Aplicações das NPM no campo biomédico

Alexiou et al. (2011) investigaram os efeitos de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 sobre o tratamento de carcinomas de células escamosas em coelhos. No estudo, as nanopartículas serviram como transportadores de Mitoxantrona até as células tumorais, sendo as NPM, atraídas a região afetada por meio de indução magnética externa. A dosagem da droga presente na NPM foi de 20% do valor para tratamentos convencionais. A comprovação da presença de NPM de Fe_3O_4 ocorreu por meio de investigações histológicas do tecido tumoral. Através da análise histológica, ficou comprovada que as NPM de Fe_3O_4 podem penetrar na parede vascular e concentrar-se dentro do tumor enriquecendo em até 50 vezes o poder do agente terapêutico sobre as células a serem aniquiladas (tumorais).

Johannsen et al. (2005) apresentaram uma técnica de hipertermia intersticial para o tratamento clínico do câncer de próstata utilizando nanopartículas magnéticas. A concentração de ferritas em solução aquosa foi de 120 mg/ ml, com as NPM medindo 15 nm de diâmetro médio. Os procedimentos ocorreram em seres humanos, com aplicação de campo magnético. O estudo publicado seguiu de acordo com os padrões de segurança e praticabilidade médica estabelecidos pelos órgãos competentes de saúde da Alemanha. Os resultados mostraram que as NPM são viáveis para o tratamento precedido de irradiação da próstata, devido boa estabilidade na deposição das NPM durante semanas, não havendo necessidade de aplicações repetitivas de fluidos magnéticos aos pacientes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATÉRIA-PRIMA

4.1.1. Aquisição e preparo

Os frutos da bacabeira foram adquiridos no município de Abaetetuba, Estado do Pará, Brasil. Os frutos foram processados com água potável em despulpadora mecânica, para obtenção da polpa de bacaba. Este material foi congelado em temperatura de -18°C e posteriormente secado por liofilização durante 72 h, em liofilizador (JJ Científica, modelo LJI015, Brasil). A polpa (figura 5) foi armazenada em embalagem plástica e mantida sob refrigeração em temperatura de 5°C , para posteriores análises e extração do óleo.



Figura 5: Polpa de bacaba liofilizada.

4.1.2. Caracterização físico-química

Para a polpa de bacaba foram realizadas as análises de umidade, atividade de água, lipídios totais, densidade real, densidade aparente e porosidade. A umidade da matéria-prima foi medida com uso de determinador de umidade infravermelho (Shimadzu, modelo SHI-MOC-120H, EUA). A atividade de água foi determinada em termohigrômetro digital (AquaLab Series 3TE da DECAGON). A análise de lipídios totais foi realizada seguindo a metodologia oficial (AOAC, 1997). A densidade real (ρ_r) da polpa foi determinada por picnometria de gás Hélio (Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, EUA). A densidade aparente (ρ_a) foi determinada a partir da razão entre a massa de amostra e o volume de amostra na célula de extração. A porosidade (ϵ) do leite (polpa) foi determinada a partir da relação matemática entre as densidades real e

aparente como mostrada na equação 13. As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata para obtenção da média e desvio padrão.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (13)$$

Onde:

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (14)$$

4.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

4.2.1. Unidade de extração

A extração do óleo de bacaba foi realizada na unidade de extração mostrada na figura 6 (*Spe-ed*TMSFE, modelo 7071 da Applied Separations, Allentown, PA, EUA), com compressor (Schulz modelo CSA 7,8 acoplado, com volume interno de 19,7 L da Schulz S/A, Joinville, SC, Brasil), cilindro contendo CO₂ com 99.9% de pureza da White Martins (Belém, PA, Brasil), recirculador (Polyscience F08400796 Nilles, Illinois, EUA) e medidor de vazão na saída do sistema (Alicat Scientific M 5SLPM Tucson, AZ, EUA). Os ensaios experimentais foram realizados no laboratório de extração, localizado no Laboratório de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos da UFPA.



Figura 6: Unidade de extração supercrítica (Applied Separations)

4.2.2. Seleção dos parâmetros

Dois níveis de temperatura (40 e 60°C) e três níveis de densidades do solvente (700, 800 e 900 kg/m³) foram fixados. Os valores de pressão, para cada condição de extração, foram calculados no software TermoDi, desenvolvido pelo laboratório de separações físicas (LASEFI) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A altura do leito de polpa foi de 0,1005 m e a vazão mássica do CO₂ foi de 8,85x10⁻⁵ kg/s.

4.2.3. Procedimentos para a construção das isotermas de rendimento global

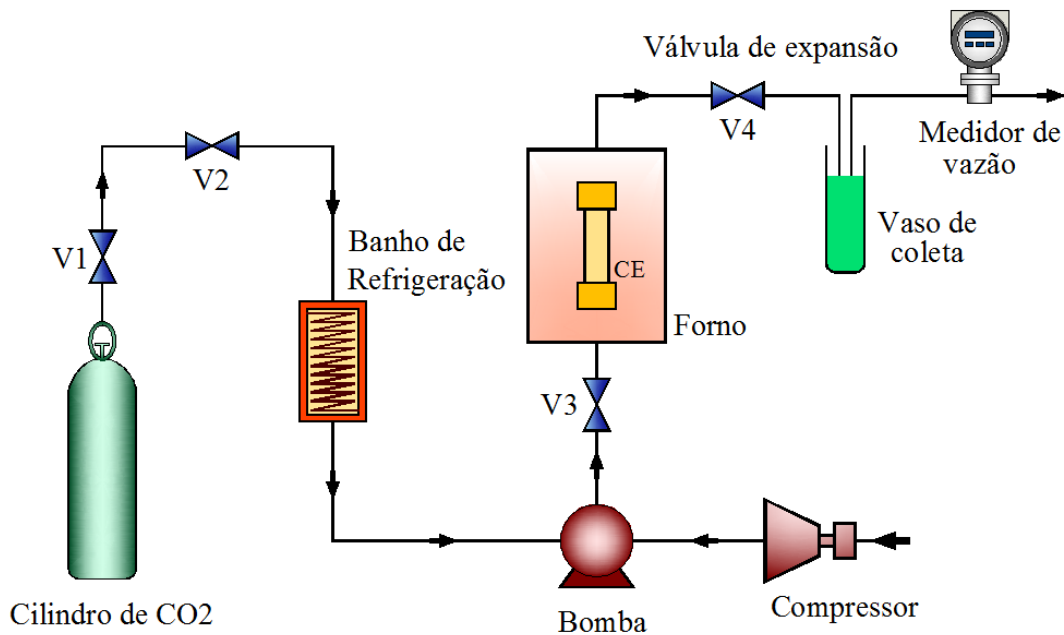


Figura 7: Fluxograma de extração do óleo de bacaba.

A extração do óleo de bacaba foi realizada de acordo com a sequência ilustrada na figura 7:

I – O empacotamento da célula de extração (CE), de medidas 0,0297 m de diâmetro interno e 0,1254m de comprimento, foi realizado com 20 g de polpa. Com o intuito de evitar a migração de particulados de matéria-prima para os dutos capilares, foram inseridas pequenas porções de algodão nas extremidades internas da célula. Esferas de vidro também foram inseridas durante o empacotamento, o que permitiu o completo preenchimento do volume da célula;

II - A partir do momento em que o sistema de extração foi conectado a rede elétrica, as válvulas *inlet* (V3), *outlet* (V4) e *vent* foram fechadas, e as válvulas micrométricas parcialmente fechadas. Em seguida, realizou-se o acoplamento da célula

de extração. Posteriormente, foi realizada a abertura da válvula inlet e verificaram-se possíveis vazamentos de CO₂ nos pontos de conexão entre a célula e os dutos do equipamento e então, com a temperatura do banho de refrigeração sinalizando no valor desejado, iniciou-se a compressão do sistema pela rotação manual da válvula de pressão do ar até alcance do valor de operação pré-estabelecido, valor este observado em monitor. Enquanto isso, a temperatura da válvula micrométrica foi programada em 90 °C uma vez que no valor de 85 °C, ainda ocorre obstrução no duto de saída da corrente material por congelamento previsto pelo efeito de Joule-Thomson;

III – De forma subsequente, iniciou-se a extração (figura 8) por meio da cronometragem do tempo, dividido em duas etapas: a) período estático de 30 minutos em que a válvula *outlet* permaneceu fechada; b) com o vaso de coleta devidamente acoplado no duto de saída de óleo e a uma saída específica interligada ao medidor de vazão de CO₂, iniciou-se o período dinâmico com a abertura da válvula *outlet*. O período dinâmico ocorreu em 3 h. Importante ressaltar que o vaso de coleta foi inserido em um banho de gelo para captura de substâncias voláteis, assim como foi mantido sob proteção da luz devido possíveis substâncias fotossensíveis;

IV – Finalizando a extração, o processo seguiu com a despressurização, em que a válvula de fornecimento de CO₂ (V2) foi fechada de forma manual e a válvula de pressão do ar foi girada gradativamente no sentido anti-horário até o limite. Em paralelo, as válvulas *outlet* e micrométrica foram controladas manualmente para manter a vazão do CO₂ em 3 l/min até que o valor de 0 fosse observado no visor do monitor do sistema de pressão;

V – Com o sistema completamente despressurizado, o vaso de coleta foi retirado do sistema para a medição da massa de óleo e conseqüentemente determinação do rendimento global. Em seguida, o óleo foi armazenado em frasco âmbar sob temperatura de refrigeração de 5°C;

VI – A célula foi desacoplada da unidade de extração e após aberta, realizou-se a retirada da torta de bacaba (resíduo da extração), bem como do algodão e das esferas de vidro. A limpeza do equipamento ocorreu com a utilização dos materiais adequados como álcool etílico P.A. 99,5%, a seringa que acompanha o Spe-ed™ SFE e CO₂ gasoso para limpeza dos capilares na linha de extração, assim como detergente neutro e

escova para limpeza da célula de extração, observando os cuidados de preservação do equipamento.

Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata.



Figura 8: Interior do forno, coluna e dutos capilares da unidade de extração supercrítica.

4.2.4. Cinética de extração

A curva de extração global foi obtida para a condição de temperatura e densidade do CO₂ que apresentou maior rendimento global. Os dados cinéticos foram plotados a partir da coleta de amostras de óleo em seis intervalos de 10 min, dois intervalos de 20 min e quatro intervalos de 30 min. A cinética foi realizada em duplicata.

4.2.5. Determinação do rendimento global

Os rendimentos globais foram calculados a partir da razão matemática entre a massa de óleo extraída e a massa de amostra (polpa) em base seca, como pode ser visualizada na equação 15. Cada condição de extração foi realizada em duplicata.

$$R_{0_{B.S.}}(\%) = \frac{m_o}{m_a \left(\frac{100 - U_a}{100} \right)} 100 \quad (15)$$

$R_{0_{B.S.}}$: Rendimento global percentual de óleo em base seca.

m_o : Massa de óleo extraído (g).

m_a : Massa de amostra em (g).

U_a : Umidade da amostra (%).

4.3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos de Tan e Liou (1989), Esquivel,(1999) e Martinez(2003) foram utilizados para o ajuste da curva de extração de óleo. Os parâmetros ajustados foram: coeficiente de dessorção (kd) para o modelo de Tan e Liou; os parâmetros empíricos (b) e (elim), do modelo de Esquivel e os parâmetros (bi) e (tmi), do modelo de Martinez. Os ajustes foram realizados no Software Origin 8.0.

O desvio relativo médio absoluto ou *Average absolut relative deviation* (AARD), foi empregado para avaliar os ajustes dos modelos com os dados obtidos experimentalmente. O cálculo para o desvio é mostrado na equação 16:

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{exp} - y_{cal}|}{y_{exp}} 100\% \quad (16)$$

$AARD$: Desvio relativo médio absoluto;

N : Número de pontos experimentais;

y_{exp} : Rendimento obtido experimentalmente;

y_{cal} : Rendimento calculado através do modelo matemático.

4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA

O perfil de ésteres de ácidos graxos foi determinado em cromatógrafo de fase gasosa (modelo Varian CP 3380) equipado com coluna capilar CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm (Varian Inc., EUA) e detector de ionização de chama. A metodologia sugerida por Rodrigues, Durnet e Silva (2010), considera a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos. O gás Hélio foi usado como fase móvel a uma vazão de 0,9 ml/ min.

Uma alíquota de 1ml foi injetada, com injetor em temperatura de 250°C. A temperatura da coluna foi programada para 80°C e posteriormente elevada a 205°C com taxa de aquecimento em 4°C/ min. Os picos foram identificados a partir do tempo de retenção, com base na amostra padrão de ácidos graxos (Nu-check-prep Inc, EUA). Os cálculos para a quantificação das áreas dos picos foram realizados com auxílio de software Varian Star 3.4.1 e os resultados expressos em percentuais.

O padrão de escolha da melhor condição de obtenção do óleo foi dado pelo seu rendimento global, baseado nos parâmetros determinados para cada extração. A partir desta definição as análises de qualidade nutricional e funcional, comportamento termogravimétrico-diferencial e perfil espectroscópico deste foram realizados apenas na melhor condição de extração.

4.5. QUALIDADE FUNCIONAL DO ÓLEO

A funcionalidade das frações lipídicas do óleo de bacaba ocorreu através das proporções de ácidos graxos determinados em seus respectivos perfis lipídicos, avaliados por três índices de composição – Índice de Aterogenicidade (I.A), equação 17, índice de Trombogenicidade (I.T), equação 18 definidos segundo Ulbricht, Southgate (1991) e a razão hipocolesterolêmicos e hipercolesterolêmicos (H.H), equação 19, definidos por Santos e Silva et al., (2002):

$$I.A = \frac{(C12:0)+4(C14:0)+(C16:0)}{(\sum AGMI)+(\sum \omega-6)+(\sum \omega-3)} \quad (17)$$

$$I.T = \frac{(C14:0)+(C16:0)+(C18:0)}{0,5(\sum AGMI)+0,5(\sum \omega-6)+3(\sum \omega-3)+\left(\frac{\sum \omega-3}{\sum \omega-6}\right)} \quad (18)$$

$$HH = \frac{(C18:1\omega-9)+(C18:2\omega-6)+(C20:4\omega-6)+(C18:3\omega-3)+(C20:5\omega-3)+(C22:5\omega-3)+C22:6\omega-3}{(C14:0)+(C16:0)} \quad (19)$$

Onde: C12:0 (Ácido Láurico); C14:0 (Ácido Mirístico); C16:0 (Ácido Palmítico); C18:0 (Ácido Esteárico); C18:1 ω -9 (Ácido Oleico); C18:2 ω -6 (Ácido Linoleico); C18:3 ω -3 (Ácido Linolênico); C20:4 ω -6 (Ácido Araquidônico); C20:5 ω -3 EPA (Ácido eicosapentaenóico); 22:5 DHA (Ácido Docosapentaenóico); C22:6 DHA (Ácido Docosahexaenóico).

4.6. ESTABILIDADE OXIDATIVA E ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO

O Índice de estabilidade oxidativa (IEO) do óleo foi obtido por meio do método Rancimat (modelo 743 Metron, Herisan, Suíça) nos seguintes parâmetros: temperatura de 110 °C e fluxo de ar em 10L/h⁻¹, com amostra de 5g (AOCS, Cd 12b-92, 1996). O período de indução (PI) foi determinado pela mensuração da condutividade.

Os espectros de absorção da amostra foram obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier em espectrômetro (Shimadzu Corporation IR Prestige 21 Cat. Nº 206-73600-36 Kyoto-Japão) com registros na faixa de frequência espectral de absorção de 4000 a 400 cm⁻¹. A incorporação da amostra foram realizadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) com Scan 100 e resolução 4 cm⁻¹. Todas as bandas foram analisadas pelo programa software origin 8.0.

4.7. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO PELO MÉTODO ABTS

A atividade antioxidante do óleo de bacaba foi determinada pelo método ABTS, conforme descrito por Rufino et al. (2007) com modificações de Pellegrini et al. (2003). O radical 2,2'- azino-bis (3-etilbenzotiazolino ácido-6-sulfônico) ou (ABTS•+) foi gerado por meio da reação de solução aquosa de ABTS (7mM) e persulfato de potássio (2,45mM). A mistura permaneceu sob proteção de luz, a 25°C, por 16 horas, e só depois foi diluída com álcool etílico P.A. até absorbância de $0,700 \pm 0,05$ a 734nm, com uso de um espectrofotômetro UV-VIS. Quatro pontos foram plotados para obtenção da curva de calibração do Trolox, sendo os volumes do radical ABTS de 0,5; 2,5; 5; 7,5 e 10 mL, diluídos para 10 mL de álcool etílico e comparados com o branco. Ainda utilizando esses volumes, preparou-se o extrato para reagirem com ABTS, sendo que os balões foram aferidos com água destilada. O decaimento do valor da absorbância a 734nm foi medido após seis minutos. Finalizando a análise, plotou-se os dados em um gráfico de dispersão absorbância *versus* concentração em µM de Trolox, para obtenção do resultado da atividade antioxidante em µmol Trolox/ g óleo.

4.8. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe₃O₄ REVESTIDAS COM ÓLEO DE BACABA

4.8.1. Síntese

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica sugerido por Oliveira et al. (2011), utilizando o óleo de bacaba obtido no ensaio experimental da condição de extração com maior rendimento global na temperatura de 40°C. No presente estudo o ácido oleico foi substituído pelo óleo de bacaba. A mistura permaneceu sob agitação em um balão de três bocas de 100 mL, sob atmosfera de nitrogênio e em refluxo por 2 horas, com a utilização de uma manta aquecedora e um condensador de bolas arrefecido por água a 18°C. Após resfriamento em temperatura ambiente as partículas foram purificadas por centrifugação em etanol com rotação de 7000 rpm, sendo obtidas em pó após secagem com auxílio de bomba a vácuo. Os procedimentos experimentais de síntese e de análises das NPM ocorreram no Laboratório de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN), São Paulo.

