

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

**RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE CIRIGUELA: FITOQUÍMICOS BIOATIVOS E
POTENCIAL ANTIOXIDANTE**

Recife

2014

RITA CRISTINA DE OLIVEIRA DA SILVA

**RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE CIRIGUELA: FITOQUÍMICOS BIOATIVOS E
POTENCIAL ANTIOXIDANTE**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Enayde de Almeida Melo

CO-ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Andreлина Maria Pinheiro Santos

Recife

2014

Ficha catalográfica

S586r Silva, Rita Cristina de Oliveira da
Resíduo agroindustrial de ciriguela: fitoquímicos bioativos
e potencial antioxidante / Rita Cristina de Oliveira da Silva. –
Recife, 2014.
97 f.: il.

Orientadora: Enayde de Almeida Melo.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Departamento de Ciências Domésticas, Recife, 2014.
Referências.

1. Potencial antioxidante 2. Eficiência de extração
3. Resíduo agroindustrial 4. Compostos fenólicos I. Melo,
Enayde de Almeida, orientadora II. Título

CDD 664

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DOMÉSTICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

**RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE CIRIGUELA: FITOQUÍMICOS BIOATIVOS E
POTENCIAL ANTIOXIDANTE**

Por: Rita Cristina de Oliveira da Silva

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos e aprovada em 29/08/2014 pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, em sua forma final.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a Enayde de Almeida Melo - Presidente da Banca
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a Dr^a Luciana Leite de Andrade Lima - Membro Externo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dr^a Samara Alvachian Cardoso Andrade – Membro Interno
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Á minha família, em especial ao meu marido. A minha orientadora Enayde Melo e a todos os amigos que torceram por mim.

**Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
acreditar nos sonhos que se têm
ou que os seus planos nunca vão dar certo
ou que você nunca vai ser alguém...**

Renato Russo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e pela força para concluir mais esta etapa da minha vida.

Ao meu pai João Frutuoso e a minha mãe Severina Maria pelo exemplo de luta, coragem e pelos ensinamentos.

Ao meu marido Ernando por todo apoio, carinho e compreensão principalmente nas horas mais difíceis.

As minhas irmãs pela superação das batalhas que temos enfrentado nos últimos anos e temos vencido com a graça de Deus. Aos sobrinhos em especial a sobrinha irmã Carla.

A minha orientadora, prof^a Enayde, por aceitar me orientar desde a época da iniciação científica, por todo conhecimento que me foi transmitido pela atenção, paciência pela oportunidade de aprendizado.

A minha co-orientadora Andreлина Pinheiro pela disponibilidade, atenção e contribuição na realização deste trabalho.

Ao Dr. Robert pela realização das análises de minerais.

A Cristiane amiga de todas as horas, desde a iniciação científica, pelo incentivo, pelas vezes que me fez rir, pela torcida.

À Marília e Alline Souza pela troca de informações em laboratório, pela boa convivência, atenção e amizade.

À minha amiga Rosa pelo companheirismo e pelas horas compartilhadas em laboratório, intervalos para o café e companhia até o ponto do ônibus.

As amigas da graduação, ainda que distantes, estamos sempre torcendo por todas.

A técnica do Laboratório Jaqueline Ferreira por está sempre disposta a ajudar, pela amizade.

Aos alunos de iniciação científica André, pela dedicação, comprometimento e disposição e também a Taigra que me acompanhou no início.

Aos professores do curso de pós-graduação a qual contribuiu para minha formação.

Aos funcionários da pós graduação, em especial a Ana.

Às minhas amigas Sandra, Diana, Flávia, Ana Carla, Tatiane, Elisangela e aos amigos Wilibaldo e Eilton pelo incentivo, pela torcida.

As amigas do mestrado Aline, Samara, Rafinha, Michele, Laís pela ótima convivência tanto em aula como em análises de laboratório, sentirei saudades!

A CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de oxidação do ácido ascórbico em ácido dehidroascórbico.	26
Figura 2. Estrutura química do fenol simples e da Protocianidina B ₂ .	28
Figura 3. Estrutura química básica dos flavonóides.	29
Figura 4. Principais classes de flavonóides.	29
Figura 5. Estrutura química de alguns ácidos fenólicos presentes em alimentos.	30
Figura 6. Estrutura química dos antioxidantes sintéticos.	34
ARTIGO 1:	
Figura 1. Superfícies de respostas para teor de fenólicos em função da concentração de etanol e agitação.	51
Figura 2. Superfícies de respostas para teor de fenólicos em função da concentração de Acetona X velocidade de agitação.	58
ARTIGO 2:	
Figura 1: Capacidade de sequestro do radical DPPH (%) do extrato hidroacetônico, Hidroetanólico e BHT aos 15 minutos de reação.	82
Figura 2: Cinética da ação antioxidante de extratos da farinha do resíduo agroindustrial de ciriguela e do BHT (concentração final de 100ppm) em sistema da cooxidação do B-caroteno/ ácido linoléico.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela1. Extração de fenólicos totais em resíduos de frutas encontrados na literatura utilizando solventes em diferentes concentrações. 32

ARTIGO 1:

Tabela 1. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - Delineamento Composto Central Rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis independentes, para obtenção de extratos hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico a partir de farinha do resíduo de ciriguela 47

Tabela 2. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - Delineamento Composto Central Rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis independentes, para obtenção de extratos hidroacetônico, a partir de farinha do resíduo de ciriguela. 48

Tabela 3. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - composto central rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis, para obtenção de extratos hidrometanólico, a partir de farinha do resíduo da ciriguela. 48

Tabela 4. Matriz do Planejamento Experimental para a obtenção de extratos hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico a partir da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos). 50

Tabela 5. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidroetanólico ($R^2=0,9776$) 50

Tabela 6. ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente etanol 51

Tabela 7. Efeito das variáveis sobre a concentração de fenólicos utilizando solvente hidroacetônico ($R^2= 0,7472$).	52
Tabela 8. ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente hidroacetônico.	52
Tabela 9. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidrometanólico ($R^2= 0,8965$)	53
Tabela 10. ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente metanol.	53
Tabela 11. Matriz do Planejamento Experimental para obtenção do extrato hidrometanólico da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos).	55
Tabela 12. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidrometanólico ($R^2= 0, 86731$)	55
Tabela 13. ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente metanol.	55
Tabela 14. Matriz do Planejamento Experimental para obtenção do extrato hidroacetônico da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos)	57
Tabela 15. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidroacetônico ($R^2= 0, 98811$).	58
Tabela16. ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente acetona.	59

Tabela 17. Valores experimentais e teóricos (modelo) obtidos pelos Delineamentos Composto Central Rotacional contendo as variáveis dependentes agitação e concentração de etanol (1ºPlanejamento), metanol (2ºPlanejamento) e acetona (2º Planejamento) contendo os valores codificados e reais e independentes teor de fenólicos experimental e estimado pelo modelo* e o Desvio.	59
Tabela 18: Validação da extração dos fenólicos do resíduo de ciriguela empregando etanol e acetona.	60
Tabela 19. Valores do teor de fenólicos extraídos utilizando etanol (1ºPlanejamento), metanol (2ºPlanejamento) e acetona (2ºplanejamento) e ação antioxidante (DPPH) com 10 minutos de reação.	61
ARTIGO 2:	
Tabela 1. Caracterização físico-química da farinha do resíduo de ciriguela.	76
Tabela 2. Teor de minerais em farinha do resíduo agroindustrial de ciriguela.	77
Tabela 3. Fenólicos totais de farinha de resíduo de ciriguela de extração hidroacetônico e hidroetanólico.	78
Tabela 4. Principais compostos bioativos presente na farinha de resíduo de ciriguela	80
Tabela 5. Potencial antioxidante de extratos da farinha do resíduo de ciriguela.	83
Tabela 6. Ação antioxidante e parâmetros cinéticos dos extratos hidroacetônico e hidrometanólico de resíduo agroindustrial de Ciriguela determinados em sistema da co-oxidação do β -caroteno e ácido linoléico.	86

RESUMO

Tendo em vista que os resíduos agroindustriais provenientes do processamento de frutas apresentam em sua composição compostos bioativos, este trabalho teve como objetivo caracterizar o resíduo de ciriguela quanto a sua composição química e o seu potencial antioxidante, bem como definir as melhores condições para a extração de compostos fenólicos nesta matriz. O resíduo foi desidratado em estufa com circulação de ar (50°C) e a farinha submetida às determinações analíticas. Para definir as melhores condições do processo de extração foi empregado à técnica de planejamento fatorial, tipo Delineamento Central Composto Rotacional 2² (DCCR). Tendo como variáveis independentes a velocidade de agitação (400 a 800 RPM) e concentração dos solventes - acetona, metanol e etanol (40% a 70%) e como variável dependente o teor de fenólicos totais. Com base nos resultados deste primeiro planejamento, aplicou-se outro Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para obtenção dos extratos hidroetanólico e hidroacetônico, empregando novas faixas de valores para as variáveis independentes. Os extratos obtidos nas condições otimizadas foram submetidos aos ensaios antioxidantes pelos métodos ABTS (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin)-6-ácido sulfônico), DPPH (2,2- difenil-1-picrilhidrazila), FRAP (poder antioxidante de redução do ferro) além do sistema β-caroteno/ácido linoléico. Os resultados obtidos demonstram que teores relevantes de compostos fenólicos da farinha de ciriguela podem ser eficientemente extraídos com etanol, acetona ou metanol. Verificou-se que a combinação de baixa agitação (300 a 450rpm) e concentração do metanol entre 50 a 65% acentua a capacidade de extração, porém os resultados não são preditivos. O solvente etanol, na concentração de 55% apresentou maior eficiência na extração de compostos fenólicos totais, independente da velocidade de agitação, enquanto que para a acetona a eficiência da extração ocorreu com agitação na faixa de 450 a 530 RPM e solvente na concentração de 65%, resultados preditivos e significativos. A caracterização da farinha do resíduo revelou em sua composição quantidades expressivas de carboidratos totais, cálcio, potássio, fósforo e magnésio, além de ácido ascórbico, carotenoides e compostos fenólicos. Os extratos hidroetanólico e hidroacetônico obtidos nas condições otimizadas atuaram de forma eficiente na captura de radicais DPPH• e ABTS+•, bem como na redução do ferro. Em sistema β-caroteno/ácido linoléico a ação antioxidante também foi alta (acima de 90%), indicando a eficiência tanto no bloqueio do início da reação de oxidação (F1<1) quanto na fase de propagação (F2>1). Assim, o resíduo de ciriguela pode ser considerado um material interessante para integrar a formulação de produtos bem como para a extração de compostos bioativos a ser incorporado em alimentos como antioxidante natural.

Palavras chave: Resíduo agroindustrial; ação antioxidante; ciriguela

ABSTRACT

Considering that the organic residues from the processing of fruit bioactive compounds present in its composition, this study aimed to characterize the residue of red mombin fruit on its chemical composition and their antioxidant potential, and define the best conditions for the extraction of phenolic compounds. The residue was dried in an air circulating oven (50 ° C) and the flour subjected to analytical determinations. To define the best conditions of the extraction process was employed the technique of factorial design, type Delineation Central Composite Rotational 22 (CCRD). Having as independent variables the stirring speed (400 to 800rpm) and concentration of solvents - acetone, methanol, and ethanol (40% to 70%) and as dependent on the content of phenolic variable. Based on the results of this first planning, applied another Delineation Central Composite Rotational (CCRD) to obtain the hydroethanolic extracts hidroacetônico and employing new ranges for the independent variables. The extracts obtained in the optimum condition were subjected to the tests for antioxidant methods ABTS (2,2-azino acid bis (3-etilbenzotiazolin)-6-sulfonic acid), DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), FRAP (antioxidant power of iron reduction) in addition to β -carotene / linoleic acid system. The results demonstrate that significant levels of phenolic compounds red mombin fruit flour can be efficiently extracted with ethanol, acetone or methanol. It was found that the combination of low agitation (300 to 450rpm) and methanol concentration of from 50 to 65% enhances the extraction capacity, but results are not predictive. The ethanol solvent in a concentration of 55% was independent of the stirring rate increased efficiency in extraction of phenolic compounds, whereas for acetone the extraction efficiency occurred with stirring in the range 450-530 rpm and the concentration of solvent 65%, predictive and significant results. The characterization of flour residue revealed in its composition expressive amounts of total carbohydrates, calcium, potassium, phosphorus and magnesium, as well as ascorbic acid, carotenoids and phenolic compounds. The hidroacetônico and hydroethanolic extracts obtained in optimized conditions acted efficiently in capturing DPPH • and ABTS • + radicals as well as the reduction of iron. In β -carotene / linoleic acid system the antioxidant activity was also high (above 90%), suggesting the efficiency both in blocking the start of the oxidation reaction ($F1 < 1$) as the propagation phase ($F2 > 1$). Thus, the residual red mombin fruit can be considered an interesting material for integrating the product formulation as well as for the extraction of bioactive to be incorporated into foods as a natural antioxidant compounds.

Keywords: agro industrial waste; antioxidant action; red mombin fruit

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	Geral	23
2.2	Específicos	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Cirigueleira (Spondias purpurea L.)	25
3.2	Compostos bioativos em resíduos de frutas	25
3.3	Acido ascórbico	26
3.4	Carotenóides	26
3.5	Compostos fenólicos	27
3.6	Oxidação lipídica e os aditivos antioxidantes em alimentos	32
4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
5.	CAPÍTULO I	
	ARTIGO 1: Otimização do processo de extração de fenólicos do resíduo de ciriguela proveniente da agroindústria.	43
	RESUMO	43
	ABSTRACT	44
	INTRODUÇÃO	45
	MATERIAL E MÉTODOS	46

RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
CONCLUSÃO	62
REFERENCIAS	63
6. CAPÍTULO II	
ARTIGO 2: Caracterização físico-química e potencial antioxidante da farinha do resíduo agroindustrial de ciriguela.	66
RESUMO	66
ABSTRACT	67
INTRODUÇÃO	68
MATERIAL E MÉTODOS	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
CONCLUSÕES GERAIS	96

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma diversidade de frutas que apresentam características bastante peculiares. Algumas delas com excelentes atributos sensoriais, qualidade que desperta o interesse do mercado tanto pelo apelo exótico como nutricional (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Dentre as espécies frutíferas destacam-se as pertencentes à família Anacardiaceae conhecidas por terem alto valor econômico a exemplo da espécie *S. purpurea* L., ciriguela (NADIA *et al.*, 2007). No Brasil, sua exploração é extrativista e se concentra nas regiões nordestinas, semiáridas do agreste e sertão e em menor proporção nas regiões da zona da mata (LIRA JUNIOR *et al.*, 2010).

Cada vez mais, estudos evidenciam que alimentos de origem vegetal, como as frutas, possuem constituintes funcionais que auxiliam na diminuição do risco de doenças crônicas degenerativas não transmissíveis, estimulando a população a consumir esses alimentos, tanto na forma *in natura* como processada. Neste sentido, o aumento da demanda por frutas processadas tem gerado a produção de grande quantidade de resíduos sólidos, desencadeando a preocupação com as questões ambientais e intensificando debates sobre os problemas relacionados ao descarte inadequado deste material (SOUSA; CORREIA, 2010).

Os principais resíduos resultantes da atividade agroindustrial vão depender do tipo da fruta processada, porém, em geral, são constituídos por casca, caroço, sementes e partes sólidas da polpa (SOUSA *et al.*, 2011). No entanto, este material pode conter quantidades significativas de compostos bioativos com potencial antioxidante, dentre os quais se destaca os compostos fenólicos (LUZIA; BERTANHA e JORGE, 2010). Sendo assim, a utilização desses resíduos para a extração de compostos bioativos que podem ser aplicados como aditivo em alimentos constitui-se uma interessante alternativa de aproveitamento que necessita ser investigada (MELO *et al.*, 2011). Vale ressaltar que antioxidantes naturais vêm despertando grande interesse, também da comunidade científica, tornando-se alvo de pesquisas voltadas para a propriedade antioxidante de três grandes grupos de compostos: vitaminas, compostos fenólicos e carotenóides (KONGSUWAN *et al.*, 2009).