4.8.2. Caracterização

4.8.2.1. Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade estrutural das nanopartículas magnéticas recobertas com óleo de bacaba foi analisada através do gráfico da intensidade de raios X difratada em função do ângulo de espalhamento (2θ), obtido após a medida da amostra em pó, utilizando um difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator, radiação Cu K α ($\lambda_{\alpha 1} = 0,154060$ nm e $\lambda_{\alpha 2} = 0,154443$ nm) e com tensão e corrente de operação de 40kV e 40mA, respectivamente. Para a coleta dos dados foi utilizado um tamanho do passo de 0,05°.

4.8.2.2. Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP)

O campo magnético hiperfino (B_{hf}) das NPM recobertas com óleo de bacaba foi medido e analisado através da técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (PAC), no laboratório de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP). A técnica é baseada na observação de interações hiperfinas magnéticas e elétricas entre os momentos nucleares do núcleo de prova e campos magnéticos ou elétricos extra nucleares que estiverem ao redor desse núcleo de prova. Para perturbações de natureza estática, existe uma frequência de precessão ω , que para

as interações magnéticas, é regida pela frequência de Larmor. Estas interações levam a um desdobramento dos níveis de energia do núcleo em seus sub-níveis. Mais informações sobre a correlação angular gama-gama perturbada pode ser acessada na publicação de Corrêa (2014). Para a realização das medidas experimentais com núcleo de prova de ^{111}In - ^{111}Cd , foi utilizado um espectrômetro PAC de 4 detectores posicionados com geometria planar para produzir simultaneamente 12 espectros de coincidência, sendo 8 espectros com os detectores a 90° e 4 espectros com os detectores a 180° . Para introduzir o núcleo de prova na amostra, foi adicionado $20\ \mu\text{L}$ de uma solução $1 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$ de InCl_2 na solução de síntese, empregando a metodologia descrita no item 4.6.1 assim como realizado por Effenberger (2012). As medidas foram realizadas em função da temperatura e sob vácuo. Mais detalhes sobre a técnica PAC podem ser encontrados na literatura (INGLOT et al 1999; MATOS et al 2015).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA POLPA DE BACABA

A umidade média da amostra foi de $4,20 \pm 0,1\%$ (base seca). A atividade de água foi de $0,4911 \pm 0,01$. O teor de lipídios totais foi igual a $61,24\% \pm 0,27$. A densidade real da polpa foi de $1130 \pm 0,01 \text{ kg/m}^3$. A densidade aparente foi de $291 \pm 0,01 \text{ kg/m}^3$. A porosidade do leito foi de $0,7416 \pm 0,01$.

5.2. ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL

As condições operacionais de extração e os rendimentos globais de óleo (em base seca) são mostrados na tabela 4. O maior rendimento foi obtido na condição experimental de 60°C , 420 bar, $60,39 \pm 0,72\%$, enquanto que o menor rendimento foi observado na condição de 40°C , 120 bar, $4,32 \pm 0,25\%$. Os resultados para o sistema óleo de bacaba+ CO_2 supercrítico mostraram a relação de proporcionalidade direta entre o rendimento global e a pressão e a densidade do CO_2 . Observa-se que a densidade do solvente afetou diretamente o rendimento mássico durante o processo de extração Figura 1. A elevação da pressão do sistema de extração com CO_2 supercrítico diminui as distancias entre as moléculas, proporcionando maior poder de solvatação e interações físico-químicas, o que pode ter como consequência um maior rendimento mássico no final do processo de extração (CARVALHO JR, 2005). Maiores rendimentos globais de óleo de bacaba (figura 9) foram observados nas condições de maiores pressões e densidades do CO_2 , não havendo pontos de inflexão entre as isotermas. Entretanto, a pressão de vapor do soluto não predominou no sistema CO_2 + óleo de bacaba, visto a diferença de rendimentos obtidos entre as temperaturas de 40 e 60°C quando valores de densidade do CO_2 supercrítico foram fixados.



Figura 9: Óleo de bacaba.

Tabela 4: Rendimento global do óleo de bacaba extraído com CO₂ supercrítico.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (kg/m ³)	Rendimento Global (%)
40	120	700	4,32 ± 0,25
	170	800	11,76 ± 0,22
	290	900	34,81 ± 0,77
60	190	700	7,39 ± 0,36
	270	800	24,61 ± 0,75
	420	900	60,39 ± 0,72

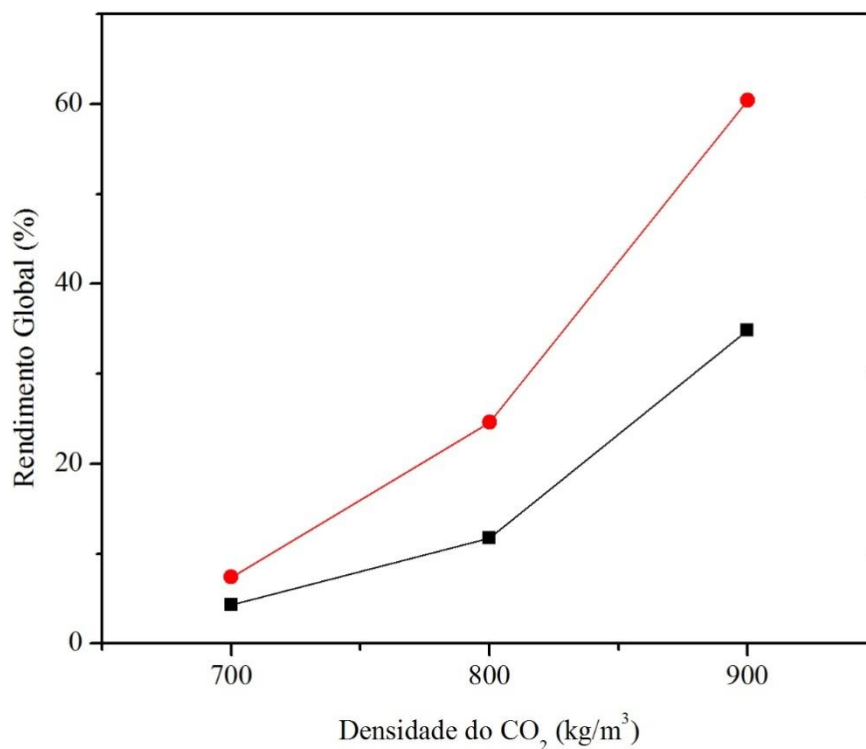


Figura 10: Isotermas de rendimento global do óleo de bacaba

Onde: — Isoterma de 40°C; — Isoterma de 60°C.

5.3. DADOS CINÉTICOS E MODELAGEM

Os dados cinéticos obtidos no sistema CO₂+óleo de bacaba na condição de 60°C, 420 bar e 900 kg/m³ são mostrados na figura 11. A OEC mostra que a exaustão do processo ocorreu em aproximadamente 190 minutos, considerando a estabilidade do rendimento de óleo coletado. Nesse período é possível observar que a extração de óleo atingiu o rendimento de $63,25 \pm 1,53\%$.

O modelo de Martinez et al. (2003) foi o que apresentou melhor ajuste com desvio relativo absoluto médio (AARD) baixo (tabela 5). Os modelos de Tan e Liou (1989) e de Esquivel et al. (1999) não apresentaram bons ajustes, com valor de AARD elevados. Os parâmetros dos modelos calculados, e os valores de AARD são mostrados na tabela 1. O modelo de Martinez et al. (2003) apresentou melhor ajuste provavelmente pelo fato de negligenciar o parâmetro de solubilidade (dependente da temperatura) logo a transferência de massa do interior do soluto dos poros do material ao exterior é dada somente por parâmetros ajustáveis. O modelo de Martinez et al. (2003) considera o

sistema como multicomponente, aproximando-se dos resultados experimentais. A medida em que o processo decorre, compostos são esgotados enquanto outros começam a ser extraídos. Embora escolhido por considerar o leito de extração cilíndrico, com escoamento do fluido de forma axial, modelo de dessorção de Tan e Liou (1989) apresentou ajuste insatisfatório em comparação ao modelo de Martinez et al. (2003) provavelmente por apresentar somente um parâmetro ajustável. O modelo de Esquivel et al. (1999) mostrou o maior valor de AARD, não sendo aplicável a extração do sistema CO₂+óleo de bacaba, visto que o parâmetro ajustável elim pode ser dependente do material analisado.