Dentre os processos de oxidação em alimentos, a lipídica é um dos sérios problemas para a indústria alimentícia, uma vez que altera a qualidade e

aceitabilidade dos produtos, por gerar ranço e sabores indesejáveis no produto, diminuindo a sua vida de prateleira. Outro fator a ser considerado é a redução do valor nutricional devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais (SPĚVAČKOVA *et al.*, 2012). Assim, a adição de antioxidantes, substâncias capazes de retardar a velocidade da reação de oxidação e, conseqüentemente, o desenvolvimento de ranço ou outra alteração, é requerida. Portanto, a indústria de alimentos faz uso de antioxidantes sintéticos, no entanto estes aditivos têm gerado preocupação quanto às doses de segurança e a sua toxicidade, uma vez que estudos têm demonstrado que promovem alguns efeitos tóxicos ao organismo humano (BALASUNDRAM *et al.*, 2006; VADLAPUDI *et al.*, 2012; YESILYURT *et al.*, 2008). Por esta razão, compostos biologicamente ativos, de fontes naturais estão sendo pesquisados com interesse, na perspectiva de substituir os antioxidantes alimentares sintéticos (OLIVEIRA *et al.*, 2009; PESCHEL *et al.*, 2006).

Frente a estas constatações e ao grande potencial de industrialização da ciriguela, este trabalho teve como propósito investigar o potencial antioxidante do resíduo agroindustrial desta fruta.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Otimizar as condições de processo para a extração eficiente de compostos fenólicos a partir de resíduo agroindustrial de ciriguela proveniente de uma indústria processadora de polpa congelada de frutas.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo de ciriguela quanto à composição química.
- Avaliar a ação antioxidante de extratos obtidos a partir do resíduo de ciriguela.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cirigueleira (*Spondias purpurea* L.)

A cirigueleira (*Spondias purpurea* L.), frutífera pertencente à família Anacardiaceae e ao gênero *Spondias*, é originária do México e bem adaptada às condições edafoclimáticas de alguns países da América do Sul, como o Brasil. A família Anacardiaceae, constituída por cerca de 76 gêneros e 600 espécies (CORREIA; DAVID; DAVID, 2006), muitas das quais são conhecidas por serem plantas frutíferas de alto valor econômico. Dentre as plantas desta família destaca-se a cirigueleira, entre outras, como *Anacardium occidentale* L., (caju); *Mangifera indica* L., (manga); *Spondia. Mombim* L., (cajá); *Spondia tuberosa* Arruda, (umbu) (NADIA; MACHADO; LOPES, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2012; SANTOS-SEREJO *et al.*, 2009).

Ao lado de outras espécies do gênero *Spondia*, a cirigueleira surge no Nordeste brasileiro como uma excelente fonte econômica, graças às excelentes qualidades sensoriais dos frutos. Estes frutos apresentam coloração atrativa e sabor adocicado podendo ser consumidos tanto *in natura* como na forma processada (FREIRE, 2001), cuja safra, no Nordeste brasileiro, ocorre entre os meses de dezembro a fevereiro (LIRA JÚNIOR *et al.*, 2010). A ciriguela é um fruto rico em carboidratos, minerais, vitaminas B, C e provitamina A, carotenoides que podem ser convertidos no organismo humano em vitamina A (FIGUEIREDO; PASSADOR; COUTINHO, 2006). De acordo com Rodriguez-Amaya *et al.*, (2008), os carotenoides, pigmentos naturais responsáveis pelas cores amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas, inclusive da ciriguela, estão entre os constituintes mais importantes dos alimentos pois, além da atividade de vitamina A, tem sido atribuído a esses compostos propriedade antioxidante relacionada à captação de radicais livres e inativação do oxigênio singlete.

3.2 Compostos bioativos em resíduos de frutas.

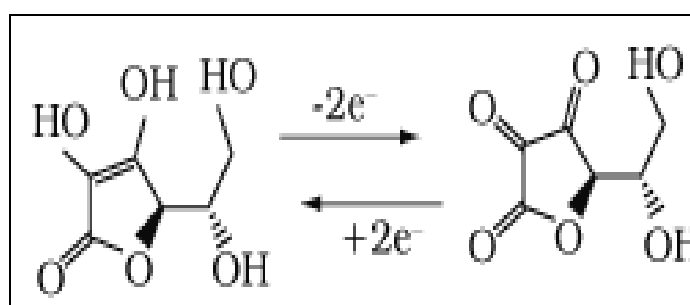
A preocupação com o meio ambiente tem despertado cada vez mais o interesse em utilizar resíduos provenientes de frutas como matéria prima, tendo em vista que este material é uma rica fonte, tanto de nutrientes como também em compostos bioativos. Vários estudos têm mostrado que nos resíduos de frutas encontram-se compostos bioativos, com propriedade antioxidante, a exemplo dos carotenoides, ácido ascórbico e compostos fenólicos. Estes constituintes são

capazes de prevenir ou retardar os danos oxidativos causados por espécies reativas de oxigênio (COUTO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010).

3.3 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico é uma molécula polar com quatro hidroxilas, duas delas na posição C=C que podem interagir entre si por pontes de hidrogênio, resultando num aumento de acidez, além de apresentar boa solubilidade em água. Este composto proporciona proteção contra a oxidação descontrolada no meio aquoso da célula, devido ao seu alto poder redutor (COUTO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010). A atividade antioxidante do ácido ascórbico envolve doação de elétron e a formação do radical livre ascorbato. Em função da propriedade antioxidante é amplamente usada na indústria de alimentos como antioxidante. A determinação do ácido ascórbico em alimentos merece atenção, pois, é o nutriente mais afetado pelo processamento de frutas e hortaliças, podendo ocorrer sua degradação. O ácido dehidroascórbico é a forma oxidada do ácido ascórbico, ambos com atividade vitamínica idêntica (ROSA *et al.*, 2007).

Figura 1: Reação de oxidação do ácido ascórbico em ácido dehidroascórbico (FONTE: Rosa *et al.*, 2007).



3.4 Carotenóides

Os carotenóides são compostos notáveis por possuírem ampla distribuição na natureza e atuarem como pigmentos responsáveis pela coloração amarela, laranja e vermelha de um grande número de frutas, raízes, tubérculos, folhas e algumas flores. Nas células vegetais mantêm-se relativamente estáveis até o início da senescência. A cor amarela aparece subsequente à degradação de

clorofila sendo indicativa da presença e dos efeitos das enzimas degradadoras destes pigmentos (BOBBIO; BOBBIO, 2001; UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR e PASTORE, 2007).

Além de serem pigmentos naturais, os carotenóides são também substâncias bioativas, com efeitos benéficos à saúde, por exibirem ação antioxidante, e alguns deles apresentarem atividade pró-vitamina A. Devido à grande ênfase dada à atividade antioxidante, cuja propriedade de alguns compostos propicia a redução de risco contra doenças crônico-degenerativas, a capacidade antioxidante dos alimentos tem sido largamente determinada *in vitro*, e por vez, correlacionada às concentrações das substâncias bioativas no alimento, de forma a predizer o seu efeito benéfico na saúde humana (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Estes pigmentos são geralmente tetraterpenóides de 40 átomos de carbono, com característica de compostos hidrofóbicos e lipofílicos, portanto são solúveis em solventes, como acetona, álcool etílico, metílico e clorofórmio e classificam-se em carotenos e xantofilas. Os primeiros são hidrocarbonetos poliênicos com variados graus de insaturação, e as xantofilas são sintetizadas a partir dos carotenos, por meio de reações de hidroxilação e epoxidação. O β -caroteno e o licopeno são exemplos de carotenos, enquanto a luteína e a zeaxantina são xantofilas (AMBRÓSIO *et al.* 2006).