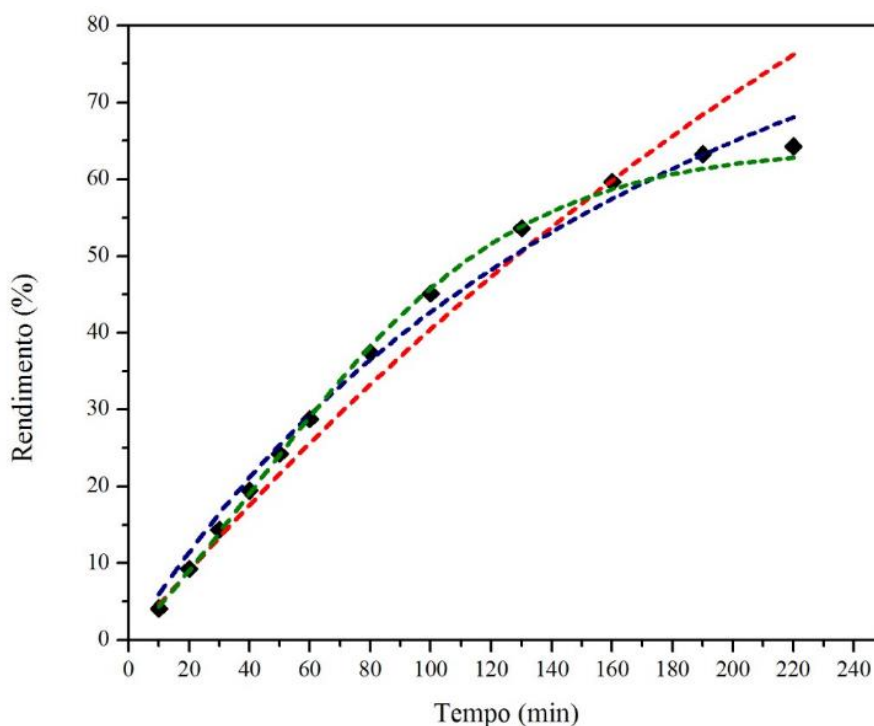


Figura 11: Curva de extração do óleo de bacaba com CO₂ supercrítico a 60°C, 420 bar e 900 kg/ m³.

◆Experimental; --- Modelo de Tan e Liou (1989); --- Modelo de Esquivel et al (1999) e --- Modelo de Martinez et al (2003).

Tabela 5: Parâmetros dos modelos matemáticos.

Modelo	Parâmetros	AARD (%)
Tan e Liou (1989)	kd = 0,00281	8,07
Esquivel et al. (1999)	elim =134,68; b= 215,16	10,13
Martinez et al. (2003)	bi= 0,02269; tmi= 40,5106	2,13

5.4. PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

As concentrações de ésteres de ácidos graxos dos óleos de bacaba obtidos com CO₂ supercrítico nas seis condições de extração podem ser observadas na tabela 6.

O perfil de ácidos graxos mostra uma variação média de 0,01% de ácido caprílico até 61,16% de ácido oleico. A predominância de ácidos graxos insaturados é notadamente uma característica desse óleo com média em torno de 73% independente dos parâmetros aplicados nas condições de extração. O ácido oleico mostra-se com concentrações predominantes em termos percentuais sobre todos os demais ácidos graxos, variando de 57,90 até 61,16%, valores estes correspondentes as condições de (40°C, 170 bar e 800 kg/m³) e (40°C, 290 bar e 900 kg/m³). Avaliando sob o aspecto quantitativo e qualitativo entre os ácidos graxos insaturados, o ácido oleico predominou em todas as condições. Da classe dos ácidos graxos saturados, o ácido palmítico foi o que apresentou maiores concentrações, com variação percentual de 22,05 a 23,30 correspondentes as condições (60°C, 420 bar e 900 kg/m³) e (60°C, 190 bar e 700 kg/m³) respectivamente. Em ordem decrescente, o ácido esteárico foi encontrado em todas as seis condições com maior concentração na condição (40°C, 290 bar e 900 kg/m³) e menor para a condição (60°C, 190 bar e 700 kg/m³). De uma forma geral o percentual médio dos ácidos graxos saturados presentes no perfil cromatográfico situa-se na faixa de 27%.

Considerando as condições de extração para a temperatura de 60°C, as concentrações de ácido oleico, ácido linolênico e ácido palmítico dos óleos de bacaba, apresentam semelhança com as concentrações encontradas por Batista et al. (2016) que analisou óleo de açaí extraído nas mesmas condições utilizadas neste estudo. Os valores encontrados no presente estudo também são semelhantes aos encontrados por Meyer (2013) que analisou óleo de bacaba extraído com solvente orgânico.

Tabela 6: Composição de ácidos graxos do óleo de bacaba.

Ácidos Graxos	Concentração de ácidos graxos (g ácido graxo/100g óleo) ou %					
	40°C			60°C		
	120 bar 700 kg/m ³	170 bar 800 kg/m ³	290 bar 900 kg/m ³	190 bar 700 kg/m ³	270 bar 800 kg/m ³	420 bar 900 kg/m ³
C8:0	0,01	0,03	0,06	0,03	0,08	0,01
C10:0	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
C12:0	0,12	0,29	0,15	0,05	0,32	0,21
C13:0	0,18	0,10	0,06	0,21	0,05	0,03
C14:0	0,89	0,41	0,40	1,20	0,35	0,22
C15:0	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	0,07
C16:0	22,71	23,15	22,12	23,30	22,47	22,05
C16:1 (ω-7)	0,45	0,61	0,43	0,58	0,46	0,02
C17:0	0,08	0,05	0,09	0,10	0,06	0,09
C18:0	3,02	2,48	3,39	2,43	2,71	2,68
C18:1 (Cis ω-9)	59,96	57,90	61,16	57,93	60,13	60,52
C18:2 (Cis ω-6)	11,85	14,04	11,48	13,33	12,66	13,37
C18:3 (ω-3)	0,08	0,06	0,11	0,06	0,06	0,06
C20:0	0,54	0,76	0,48	0,70	0,56	0,64
AGS	27,66	27,39	26,82	28,10	26,69	26,03
AGI	72,34	72,61	73,18	71,90	73,31	73,97
AGMI	60,41	58,51	61,59	58,52	60,59	60,54
AGPI	11,93	14,10	11,58	13,38	12,72	13,43

Onde: C8:0 (Ácido Caprílico); C10:0 (Ácido Cáprico); C12:0 (Ácido Láurico); C13:0 (Ácido Tridecanóico); C14:0 (Ácido Mirístico); C15:0 (Ácido Pentadecílico); C16:0 (Ácido Palmítico); C16:1 (Ácido Palmitoleico); C17:0 (Ácido Margárico); C18:0 (Ácido Esteárico); C18:1 (Ácido Oleico); C18:2 (Ácido Linoleico); C18:3 (Ácido Linolênico); C20:0 (Ácido Araquídico); C22:0 (Ácido Beênico); AGS (Ácidos Graxos Saturados); AGI (Ácidos Graxos Insaturados); AGMI (Ácidos Graxos Monoinsaturados); AGPI (Ácidos Graxos Poli-insaturados).

Analisando os aspectos relacionados às variações dos parâmetros de extração é possível comparar os resultados com a pesquisa de Santos et al. (2012) quando em sua pesquisa variaram as condições de temperatura, pressão e densidade do CO₂ obtendo rendimentos proporcionalmente maiores com o aumento progressivo destes parâmetros.

A importância dos aspectos avaliados via cromatografia gasosa e a análise de seu perfil resultante mostra a relevância nutricional e funcional do consumo desta oleaginosa amazônica e as possibilidades de aplicações nos diversos segmentos industriais, sendo norteadas dentre outros aspectos pela presença no seu perfil de ácidos graxos de considerável relação entre seus constituintes insaturados e saturados comparados com outras oleaginosas amazônicas conforme mostra a tabela 7.

Tabela 7: Comparação de proporção lipídica entre oleaginosas amazônicas.

Óleos vegetais	AGI / AGS	(Cis ω -6 / Cis ω -9)
Castanha-do-Brasil ^a	2,89	1,03
Bacuri ^b	2,23	0,22
Tucumã ^c	2,34	0,02
Buriti ^d	4,25	0,07
Bacaba ^e	2,84	0,22

Fonte: Adaptado pelo autor. (a) Santos et al. (2012); (b) Hiane et al. (2003); (c) Ferreira et al. (2008); (d) Silva et al. (2009); (e) Óleo de bacaba do presente estudo.

A observação da razão resultante entre o percentual de ácidos graxos insaturados e os saturados do óleo de bacaba mostra-se quase três vezes maior em proporção de insaturações que a proporção de ácidos saturados. Seu resultado é equiparado ao óleo de castanha-do-brasil e inferior ao óleo de buriti, potencias oleaginosas já amplamente pesquisadas e de alto valor agregado no segmento industrial farmacêutico e de dermocosméticos, no qual o óleo de bacaba pode se tornar uma nova fonte de aplicações (GONÇALVEZ, LAJOLO e GENOVESE, 2010; SANTOS et al., 2013).