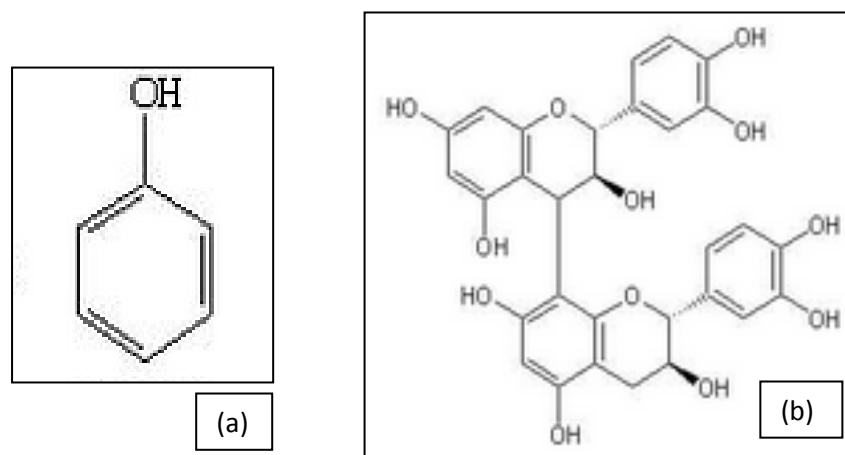
A ação protetora dos carotenoides está relacionada à sua propriedade antioxidante (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). Podem agir como antioxidantes primários ou secundários e suprimindo o oxigênio singlete. Em alimentos são tipicamente antioxidantes secundários, contudo na ausência de oxigênio singlete, podem também impedir a oxidação, inativando os radicais livres e quebrando a reação em cadeia (OETTERER; REGITANO D'ARCE e SPOTO, 2006).

3.5 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos estão amplamente distribuídos no reino vegetal e englobam uma gama de substâncias, com mais de 8000 estruturas fenólicas conhecidas. Este grupo de compostos é constituído por moléculas de estrutura química diversificada, abrangendo desde moléculas mais simples, como os fenóis, até polímeros complexos, como lignina e taninos. (DAÍ e MUMPER, 2010;

CHITARRA; CHITARRA, 2005). De maneira geral podem ser definidos como compostos que possuem um ou mais grupos de hidroxilas ligados a pelo menos um anel aromático (Figura 1) (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006).

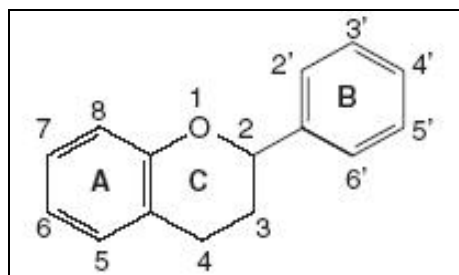
Figura 2. Estrutura química do fenol simples (a) e da Protocianidina B₂ (b).
(FONTE: Vermerris e Nicholson, 2006).



A biossíntese destes compostos ocorre através de diferentes rotas químicas. A rota do chiquimato dá origem aos fenilpropanóides e a do acetato gera fenóis simples. A partir destas duas rotas surgem os flavonoides e seus derivados (ARAÚJO, 2011). Geralmente, os compostos fenólicos encontram-se conjugados com açúcares e com outras substâncias, e podem ser classificados em dois principais grupos: flavonoides e não flavonoides (ARAÚJO, 2011), ou ácidos fenólicos e flavonoides (SOARES, 2002).

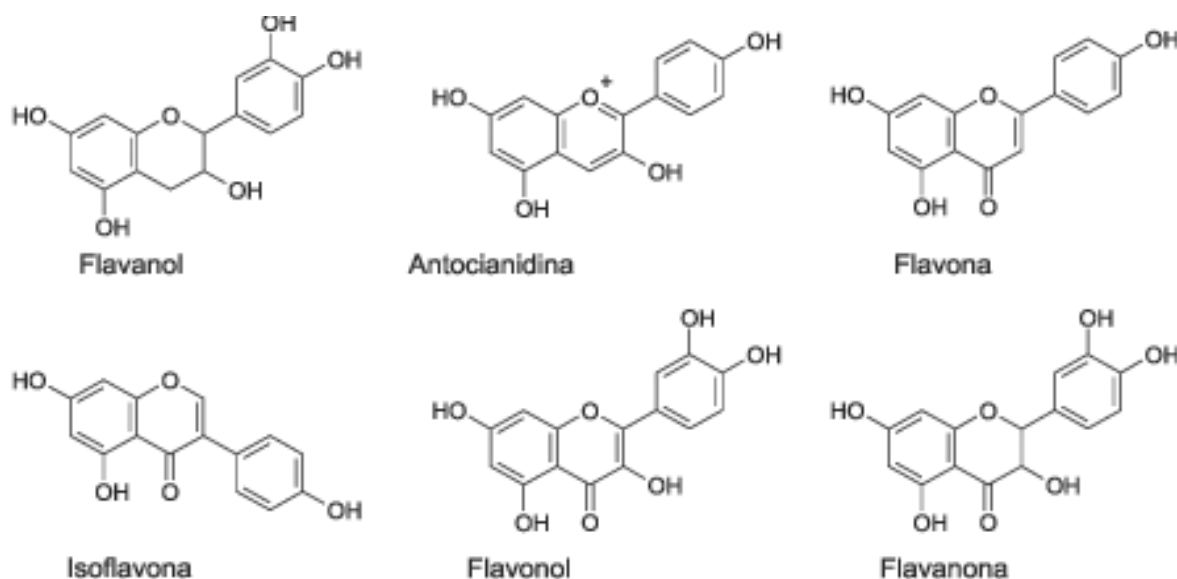
Os flavonóides constituem o maior grupo de compostos fenólicos de plantas (MARTINS *et al.*, 2011). A sua estrutura química é caracterizada pela presença de dois anéis aromáticos, denominados de anel A e anel B, ligados entre si por um anel pirano heterocíclico oxigenado, anel C, formando um sistema C6-C3-C6 (Figura 3).

Figura 3. Estrutura química básica dos flavonóides (FONTE: Balasudram; Sundram; Samman, 2006).



As várias classes de flavonóides diferem entre si, pelo número e posição das hidroxilas e metoxilas presentes no anel C, enquanto que compostos individuais dentro de cada classe são diferenciados, principalmente, pelo número e posição de hidroxilas e metoxilas presentes nos dois anéis aromáticos, A e B (Figura 4) (MARTINS *et al.*, 2011; ARAÚJO, 2011; CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Figura 4. Principais classes de flavonóides (FONTE: Cerqueira *et al.*, 2007).

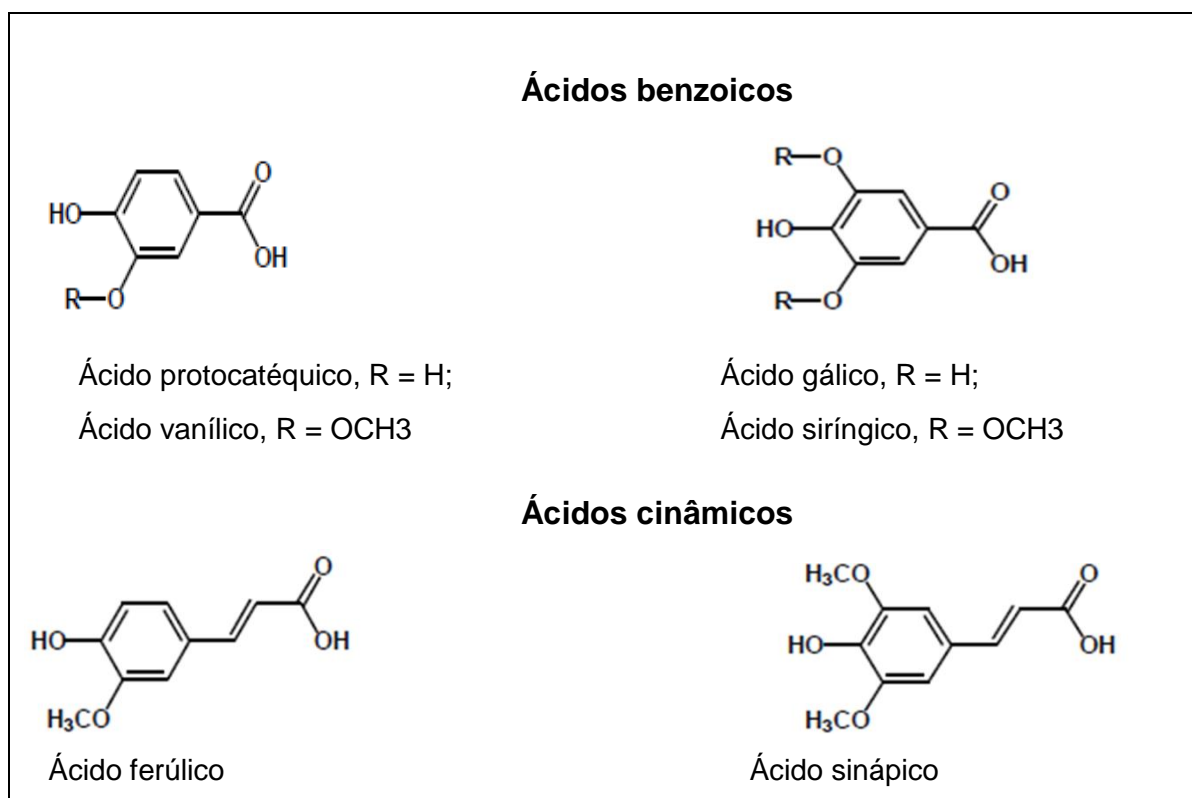


A estrutura química dos flavonoides permite atuarem como antioxidantes primários, reagindo com os radicais livres, tornando-se mais efetivos que as vitaminas C e E, além de atuarem, também, como quelantes de metais. A posição e o número de hidroxilas presentes na molécula são responsáveis pela intensidade da capacidade antioxidante desses compostos e a hidroxilação do

anel B é um fator importante para essa ação (BARREIROS 2006; BALASUNDRAM, SUNDRAM, SAMMAN, 2006).

Os ácidos fenólicos são reunidos em dois principais grupos. O primeiro é composto pelos derivados do ácido benzoico, considerados os mais simples encontrados na natureza, possuem em sua estrutura sete átomos de carbono (C1-C6). O ácido gálico, vanílico e siríngico são alguns compostos representantes deste grupo. O segundo grupo é constituído pelos derivados do ácido cinâmico, com nove átomos de carbono (C6-C3) (Figura 5). Estes compostos existem predominantemente na forma hidroxilada, sendo geralmente chamados ácidos hidroxibenzoico e hidroxicinâmicos, respectivamente (FRESCO *et al.*, 2006; BALASUNDRAM, SUNDRAM, SAMMAN, 2006).

Figura 5. Estrutura química de alguns ácidos fenólicos presentes em alimentos.
(FONTE: Tsao, 2010).



Os compostos fenólicos são gerados pelo metabolismo secundário dos vegetais e são essenciais para o seu crescimento e reprodução. Além de serem sintetizados quando o vegetal é submetido a condições de estresse. Desempenham importantes funções, como antimicrobiano, pigmentação,

absorção de luz, remoção de radicais livres formados durante a fotossíntese dentre outras. Também são responsáveis pelo sabor, odor e coloração de diversos vegetais no qual se encontram presentes tanto na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas (ARAÚJO, 2011; ANGELO e JORGE, 2007). Participam, ainda, na vida de prateleira e podem ser utilizados como parâmetro de qualidade do produto na fase pós-colheita (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Estes compostos são altamente reativos e atuam como ótimos substratos para enzimas. Na presença de oxigênio, a polifenoloxidase catalisa reações com compostos fenólicos formando inicialmente quinonas que, em seguida, se polimerizam promovendo o escurecimento de vegetais e derivados. Além da polifenol oxidase, outras enzimas, como as peroxidases, glicosidases e estereases, também podem catalisar reações com compostos fenólicos, principalmente durante o armazenamento e processamento do vegetal (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

A extração dos compostos fenólicos é uma das etapas mais importante e pode ser feita por diversos métodos utilizando variedades de solventes. Dentre os solventes orgânicos utilizados para extrair estes compostos bioativos destacam-se soluções aquosas de etanol, metanol e acetona em diferentes concentrações cuja eficiência depende da polaridade dos compostos fenólicos presentes na amostra, assim como do grau de polimerização e da interação com outros constituintes (NACZK e SHAIDI, 2004; PRIOR *et al.*, 2005).

Considerando que não existe um procedimento padrão para a extração destes constituintes, evidencia-se na literatura, o emprego de diferentes solventes (Tabela 1). No entanto, o rendimento da extração, também, está intimamente ligado às condições de processo relacionadas não só ao solvente extrator, mas também ao tempo e temperatura de extração, entre outros, bem como ao tipo de matéria prima empregada na extração. Desta forma, torna-se imperioso selecionar criteriosamente o método de extração para cada fonte natural de compostos fenólicos.

Tabela 1. Extração de fenólicos totais em resíduos de frutas encontrados na literatura utilizando solventes em diferentes concentrações.

Material estudado	Solventes utilizados	Autores
Casca de uvas Niágara Casca de uva Isabel	Acetona 75% Etanol80%	Soares <i>et al.</i> (2008)
Resíduo de acerola Casca de manga verde e madura Raspuri e Bardami	Acetona 80%	Sousa <i>et al.</i> (2010) Ajila <i>et al.</i> , (2007)
Polpa e casca de sete cultivares de macieira	Metanol 80 %	Drogoudi; Michailidis; Pantelidis, (2008)
Semente de uva	Etanol e acetona 20,50 e 80% e água 100%	Vayupharp; Laksanalamai, (2012)

A definição das condições do processo de extração, visando à obtenção de extratos com elevado teor de fitoquímicos pode ser efetuada utilizando a técnica de planejamento fatorial, ferramenta que auxilia na otimização do processo, minimizando custos e tempo, e maximizando o rendimento da extração. De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), a metodologia de planejamento fatorial, associada à análise de superfície de resposta é considerada como ferramenta estatística que pode fornecer informações seguras a respeito do processo.

3.6 Oxidação lipídica e os aditivos antioxidantes em alimentos.

Oxidação lipídica é um problema bastante relevante no tocante à alimentação e nutrição, pois polímeros e esteróis oxidados formados em condições de processamento e armazenamento podem ser absorvidos pelo organismo. A formação destas substâncias constitui risco toxicológico crônico aos seres humanos, contribuindo para a ocorrência de processos como a aterosclerose e, possivelmente, câncer, além de ser um agente agressor da mucosa intestinal (ARAÚJO, 2011; FERRARI, 1998).

Em sistemas biológicos este processo ocorre devido à ação dos radicais livres no organismo. Estas moléculas, conhecidas como "espécies reativas de oxigênio" (EROS), possuem elétron livre, dito não pareado, em sua órbita externa, podendo ligar-se a qualquer outro elétron, por isso são extremamente reativas (SOARES, 2002).

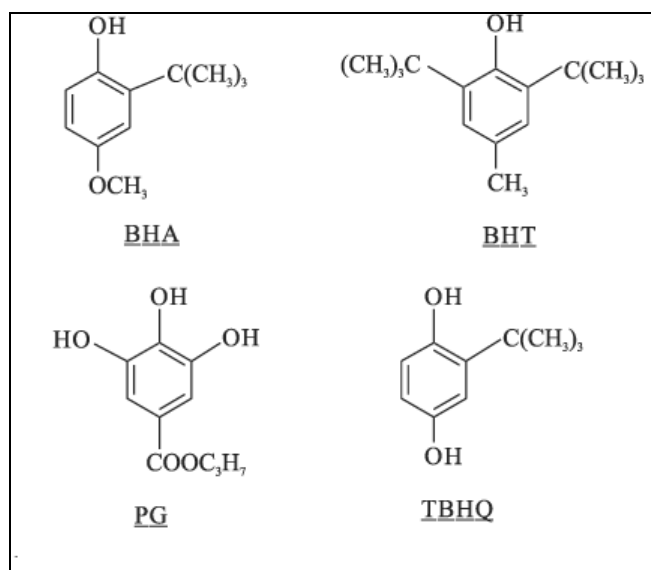
Nos alimentos, durante reações de oxidações de lipídios, ácidos graxos esterificados em triacilgliceróis e fosfolipídios decompõem-se produzindo aromas indesejados conhecidos como rancidez oxidativa (DAMODARAN, PARK; FENNEMA, 2010). A maior parte destes constituintes é oxidável em diferentes graus, sendo os ácidos graxos insaturados as estruturas mais susceptíveis à oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006). Para evitar a ocorrência destas reações em alimentos lipídicos e aumentar o tempo de vida de prateleira, antioxidantes são intencionalmente adicionados aos alimentos.

De acordo com o Ministério da Saúde (1997), aditivo alimentar é todo e qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos sem o propósito de nutrir, mas com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Dentre os grupos de substâncias utilizadas em alimentos como aditivos encontram-se os antioxidantes.