No que tange a sua proporção entre os ácidos graxos linoleico e oleico constata-se resultados superiores a maioria dos óleos utilizados como referência, com média inferior ao óleo de castanha-do-brasil. Os dados resultantes nas relações entre ácidos graxos insaturados e saturados, bem como na relação ácido graxo linoleico e oleico nesta pesquisa foram semelhantes aos encontrados em estudos das diferentes oleaginosas amazônicas referendadas na tabela 8. Conforme comparação dos resultados de seus respectivos perfis de ácidos graxos (SANTOS et al., 2012; HIANE et al., 2003; FERREIRA et al., 2008; SILVA et al., 2009).

A relevância da presença desses compostos e suas relações proporcionais reforçam as potencialidades de aplicações desse óleo. Os ácidos graxos insaturados oleico e linoleico fazem parte dos componentes moduladores do sistema imune e das respostas orgânicas aos processos inflamatórios. Enquanto que a razão ω -6 e ω -3 influencia no metabolismo dos eicosanoides, na expressão genética e na comunicação intercelular. Estas duas classes são metabolicamente diferentes e possuem funções fisiológicas opostas, deste modo o equilíbrio nutricional é importante para se conseguir a homeostase e desenvolvimento normal do organismo. Uma dieta com equilíbrio entre ω -6 e ω -3, é essencial para metabolismo adequada das funções do organismo humano,

auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares e crônicas degenerativas (SANTOS et al., 2013).

A prevalência dos ácidos graxos essenciais além das propriedades nutricionais abrange funções na prevenção de agravos patológicos, o que as caracteriza como alimentos com apelos funcionais, a partir de índices que remontam a suas funções orgânicas, como expressos na Tabela 8.

A relação percentual de poli-insaturados/saturados é considerada um fator de grande relevância dos óleos vegetais, expressando a funcionalidade lipídica do material e a potencialidade deste óleo, quando observado sob a ótica nutricional e funcional nas diferentes fases da vida seguindo desde a fase intrauterina relacionada ao desenvolvimento das células nervosas, neurônios e células gliais, seguindo-se na vida extra-uterina futura, repercutindo seus efeitos em diversos processos fisiológicos na prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares, arteriosclerose, trombose, hipertrigliceridemia, hipertensão, diabetes, artrite, outros problemas inflamatórios e câncer.

Tabela 8: Índices de qualidade funcional do óleo de bacaba.

60°C, 420 bar e 900 kg/ m ³	P/S	IA	IT	HH
Óleo de bacaba	0,43	0,31	0,67	3,32

P/S: Polinsaturado/saturado; HH: Σ Hipocolesterolemico/ Σ hipercolesterolemico; IA: índice de Aterogenicidade; IT= índice de Trombogenicidade.

Os resultados das relações expressas pelos índices de IA e IT em reduzidos valores na composição de alimentos e na proporção das dietas como um todo são um dos mais desejados fatores, ainda que não existam valores de referência. Uma vez que revelam uma melhor composição nutricional e funcional destas como adjuvantes na prevenção dos riscos de agravos cardiovasculares. Porém, em contrapartida, os resultados da razão hipocolesterolêmico/hipercolesterolêmico (HH) devem ser avaliados inversamente aos índices IA e IT, pois seus altos valores estão diretamente ligados ao benefício oferecido ao metabolismo do colesterol, na formação de lipoproteínas de alta densidade (HDL). Assim, quanto maior o valor de HH, mais adequado o óleo será ao consumo humano. Alimentos que possuem HH acima de 2, correspondem a um grupo de são produtos que caracterizam-se por conter elevada concentração de ácidos graxos insaturados, benéficos a saúde humana (ASSUNÇÃO, 2007; BARROS, 2011).

O perfil de ácidos graxos e suas respectivas correlações exercem considerável influência nas funções orgânicas humanas, ligadas a constituição e a manutenção das membranas celulares, composição do sistema imunológico humano, ao sistema pró e anti-inflamatório dentre outras funções antioxidantes e de proteção oxidativa (GAWLIK-DZIKI, 2012; CÂNDIDO, SILVA e AGOSTINI-COSTA, 2015).

5.5. ESTABILIDADE OXIDATIVA E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE BACABA

Com base em sua constituição de ácidos graxos e as funções antioxidantes relacionadas a este, a estabilidade oxidativa do óleo de bacaba mostrou um período de indução de 5,65 horas. O tempo de resistência oxidativa está diretamente relacionada ao seu alto grau de compostos insaturados, promovendo uma menor estabilidade do material frente a simulação de condições reais de trabalho como atmosfera de ar e temperatura elevadas.

Os dados apresentados pelos perfis de ácidos graxos e a estabilidade oxidativa do óleo podem ser acompanhadas e ratificadas pela presença ou ausência de bandas espectrais e suas respectivas intensidades na espectroscopia em infravermelho com transformação de Fourier como mostrado na Figura 12.

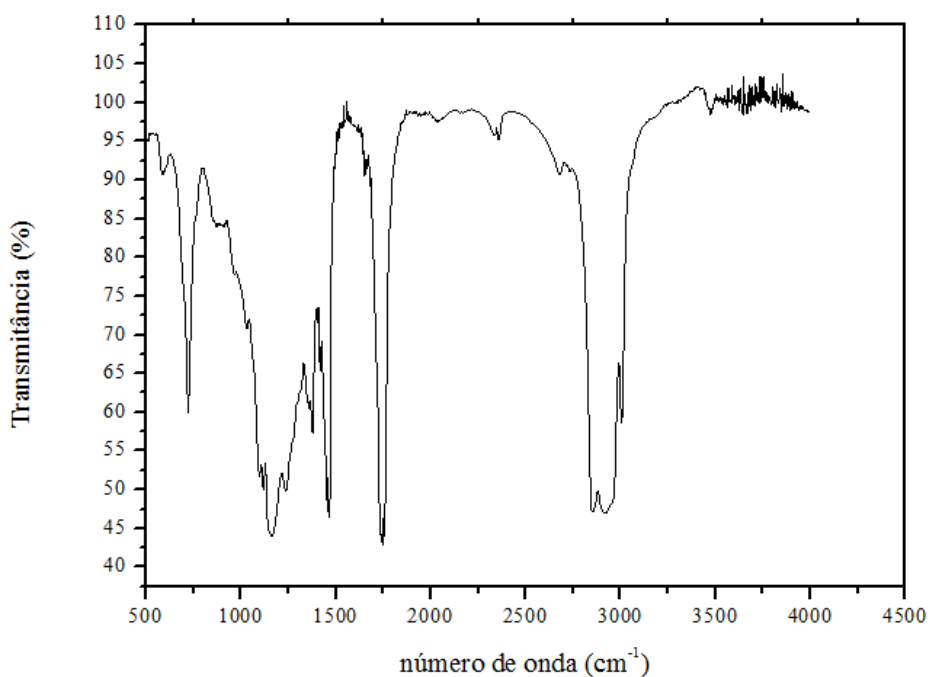


Figura 12: Espectroscopia de Infravermelho com Transformação de Fourier

A caracterização das bandas espectrais apresentadas pelo óleo de bacaba mostra a prevalência de espectros vibracionais abaixo de 3000 cm^{-1} até 2750 cm^{-1} característicos de bandas largas dos grupos metilas (-CH₃); metilênicos (-CH₂) em etílicos (-CH), semelhantes às bandas espectrais dos óleos de buriti e castanha-do-brasil, porém se comparadas ao óleo de linhaça suas bandas possuem resultados inferiores, uma vez que este apresenta espectros em faixas acima de 3000 cm^{-1} . Este comportamento pode estar relacionado a possíveis processos oxidativos nesse óleo, o que não se observa no óleo de bacaba (SILVERSTAIN e WEBSTER, 2000; ALBUQUERQUE et al 2003; BLAYO, GANDINI e NEST, 2001; SANTOS et al 2012).

Um espectro na faixa de 1750 cm^{-1} de grande intensidade é observado, sendo características do grupo carbonila (C=O), ésteres metílicos, cetonas, aldeídos freqüentes em ácidos graxos de cadeia longa como os encontrados no perfil de ácidos graxos deste óleo. Bandas espectrais menores na faixa de 1500 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} são observadas com forte intensidade, sendo característica dos grupos funcionais que contenham anéis aromáticos (C=C), álcoois, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos (C-O). Os menores valores de espectros observados estão na faixa de 750 cm^{-1} podem estar ligadas à sequência de cadeias alifáticas de ácidos graxos (SILVERSTAIN e WEBSTER, 2000; ALBUQUERQUE et al 2003; BLAYO, GANDINI e NEST, 2001). A intensidade das bandas espectrais nessas regiões deve ser observada, pois podem estar relacionadas a processos oxidativos, causando mudanças de conotação evidentes na matriz com a degradação de cadeias carbônicas e produção de compostos como aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos, peróxidos e hidroperóxidos que aumentam progressivamente o grau de deterioração do material.