Antioxidantes são substâncias que neutralizam ou previnem danos causados por agentes oxidantes, eles agem antes que ocorram reações em alvos biológicos, previnem reações em cadeia, ativação do oxigênio e seus produtos (RATNAM *et al.*, 2006). Podem atuar por diferentes mecanismos e agir em diversas etapas da reação de oxidação. De acordo com o modo de ação são classificados em duas categorias: antioxidantes primários e secundários. Os primeiros atuam inibindo ou retardando a oxidação por doarem átomos de hidrogênio ou elétrons aos radicais livres, enquanto que os antioxidantes secundários atuam quelando íons metálicos, inativando oxigênio singlete, promovendo a conversão de hidroperóxidos em espécies não radicalares ou absorvendo radiação UV. Nesta categoria também se encontram os sinergistas (MAISUTHISAKUL; SUTTAJIT; PONGSAWATMANIT, 2007).

Dentre os antioxidantes sintéticos, utilizados na indústria alimentícia estão o butilhidroxitolueno (BHT), o butilhidroxianisol (BHA), e o terciobutilhidroxinona (TBHQ) Propilgalato (PG) (Figura 6), (YESILYURT *et al.*, 2008; VADLAPUDI *et al.*, 2012).

Figura 6. Estrutura química dos antioxidantes sintéticos. (Fonte: Ramalho; Jorge, 2006).



A legislação brasileira de alimentos (Resolução nº 04/88 – CNS/MS, de 24 de novembro de 1998), regulamenta a utilização de antioxidantes sintéticos em creme vegetal, margarinas, óleos e gorduras. Também estabelece que estes aditivos não devem causar efeitos fisiológicos negativos, produzir cores, odores nem sabor anômalos, ser compatível com a composição do alimento, serem eficazes em baixas concentrações, e resistentes aos tratamentos a que seja submetidos o alimento. Entretanto, a inocuidade destes aditivos vem sendo questionada, e com isto a busca por antioxidantes naturais tem sido estimulada, e os consumidores, por sua vez, que estão preocupados com a saúde, vêm demonstrando interesse por produtos naturais (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Estas substâncias têm sido substituídas, ainda que parcialmente, por antioxidantes naturais (BARREIROS; DAVID, 2006).

Com isso, frente à presença de compostos antioxidantes em resíduos agroindustriais, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de otimizar o processo de extração de compostos fenólicos, empregando o planejamento fatorial aliado a metodologia de superfície de resposta, bem como caracterizar físico-quimicamente o resíduo agroindustrial de ciriguela e avaliar, por diferentes métodos, a ação antioxidante dos extratos obtidos com a perspectiva de empregá-los em alimentos como aditivos antioxidantes.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJILA, C.M.; NAIDU, K.A.; BHAT, S.G.; RAO, P. U.J.S. Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. **Food chemistry**, v. 105, n. 3, p. 982-988, 2007.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.66, n.1, p.1-9, 2007.

ARAÚJO, J. M. A. **Química dos Alimentos** – teoria e prática. 5ª ed. Viçosa: UFV, 2011, p. 103-105

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenoids as an alternative against hypovitaminosis A. **Revista de Nutrição**. v. 19, n.2, p. 233-243, 2006.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products:Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry** v.99, 191-203, 2006.

BARREIROS, A. L. B. S; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v. 29, n.1, p.113-123, 2006.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed., São Paulo: Varela, p. 103-118, 2001.

BRASIL. Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares – definições, classificação e emprego. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 28 out. 1997.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Dietetic Antioxidants: Controversies and Perspectives. **Química Nova** v.30, n.2 p. 441-449, 2007

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2ª. ed. Lavras: UFLA, 2005. 59, 518 p.

CORREIA, S. J.; DAVID, J. P.; DAVID, J. M. Metabólitos secundários de espécies de Anacardiaceae. **Química nova**, v. 29, n.6, p. 1287-1300, 2006.

COUTO, M.A.L.; CANNIATTI-BRAZACA, S.G.; Quantification of vitamin C and antioxidant capacity of citrus varieties. **Food Science and Technology**, v.30, n.1, p15-19, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. **Molecules**, v.15, n.10. p. 7313-7352, 2010.

DROGOUDI, P.D.; MICHAILIDIS, Z. PANTELIDIS, G. Peel and flesh antioxidant content and harvest quality characteristics of seven apple cultivars. **Scientia Horticulturae** v. 115, p. 149–153, 2008.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Revista de Nutrição**, v.11, p.3-14, 1998.

FIGUEIREDO, M.B.; PASSADOR, M.M.; COUTINHO, L.N. A “ferrugem” ou verrugose dos frutos da ciriguela (*Spondias purpurea* L.) causada por *Elsinoe Spondiadis* WATSON & JENKINS. **Biológico**, v.68, n.2, p.5-7, 2006.

FREIRE, F. das C. O. Uso da manipueira no controle do oídio da cerigueleira: resultados preliminares. Ministério da Agricultura e Abastecimento. **Comunicado técnico** n. 70. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2001.

FRESCO, P., BORGES, F., DINIZ, C.; MARQUES, M. P. M. New insights on the anticancer properties of dietary polyphenols. **Medicinal Research Reviews**, v. 26, n. 6, 747-766, 2006.

KONGSUWAN, A; SUTHILUK, P.; THEPPAKORN, T; SRILAONG, V; SETHA. Bioactive compounds and antioxidant capacities of phulae and nanglae pineapple. **Asian Journal of Food and Agro-Industry Special Issue** p. 44-50, 2009.

LIRA JÚNIOR, J. S.; BEZERRA, J. E. F.; LEDERMAN, I. E. MOURA, R. J. M. Produção e características físico-químicas de clones de cirigueleira na Zona da Mata Norte de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 5, n. 1, p. 43-48, 2010.

LUZIA, D. M. M.; BERTANHA, B. J.; JORGE, N. Sementes de pitanga (*Eugenia uniflora* L.): potencial antioxidante e perfil de ácidos graxos. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. 69 (2) p. 175-18, 2010.

MAISUTHISAKUL, P.; SUTTAJIT, M.; PONGSAWATMANIT, R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. **Food Chemistry**, London, v. 100, p. 1409-1418, 2007.

MARTINS, B.; MUSSATTO, S. I.; MARTÍNEZ-AVILA, G.; MONTAÑEZ-SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review **Biotechnology Advances** v. 29, p. 365–373, 2011.

MELO, P. S.; BERGAMASCHI, K. B.; TIVERON, A. P.; MASSARIOLI, A. P.; OLDONI, T. L. C.; ZANUS, M. C.; PEREIRA, G. E. ; ALENCAR, S. M. Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais. **Ciência Rural**, v.41, n.6, p.1088-1093, 2011.

NADIA, T. L.; MACHADO, I. C.; LOPES, A. V. Polinização de *Spondias tuberosa* Arruda (Anacardiaceae) e análise da partilha de polinizadores com *Ziziphus joazeiro* Mart. (Rhamnaceae), espécies frutíferas e endêmicas da caatinga. **Revista Brasileira de Botânica** v.30 n.1 p. 89-100, 2007.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of chromatography**, v.1054, n.1-2, p.95-111, 2004.

OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo, Ed. Manole, 2006.

OLIVEIRA, F. M. N.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Análise comparativa de polpas de pitanga integral formulada e em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.8, n.1, p.25-33, 2006.

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

PESCHEL, W.; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BUXADERAS, S.; CODINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, v.97, n.1, p.137-150, 2006

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RAMALHO, JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova São Paulo**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RATNAM, D. V., ANKOLA, D. D., BHARDWAJ, V., SAHANA, D. K., RAVI KUMAR, M. N. V. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. **Journal of Controlled Release**. v. 113, n. 3 p. 189-207, 2006.

RODRIGUES, M. I; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2^a ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRIGUES, H. N. B.; SOUZA, P. A.; COELHO, E. L.; SOUZA, F. X.; FREITAS, R. V. S. Qualidade de frutos de cajazeira em diferentes estádios de maturação provenientes de clones cultivados no Ceará – CE. **Revista Caatinga**, v. 25, n. 3, p. 38-43, 2012.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M; AMAYA- FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de carotenóides: Tabela Brasileira de Composição de Carotenóides em Alimentos**. Brasília: MMA/SBF, 2008.15-35p.

ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O. ; NETO, J. O. ; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. S. **Development of a method for vitamin C analysis in food using high performance liquid chromatography and ion exclusion.** V. 27, n.4, p. 837-846, 2007.

SANTOS-SEREJO, J. A.; DANTAS, J. L. L.; SAMPAIO, C. V.; COELHO, Y. S. Fruticultura tropical: espécies regionais e exóticas – Brasília, DF: Embrapa **Informação Tecnológica**, p.85, 2009.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v.15, n.1, p.71-81. 2002.

SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E. M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 1, p. 059-064, 2008.

SPĚVAČKOVA V.; HRADKOVA I.; ŠMIDRKAL J.; FILIP V. Lipid oxidation of fat blends modified by monoacylglycerol. **Czech Journal of Food Sciences**, v.30, n.6, p. 527–533, 2012

SOUSA, B. A. A.; CORREIA, R. T. P.; Biotechnological Reuse of Fruit Residues as a Rational Strategy for Agro industrial Resources. **Journal of Technology**, v.5, n. 2, p. 554-559, 2010.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M. V.; SILVA, M. J. M.; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n.3, p. 554-559, 2011.

TSAO, R. Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. **Nutrients** v. 2, p. 1231-1246, 2010.

UENOJO, M.; JUNIOR, M.R.M.; PASTORE, G.M. Carotenóides: Propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v. 30, n. 3; p.616-622; 2007.

VADLAPUDI, V.; KALADHAR, D.S.V.G. K; PAUL, M. J; KUMAR, S.V. N S.; BEHARA, M. Antioxidant activities of marine algae: a review. **International Journal of Recent Scientific Research**, v. 3, n. 7, p.574 - 580, 2012.

VAYUPHARP, B.; LAKSANALAMAI, V. Recovery of Antioxidants from Grape Seeds and its Application in Fried Food. **J Food Process Technol**, v. 3, n^o 4, 2012.

VERMERRIS, W.; NICHOLSON, R. (2006) **Phenolic compound biochemistry**. The Netherlands: Springer, Dordrecht.

YESILYURT, V.; HALFON, B.; ÖZTÜRK, M.; TOPÇU, G. Antioxidant potential and phenolic constituents of *Salvia cedronella*. **Food Chemistry**, v. 108, p. 31-39, 2008.

5. CAPÍTULO I

ARTIGO 1

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE FENÓLICOS DO RESÍDUO DE CIRIGUELA PROVENIENTE DA AGROINDÚSTRIA

RESUMO

Os resíduos sólidos provenientes de processamento de frutas são ricos em compostos fenólicos, fitoquímicos com propriedade antioxidante. A inexistência de um procedimento padrão para a extração destes constituintes motivou a realização deste trabalho com o objetivo de otimizar o processo para obtenção de extratos do resíduo agroindustrial de ciriguela, com maior rendimento de polifenóis e avaliar o potencial antioxidante desses extratos. Para isso, aplicou-se o planejamento fatorial 2², Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tendo como variáveis independentes a velocidade de agitação (400 a 800 rpm) e concentração de solvente (40 a 70%) para os solventes hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico, e como variável dependente o teor de fenólicos totais. Com base nos resultados desse primeiro planejamento, aplicou-se um segundo DCCR, empregando novas faixas de valores (500 a 700rpm e concentração do solvente de 50 a 80%), para obtenção de extratos hidroacetônico e (300 a 600rpm e concentração do solvente de 50 a 80%), para obtenção de extratos hidrometanólico. No primeiro planejamento, independente da velocidade de agitação, o etanol a 55% foi eficiente para a extração de fenólicos, porém para os solventes metanol e acetona os dados não foram conclusivos, impondo a necessidade de aplicar outro planejamento experimental. No segundo DCCR constata-se que para o solvente metanol os dados não foram significativos e nem preditivos, para gerar um modelo, enquanto que para a acetona a eficiência da extração se dá com agitação na faixa de 450 a 530 rpm e solvente na concentração de 65%. Quanto ao potencial antioxidante, todos os extratos, independente da concentração e do tipo de solventes utilizados, apresentaram forte ação (acima de 90%). Assim, o processo de extração otimizado envolve etanol (55%) ou acetona (65%) e agitação de 400rpm ou de 500rpm, respectivamente. Quanto ao solvente extrator metanol, os dados indicam que a combinação de uma baixa agitação (300 a 450 rpm) com concentração do solvente na faixa de 50 a 65% acentua a capacidade de extração. Assim, o resíduo agroindustrial de ciriguela pode ser utilizado como uma importante fonte de compostos bioativos a ser utilizada para a extração de antioxidantes naturais.

Palavras chave: Potencial antioxidante, eficiência de extração, fenólicos.

ABSTRACT

The solid waste from processing fruits are rich in phenolic compounds, phytochemicals with antioxidant properties. The lack of a standard procedure for extracting these constituents motivated this work with the objective of optimizing the process for obtaining extracts of red mombin fruit agro-industrial waste, more yield polyphenols and evaluate the antioxidant potential of these extracts. For this, we applied factorial design 2^2 , Delineation Central Composite Rotational (CCRD), taking as independent variables the agitation speed (400-800 rpm) and solvent concentration (40-70%) for hydroethanolic solvents, and hydromethanolic hydroacetónico, and how dependent the total phenolic content variable. Based on the results of this first design, applied by a second DCCR, employing new range of values (500 to 700rpm and solvent concentration of 50 to 80%) to obtain hidroacetônico extracts (300 to 600rpm and concentration of the solvent 50 to 80%) to obtain hydromethanolic extracts. In the first plan, independent of agitation speed, and 55% ethanol was efficient for the extraction of phenolic, but for the solvents methanol and acetone data were not conclusive, imposing the need to implement a different experimental design. In the second CCRD it appears that the methanol solvent for the data were not significant predictors and not to generate a model, whereas for acetone the extraction efficiency occurs with stirring in the range 450-530 rpm and the concentration of solvent 65%. As to the antioxidant potential, extracts, independent of the concentration and type of solvents used, showed a strong action (above 90%). Thus, the process involves extraction optimized ethanol (55%) and acetone (65%) and stirring or 400rpm 500rpm respectively. Regarding the methanol solvent extractor, the data indicate that the combination of a low shear (300 at 450 rpm) with a concentration of solvent in the range of 50 to 65% enhances the extraction capacity. Thus, the red mombin fruit agroindustrial residue can be used as an important source of bioactive to be used for the extraction of natural antioxidants.

Keywords: Antioxidant potential, extraction efficiency, phenolic.

INTRODUÇÃO

Os Compostos bioativos, presentes em partes comestíveis e não comestíveis de vegetais estão relacionados a múltiplos efeitos biológicos, decorrentes de suas propriedades, das quais se destaca a antioxidante (BABBAR *et al.*, 2011). Dentre os compostos que apresentam ação antioxidante encontram-se os compostos fenólicos, metabólitos secundários do metabolismo vegetal, amplamente distribuídos na natureza. Estes fitoquímicos possuem larga aplicação nos setores farmacêutico, cosmético além de servirem como aditivos naturais em alimentos, atribuição que tem ganhado importância crescente (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006 *et al.*, 2006). Porém a atividade exercida por estes compostos depende de diversos fatores, como concentração e estrutura química bem como a forma em que se encontra na matriz alimentar, além de poder ser resultante de sinergismo com outros compostos (GULÇIN, 2012).

Muitos vegetais, a exemplo dos frutos, são processados para fabricação de sucos e outros produtos. Deste processamento resultam as sementes e cascas, fontes naturais de compostos fenólicos, que constituem os resíduos sólidos da agroindústria, muitas vezes descartados de forma inapropriada, causando impactos negativos ao meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2009). A assertiva de que substâncias bioativas se encontram em maior proporção nestes resíduos tem despertado o interesse em desenvolver estudos com o intuito de caracterizar este material. No entanto, por não existir um protocolo universal para a extração destes compostos se faz necessário definir as condições ideais que propiciem a eficiência do processo de extração que, em função da peculiaridade de cada matéria prima e dos fitoquímicos presentes, é influenciada por diversos fatores, dentre eles a polaridade e concentração do solvente, tempo e temperatura de extração, entre outros (Naczki; Shahidi, 2004; ZAO *et al.*, 2006). Desta forma, há a necessidade de selecionar criteriosamente o método de extração mais adequado a cada fonte natural de antioxidante, pois o rendimento da extração está intimamente relacionado às condições de processo.