5.6. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE BACABA

O valor da capacidade antioxidante do óleo de bacaba extraído na condição de 60°C , 420 bar e 900 kg/m^3 por meio do método de sequestro do radical ABTS foi de $20,69\text{ }\mu\text{mol TE} / 100\text{g óleo}$, resultado inferior ao encontrado por Finco et al (2012). No estudo de Finco et al. (2014) os resultados mostraram $3294,55\text{ }\mu\text{mol TE} / 100\text{g}$ de polpa de *Oenocarpus bacaba*. A alta capacidade antioxidante encontrada na literatura deve-se as presenças de cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo na polpa. Logo, acredita-se que esses compostos tenham sido retidos na torta residual da extração com CO₂ supercrítico do presente estudo, visto que o fluido, característico de baixa

polaridade, não é capaz de arrastar tais compostos nas condições operacionais estabelecidas, havendo a necessidade do uso de um co-solvente polar para a extração de polifenóis.

5.7. ESTRUTURA CRISTALINA DAS NPM

O gráfico da intensidade de raios X difratada em função de 2θ de nanopartículas de oxido de ferro recobertas com triacilgliceróis (ácidos graxos) de óleo de bacaba (*Oenocarpus bacaba*), é ilustrado na figura 13. A difração de raios X verificou-se, qualitativamente, que a posição de cada pico, ou seja, os planos cristalinos designados a cada pico correspondem à estrutura cristalina de nanopartículas de Fe_3O_4 , de acordo com os resultados encontrados na literatura (OLIVEIRA et al., 2011; SHEN et al., 2012; MATOS et al., 2015). Logo, é possível considerar que a síntese de NPM recoberta com óleo de bacaba via Decomposição Térmica, foi bem sucedida. O produto da síntese pode ser visualizado na figura 14.

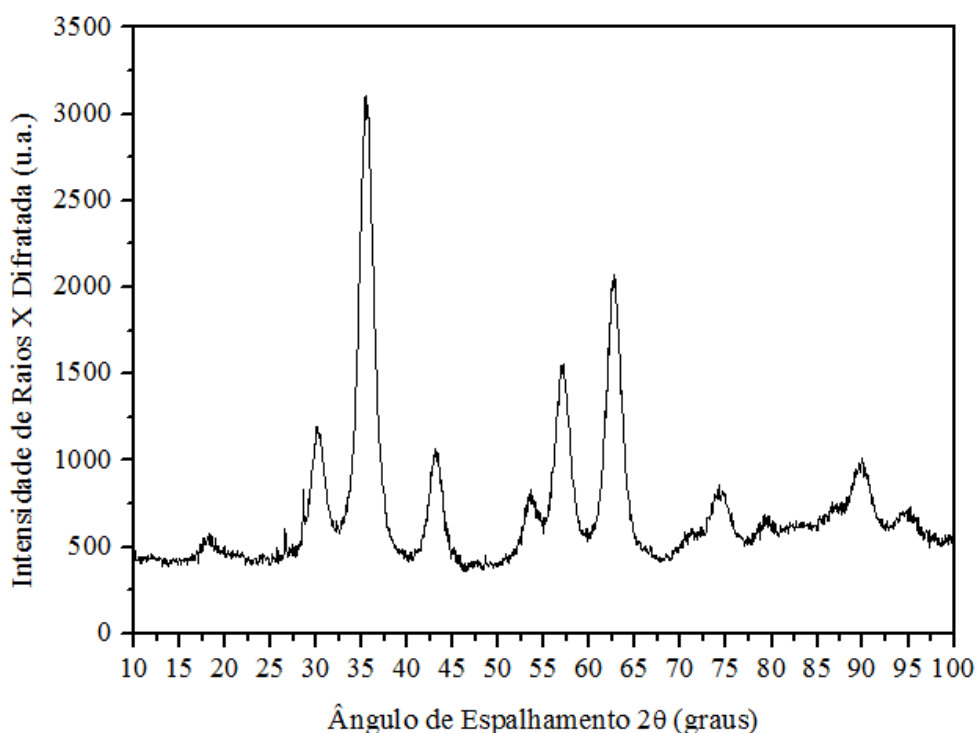


Figura 13: Intensidade de Raios X difratada versus 2θ de NPM de Fe_3O_4 recobertas com óleo de bacaba.



Figura 14: Nanopartículas magnéticas recobertas com óleo de bacaba.

5.8. CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO DAS NPM

O comportamento do campo magnético hiperfino (Bhf) das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 recobertas com óleo de bacaba, em função da temperatura, pode ser visualizado na figura 15. Pode-se observar a redução dos valores de Bhf com o aumento progressivo da temperatura. A partir dos dados experimentais obtidos por espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada foi possível analisar a temperatura de Curie (T_c'), sendo esta igual a 855 K. Com o ajuste da curva Bhf *versus* temperatura, através da função de Brillouin, foi possível estimar o valor de T_c' . Mais detalhes sobre essa função podem ser encontrados nas publicações de Guimarães (1998) e Corrêa (2014).

A temperatura de Curie T_c' consiste no ponto onde o momento magnético intrínseco de determinado material altera sua direção fazendo com que o material não apresente magnetização espontânea. Materiais ferromagnéticos apresentam um magnetismo permanente abaixo de determinada temperatura T_c' . Esse comportamento é possível, somente se existir algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena de maneira direcional, resultando em um momento magnético total não nulo. Elementos como ferro, cobalto, níquel e ligas constituídas por esses elementos, demonstram esta propriedade em virtude de um efeito quântico denominado acoplamento de troca (*Exchange coupling*). A partir desse efeito, os spins de um átomo interagem com os do átomo vizinho resultando no alinhamento dos momentos dipolo magnético dos átomos. Este alinhamento é o que garante aos materiais ferromagnéticos

seu magnetismo permanente. Se a temperatura de um material ferromagnético é aumentada acima da T_c , o acoplamento de troca deixa de ser eficaz fazendo com que o material se torne paramagnético. Desta forma, os dipolos mantêm a tendência do alinhamento com o campo externo, porém de uma maneira muito mais fraca podendo haver o rompimento do alinhamento com o aumento progressivo da temperatura em virtude da agitação molecular (HANNICKEL, 2011).

Materiais ferrimagnéticos como é o caso da Magnetita (Fe_3O_4) apresentam propriedades cujo alinhamento paralelo ocorre de maneira desigual, isto é, com diferentes momentos magnéticos. Os íons Fe^{+3} encontram-se distribuídos em dois sítios da rede cristalina (tetra e octaédricos). Íons Fe^{+2} e 50% de íons Fe^{+3} preenchem a rede octaédrica, enquanto que os demais 50% de íons Fe^{+3} preenchem a rede tetraédrica. Em condições ambientes, os spins desses sítios encontram-se alinhados de forma antiparalela, resultando em uma magnetização diferenciada, levando a uma magnetização não nula. Logo, semelhante ao grupo dos materiais ferromagnéticos, materiais ferrimagnéticos a uma determinada temperatura tornam-se paramagnéticos, o que resulta em momentos magnéticos permanentes nos materiais constituídos de Fe_3O_4 (STOPA, 2007; HANNICKELL, 2011; EFFENBERGER, 2012).

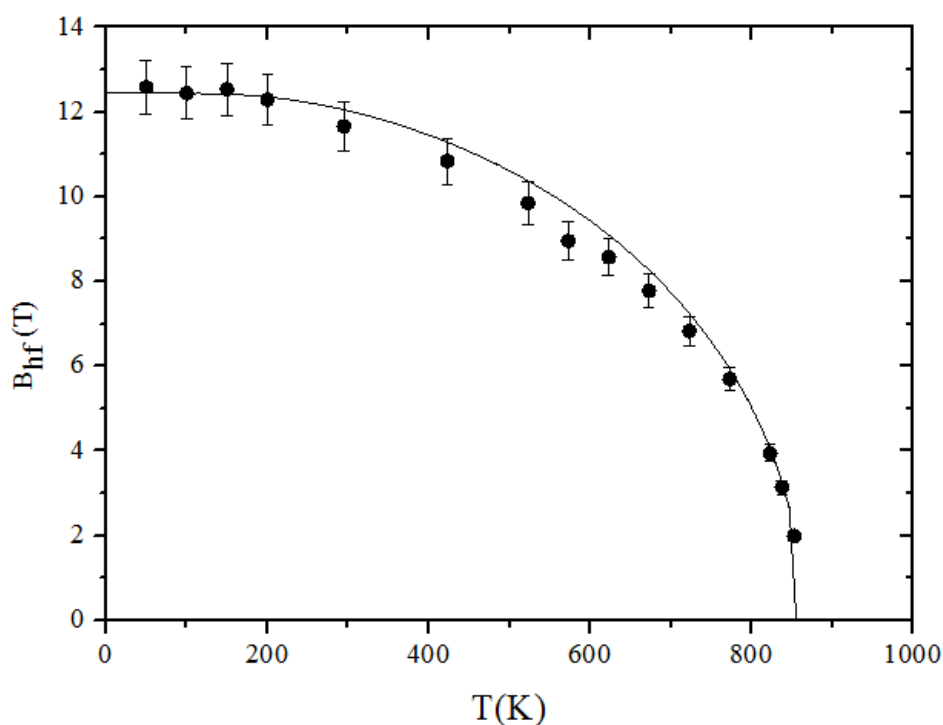


Figura 15: Campo magnético hiperfino das NPM de Fe_3O_4 revestidas com óleo de bacaba. A linha sólida representa o ajuste teórico utilizando a função de Brillouin para $S=2$.

6. CONCLUSÕES

O processo de extração com CO₂ supercrítico apresentou eficácia na produção de óleo de bacaba (*Oenocarpus bacaba*) na condição de temperatura de 60°C, pressão de 420 bar e densidade do fluido em 900 kg/ m³. A partir dos dados cinéticos foi possível observar que a extração exaustiva ocorreu em um período de aproximadamente 3 horas. O modelo de Martinez et al. (2003) foi o que apresentou melhor ajuste para a curva de extração analisada. O perfil de ácidos graxos mostrou predomínio dos ácidos graxos insaturados com percentual total variando entre 71,90 e 73,97. Os ácidos oleico (C18:1) e linoleico (C18:2 Cis ω-6) apresentaram maiores concentrações entre os ácidos graxos insaturados. Por fim, a presença de ácido oleico em grande quantidade no óleo de bacaba, sugere a aplicação deste composto para a produção de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ em virtude da boa compatibilidade observada na síntese desses materiais. Através da difração de raios X e espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada foi possível verificar que as nanopartículas recobertas com óleo de bacaba foram produzidas com êxito, sugerindo-se estudos biológicos futuros das nanopartículas no tratamento clínico de câncer como forma de entrega controlada de drogas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a composição de compostos bioativos das tortas de bacaba residuais obtidas com a retirada do óleo.
- ✓ Realizar a extração de compostos bioativos da torta de bacaba com uso de CO₂ supercrítico e co-solvente.
- ✓ Realizar a microencapsulação do óleo de bacaba.
- ✓ Realizar estudos biológicos com as nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ recobertas com compostos bioativos do óleo de bacaba, a fim de avaliar os efeitos das NPM no tratamento clínico do câncer.
- ✓ Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão para verificar o tamanho e forma das NPM.

8. LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TÉCNICA

8.1. ARTIGO SUBMETIDO PARA REVISTA CIENTÍFICA

CORDEIRO, R.M.; SILVA, A.P.S.; PINTO R.H.H.; RODRIGUES, A.M.C.; SILVA, S.H.M.; SOUZA, W.B.; SILVA, G.A.; ARRUDA, M.S.P.; ARAÚJO, M.E. Supercritical CO₂ extraction of ucuúba (*Virola surinamensis*) see doi: global yield, kinetic data, total fatty acids and antimicrobial activities. **The Journal of Supercritical Fluids**. 2016.

8.2. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SILVA, A. P.; CORREA, B. S.; BATISTA, C. R.; PINTO, R. H. H.; CORDEIRO, R. M.; MATOS, I. T.; EFFENBERGER, F. B.; CARVALHO JUNIOR, R. N.; SAIKI, M.; SENA, C.; CARBONARI, A. W. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ recobertas com óleo de açaí para aplicações biomédicas. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2015, São Paulo. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN, 2015.

8.3. RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

CORDEIRO, R. M.; OLIVEIRA, M. S.; CUNHA, V. M. B. ; PINTO, R. H. H. ; SILVA, N. J. N. ; COSTA, W. A. ; SANTOS, A. P. M. ; BEZZERA, V. M. ; BOTELHO, J. R. S. ; CARVALHO JUNIOR, R. N. . Determinação de carotenoides totais em óleos de muruci (*Byrsonima crassifolia l. rich*) obtidos por diferentes métodos de extração: co2 supercrítico e solvente orgânico líquido. In: XIX Encontro Nacional e V Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos, 2015, Natal. SBBAAL, 2015.

8.4. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

SILVA, N. J. N.; OLIVEIRA, G. R. F.; SANTOS, A. P. M.; PINTO, R. H. H.; BATISTA, C. R. ; CARVALHO JUNIOR, R. N. ; BARBOSA, A. P. P. . Determinação da concentração de compostos fenólicos presentes na polpa de açaí (*Euterpe oleracea*) liofilizada e desengordurada com CO₂ no estado supercrítico. In: XXIV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2014, Aracaju. Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2014.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR, P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorpti on spectra of buriti (*Mauritia flexuosa L*). **Vibrational Spectroscopy**, v. 33, p. 127-131, 2003.

ALEXIOU, C.; TIETZE, R.; SCHREIBER, E.; JURGONS, R.; RICHTER, H.; TRAHMS, L.; RAHN, H.; ODENBACH, S.; LYER, S. Cancer therapy with drug load ed magnetic nanoparticles—magnetic drug targeting. **Journal of Magnetis mand Magnetic Materials**, vol.323,p.1404–1407, 2011.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemists**. Official methods of analysis. Washington, 1997.

AOCS. **American Oil Chemists Society**. Official Method sand Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils. Champaign, il. Official method oil stability index (cd 12b-92), 1996.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; FRANCA, 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**, v.17, n.3, 2000.

ARAÚJO, M. E. Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng – Robinson. Campinas. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, p. 314, 1997.

ASSUNÇÃO, J.M.P. Contribuição para o estudo da composição lipídica e do valor nutricional de leites e produtos lácteos dos açores. Dissertação de mestrado em controlo da qualidade e toxicologia dos alimentos, Universidade de Lisboa, Lisboa, f.113, 2007.

BARROS, P.A.V. Perfil de ácidos graxos, propriedades nutricionais e estabilidade oxidativa de manteigas de leite de vacas alimentadas com cana-de-açúcar suplementada com óleo de girassol. Dissertação de mestrado em Ciência Animal, Universidade Federal de Minas Gerais, p.17-20, 2011.

BATISTA, C.C.R.; OLIVEIRA, M.S.; ARAÚJO, M.E.; RODRIUES, A.M.C.; BOTELHO, J.R.S.; FILHO, A.P.S.S.; MACHADO, N.T.; CARVALHO JUNIOR, R.N. Supercritical CO₂ 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. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.107, p.364–369, 2016.

BLAYO, A.; GANDINI, A.; NEST, J. L. Chemical and rheological characterization of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p. 155-167, 2001.

BRASIL. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

BELAYNEH, H.D.; WEHLING, R.L.; CAHOON, E; CIFTCI, O.N. Extraction of omega-3-rich oil from *Camelina sativa* seed using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, xxx, xxx-xxx, 2015.

BOTELHO J.R.S. Extratos de sementes de gergelim preto (*Sesamum indicum* L) obtidos via CO₂ supercrítico: Isotermas de rendimento global, dados cinéticos e ajustes, ácidos graxos Totais, fitosteróis e efeitos neuroprotetores. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. 2014.

BRUNNER, G. Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Gasextraktion). **Chemie-Ingenieur-Technik**, 59, p. 12–22, 1987.

_____. Gas extraction. Na introduction to fundamental of supercritical fluids and the application to separation processes. Darmstadt; New York: Steinkopff; Springer, 1994.

_____. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, n. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

CALDER, P.C. Mechanisms of Action of (n-3) Fatty Acids. **The Journal of Nutrition**, p.594, 2012.

CÂNDIDO, T.L.N.; SILVA, M.R.; AGOSTINI-COSTA, T.S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, v.177, p. 313–319, 2015.

CANUTO, G.A.B.; XAVIER, A.A.O; NEVES, L.C.; BENASSI, M.T. Caracterização físico-química de polpas de frutos da Amazônia e sua correlação com a atividade

- antirradical livre. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n. 4, p. 1198-1205, 2010.
- CARVALHO JR., R. N. Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, p. 166, 2004.
- CARVALHO JR, R.N.; MOURA, L.S.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. **Journal of Supercritical Fluids**, vol.35, p. 197-204, 2005.
- COLE, A. J.; YANG, C.V.; DAVID, A.E. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 7, p. 323-332, 2011.
- CORRÊA, B.B.S. Investigação das interações hiperfinas nos compostos ternários RMn_2Si_2 e RMn_2Ge_2 (R = La, Nd, Pr) pela espectroscopia de correlação angular γ - γ perturbada, Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, p. 12 -16, 2014.
- COSTA, P.; GROSSO, C; GONÇALVEZ, S.; ANDRADE, P.B.; VALENTÃO, P.; BERNARDO-GIL, M.G.; ROMANO, A. Supercritical fluid extraction and hydrodistillation for there covery of bioactive compounds from *Lavandulaviridis*L'Hér. **Food Chemistry**, v.135, p. 112–121, 2012.
- DE 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 jornal of Supercritical Fluids**, v. 92, p.115 – 176, 2014.
- EFFENBERGER, F.B. Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2012.
- ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical Models for Supercritical Extraction of Olive Husk Oil. **Journalof Supercritical Fluids**. v.16, p. 43-58, 1999.

- FENNEMA, O.R.; PARKIN, K.L.; DAMODARAN, S. **Química de Alimentos de Fennema**. 4^a ed. Artmed, São Paulo, 2008.
- FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição**, v.19, n.4, p.427-433, 2008.
- FINCO, F. D. B. A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R.; TSENG, W.H. Antioxidant Activity and Characterization of Phenolic Compounds from Bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.) Fruit by HPLC- DAD-MSn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.60, p. 7665–7673, 2010.
- FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fiber using supercritical CO₂, **Journal of Supercritical Fluids**, v.18, p. 35-47, 2000.
- GAWLIK-DZIKI, U. Changes in the antioxidant activities of vegetables as a consequence of interactions between active compounds. **Journal of Functional Foods**, v.4, p. 872–882, 2012.
- GONÇALVES, A. N. S. S., LAJOLO, F. M. e GENOVESE, M. I. Chemical composition and antioxidant/antidiabetic potential of Brazilian native fruits and commercial frozen pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 4666–4674, 2010.
- GOODSHIP, V.; OGUR, E. O. Polymer processing with supercritical fluids. **Rapra Review Reports** . Vol. 15, Num 8. 2004.
- GUIMARÃES, A. P. e OLIVEIRA, I. S.; **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. John Wiley & Sons, Inc.; 1998.
- GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18 p. 3995-4021, 2005.
- HANNICKEL, A. Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem. Dissertação de Mestrado. Curso de Ciência dos Materiais. Departamento de Ciência e Tecnologia. Instituto Militar de Engenharia, p. 33, Rio de Janeiro, 2011.

HERRERO M.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by- products, algae and microalgae. **Food Chemistry**, v.98, p.136-148, 2006.

HIANE, P. A.; BOGO, D.; RAMOS, M.I.L.; FILHO, M.N.R. Carotenóides pró-vitamínicos A e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*scheeleaphalerata* mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 206-209, 2003.

JOHANNSEN, M.; GNEVECKOW, U.; ECKELT, L.; FEUSSNER, A.; WALDOFNER, N.; SCHOLZ, R.; DEGER, S.; WUST, P.; LOENING, S.A.; JORDAN, A. Clinical hyperthermia of prostate câncer using magnetic nanoparticles: Presentation of a new interstitial technique. **International Journal of Hyperthermia**, v.21, p.637-647, 2005.

KUMAR, M.N.V.R. Nano and Microparticles as Controlled Drug Delivery Devices. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n.2, p. 234-258, 2000.

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model to Describe Extraction of Ginger Oleo resin with Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v.42, p.1057-1063, 2003.

MATOS, I.T.; SANTOS, B.B.; PASCA, G.A.C.; CARBONARI, A.W. Magnetic behavior of La- doped Fe₃O₄ studied by perturbed angular correlation spectroscopy with 111Cd and 140Ce. **Journal of Applied Physics**, v.117, p. 17d511.1-17d511.4, 2015.

MENDONÇA, M.S.; DE ARAÚJO, M.G.P. A semente de bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart. *Arecacea*): Aspectos morfológicos. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 21, n. 1, p. 122-124, 1999.

MEYER, J.M. Teor e composição de ácidos graxos de óleos de frutos de palmeiras nativas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Botânica, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, p.48, 2013.

NELSON, D. L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2011.

NEVES, L.T.B.C.; CAMPOS, D.C.S.; MENDES, J.K.S.; URNHANI, C.O.; ARAÚJO, K.G.M. Qualidade de frutos processados artesanalmente de açai (*Euterpe oleracea*

mart.) e bacaba (*Oenocarpus bacaba mart.*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 37, n. 3, p. 729-738, Setembro 2015.

OLIVEIRA, F.C.C.; EFFENBERGER, F. B.; SOUSA, M. H.; JARDIM, R. F.; KIYOHARA, P.K.; DUPONT, J. RUBIM, J.C.; ROSSI, L.M. Ionic liquids as recycling solvents for the synthesis of magnetic nanoparticles. PCCP. **Physical chemistry chemical physics**, v.13, p.13558- 13564, 2011.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemical Fundamental**, v.15, p.59-64, 1976.

PELLEGRINI, N.; SERAFINI, M.; COLOMBI, B.; DEL RIO, D.; SALVATORE, S.; BIANCHI, M.; BRIGHENTI, F. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different *in vitro* assays. The **Journal of Nutrition**, v. 133, n. 9, p.2812 - 2819, 2003.

RODRIGUES, A.M.C; DARNET, S.H; SILVA, L.H. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol 21, p.2000-2004, 2010.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; JIMÉNEZ, J. P.; CALIXTO, F. D. S. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS+. Comunicado Técnico 128. **Embrapa**, Fortaleza, 2007.

SANTOS, O.V ; CORRÊA, N.C.F ; SOARES, F.A.S.M ; GIOIELLI, L.A ; COSTA, C.E.F ; LANNES, S.C.S. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut obtained by different. **Food Research International**, v.47, p.253-258, 2012.

SANTOS, O.V.; CORRÊA, N.C.F.; CARVALHO JR, R.N.; COSTA, C.E.F.; FRANÇA, L.F.F.; LANNES, S.C.S. Comparative parameters of the nutritional contribution and functional claims of Brazil nut kernels, oil and defatted cake. **Food Research International**, v.51, n.2, p. 841-847, 2013.

SANTOS-SILVA, J.; BESSA, R. J. B.; SANTOS-SILVA, F. Effect of genotype, feeding system and slaughter weight on the quality of light lambs. II. Fatty acid composition of meat. **Livestock Production Science**, Roma, v. 77, n. 2/3, p. 187-194, 2002.

- SHEN, M.; CAI, H.; WANG, X.; CAO, X.; LI, K.; WANG, S.H.; GUO, R.; ZHENG, L.; ZHANG, G.; SHI, X. Facile one-pot preparation, surface functionalization, and toxicity assay of APTS- coated iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23, p. 105601, 2012.
- SILVA, S.M.; SAMPAIO, K.A.; TAHAM, T.; ROCCO, S.A.; CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Characterization of oil extracted from buriti fruit (*Mauritiaflexuosa*) grown in the Brazilian Amazon region. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 86, n. 7, p. 611-616, 2009.
- SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SHANLEY, P.; MEDINA, G.; CORDEIRO, S.; SILVA, A.V.; GUNN, B.; IMBIRIBA, M.; STRYMPL, F.; SUNGKOWO, D.; VERÍSSIMO, T.C.; GUTEMBERG, I.; VERÍSSIMO J.; PRAJANTHI, W. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**, Belém: CIFOR, Imazon, 183- 186, 2005.
- STOPA, L.C.B., Quitosana Magnética para Remoção de Urânio (VI), Dissertação de Mestrado, IPEN, 2007.
- SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Mono disperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science** , v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- SUN, S. H.; ZENG, H.; ROBINSON, D.B.; RAOUX, S.; RICE, P.M.; WANG, S.X.; LI, G. Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 273-279, 2004.
- TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 6, n.35,p.1029 – 1031, 1989.
- TURNER, C.; KING, J. W.; MATHIASSEN, L. Supercritical fluid extraction and chromatography for fat-soluble vitamin analysis. **Journal of Chromatography**, v. 936, p. 215-237, 2001.
- ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **Lancet**, London, v. 338, n. 8773, p. 985-992, 1991.

XU, J.S.; ZHU, Y.J. Alpha Fe₂O₃ hierarchically hollow microspheres self assembled with nanosheets: surfactante free solvo thermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties. **Crystengcomm**, v. 13, n. 16, p. 5162-5169, 2011.

ZHAO, L.;TEMELLI, F. Preparation of liposomes using supercritical carbon dioxide via depressurization of the supercritical phase. **Journal of Food Engineering**, v.158, p. 104-112,2015.

APÊNDICES

Tabela 9: Dados cinéticos da curva de extração do óleo de bacaba obtidos na condição de 60°C, 420 bar e 900 kg/ m³.

Tempo (min)	Rendimento de óleo % (b.s.)
10	4,12 ± 0,24
20	9,26 ± 0,14
30	14,39 ± 0,13
40	19,44 ± 0,27
50	24,26 ± 0,49
60	28,74 ± 0,66
80	37,39 ± 1,09
100	45,08 ± 2,20
130	53,62 ± 2,92
160	59,65 ± 2,67
190	63,25 ± 1,53
220	64,29 ± 0,66

Tabela 10: Dados experimentais da curva de extração do óleo de bacaba para a condição 60°C, 420 bar e 900 kg/ m³ e valores preditos pelos modelos matemáticos.

Tempo (min)	Experimental	Tan e Liou (1989)	Esquivel et al (1999)	Martinez et al (2003)
10	4,12	4,59	5,98	4,35
20	9,26	9,05	11,45	9,05
30	14,39	13,39	16,48	13,99
40	19,44	17,61	21,11	19,06
50	24,26	21,71	25,40	24,15
60	28,74	25,70	29,37	29,11
80	37,39	33,35	36,50	38,22
100	45,08	40,58	42,73	45,77
130	53,62	50,69	50,73	53,85
160	59,65	59,99	57,44	58,69
190	63,25	68,53	63,16	61,36
220	64,29	76,38	68,09	62,78