Para melhor definir as condições para a extração de compostos fenólicos visando à otimização do processo pode-se utilizar a técnica de planejamento fatorial. Esta técnica associada à metodologia de superfície de resposta constitui

uma ferramenta estatística que fornece informações seguras a respeito do processo, minimizando custos e tempo dos experimentos e maximizando o rendimento da extração. Assim, este trabalho teve como objetivo otimizar o processo de extração de compostos fenólicos a partir do resíduo agroindustrial de ciriguela utilizando metodologia de superfície de resposta.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo das amostras

O resíduo de ciriguela (casca, engaço e partes da semente) foi cedido por uma indústria produtora de polpa congelada de frutas, localizada na cidade de Recife/PE. O material foi coletado diretamente da linha de produção e imediatamente transportado para Laboratório de Análises Físico-químicas de Alimentos do Departamento de Ciências Domésticas da UFRPE. Após o descarte das sementes, o resíduo foi submetido à secagem ($50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$) em estufa com circulação de ar, até atingir umidade igual ou inferior a 10%. Em seguida, o resíduo desidratado foi triturados em moinho multi uso (TE 631/2 -Tecnal) e a farinha obtida acondicionada em sacos plásticos de polietileno de alta densidade que foram envolvidos em papel alumínio e armazenados sob congelamento ($-18^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$) até o desenvolvimento dos experimentos.

Extração de fenólicos - Planejamento Fatorial para obtenção de extratos

Para definir as melhores condições de extração dos compostos fenólicos da farinha do resíduo de ciriguela, foi empregada à técnica de planejamento fatorial, tipo Delineamento Central Composto Rotacional 2^2 (DCCR). Tendo como variáveis independentes a velocidade de agitação (400 a 800 rpm) e concentração do solvente -, acetona, metanol e etanol (40% a 70%) e como variável dependente o teor de fenólicos totais (Tabela 1).

Para cada ensaio da matriz de planejamento (Tabela 1), 4g da farinha de ciriguela foram misturadas com 100 ml do solvente e mantidas sob agitação, em agitador mecânico digital (TE – 039/1 - Tecnal). O tempo de agitação e a temperatura foram fixados em 30 minutos e 50°C , respectivamente. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 4000 rpm, por 15 minutos (centrífuga CT-6000 R-CIENTEC). Alíquotas dos extratos foram submetidas às determinações de

fenólicos totais, utilizando reagente Folin-Ciocalteau (Merck) e curva de padrão de ácido gálico (WETTASINGHE; SHAHIDI, 1999) e da capacidade de sequestrar o radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazina (DPPH) (%) (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995). Os resultados foram expressos, respectivamente, em μg em equivalente de ácido gálico por mL do extrato (μg EAG. mL^{-1}) e em % de sequestro do radical DPPH.

Tabela 1. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - Delineamento Composto Central Rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis independentes, para obtenção de extratos hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico a partir de farinha do resíduo de ciriguela.

Ensaio	Variáveis independentes	
	Agitação (rpm)	Concentração do solvente (%)
1	-1 (542)	-1 (50,6)
2	+1 (658)	-1 (50,6)
3	-1 (542)	+1 (59,4)
4	+1 (658)	+1 (59,4)
5	-1,41 (400)	0 (55)
6	+1,41 (800)	0 (55)
7	0 (600)	-1,41 (40)
8	0 (600)	+1,41 (70)
9	0 (600)	0 (55)
10	0 (600)	0 (55)
11	0 (600)	0 (55)

Com base nos resultados desse primeiro planejamento, aplicou-se outro Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para obtenção dos extratos hidrometanólico e hidroacetônico, empregando novas faixas de valores para as variáveis independentes, segundo as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - Delineamento Composto Central Rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis independentes, para obtenção de extratos hidroacetônico, a partir de farinha do resíduo de ciriguela.

Ensaio	Valores codificados	
	Agitação	Conc. de solvente (%)
1	-1 (529)	-1 (54,4)
2	+1 (671)	-1 (54,4)
3	-1 (529)	+1 (75,6)
4	+1 (671)	+1 (75,6)
5	-1,41 (500)	0 (65)
6	+1,41 (700)	0 (65)
7	0 (600)	-1,41 (50)
8	0 (600)	+1,41 (80)
9	0 (600)	0 (65)
10	0 (600)	0 (65)
11	0 (600)	0 (65)

Tabela 3. Matriz do delineamento fatorial 2^2 - composto central rotacional, níveis codificados e decodificados das variáveis, para obtenção de extratos hidrometanólico, a partir de farinha do resíduo da ciriguela.

Ensaio	Valores codificados	
	Agitação	Conc. de solvente (%)
1	-1 (344)	-1 (54,4)
2	+1 (556)	-1 (54,4)
3	-1 (344)	+1 (75,6)
4	+1 (556)	+1 (75,6)
5	-1,41 (300)	0 (65)
6	+1,41 (600)	0 (65)
7	0 (450)	-1,41 (50)
8	0 (450)	+1,41 (80)
9	0 (450)	0 (65)
10	0 (450)	0 (65)
11	0 (450)	0 (65)

Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de regressão (ANOVA) para a geração dos gráficos de superfície de resposta. Para isso foi utilizado o programa estatístico “Statistic - for Windows” (versão 7, StatSoft, Inc., Tulsa, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1° Planejamento Experimental

O resíduo de ciriguela foi submetido à extração com os solventes cujas condições de execução dos ensaios e resultados estão apresentados na Tabela 4. Analisando a capacidade de extração de cada solvente, verificar-se que a acetona seguida do etanol foram os solventes que apresentaram os melhores resultados, entretanto para a faixa estudada apenas o etanol apresentou resultados estatisticamente significativos e preditivos como demonstram as Tabelas 05 a 08. Em relação ao etanol, o maior teor de compostos fenólicos ($1573\mu\text{g. mL}^{-1}$) foi extraído ao empregar agitação de 800 rpm e concentração de solvente de 55%, enquanto que o menor teor de fenólicos ($1127\mu\text{g. mL}^{-1}$) foi obtido com agitação de 600rpm e concentração de solvente de 40%. Observa-se, ainda, que independente da velocidade de agitação, os maiores teores de fenólicos foram obtidos com etanol na concentração de 55% (ensaios 5, 6, 9, 10 e 11) (Tabela 4), demonstrando a influência da concentração do solvente no processo de extração em detrimento da velocidade de agitação (Tabela 5, Figura 1). Pompeu, Silva e Rogez (2009) empregando planejamento fatorial para a otimização do processo de extração de fenólicos e antocianinas a partir do açai, evidenciaram que a maior extração destes constituintes é conseguida com etanol na concentração de 70% a 80%. O uso do etanol para extração de compostos fenólicos de diferentes fontes naturais tem sido preferencialmente empregado, pois além de ser eficaz para extração destes fitoquímicos é um solvente que não apresenta toxicidade (RODRIGUES-ROJO *et al.*, 2012). No entanto, a concentração apropriada para o maior rendimento do extrato é dependente da matéria prima.

Tabela 4. Matriz do Planejamento Experimental para a obtenção de extratos hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico a partir da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos).

Ensaio	Valores codificados		Teor de Fenólicos ($\mu\text{g/mL}$)		
	Agitação	Concentração solvente (%)	Etanol	Metanol	Acetona
1	-1 (542)	-1 (51)	1313	1511	1935
2	+1 (658)	-1 (51)	1302	1365	1575
3	-1 (542)	+1 (59)	1408	1641	1911
4	+1 (658)	+1 (59)	1486	1659	2049
5	-1,41 (400)	0 (55)	1520	1699	1931
6	+1,41 (800)	0 (55)	1573	1473	1329
7	0 (600)	-1,41 (40)	1127	1301	1385
8	0 (600)	+1,41 (70)	1219	1479	3249
9	0 (600)	0 (55)	1503	1473	2261
10	0 (600)	0 (55)	1555	1453	2122
11	0 (600)	0 (55)	1511	1488	2146

Tabela 5. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidroetanólico ($R^2= 0,9776$)

	Efeito	Erro Puro	T	p	-95%	+95%
Média*	1523,000	18,18337	83,7579	0,000000	1476,258	1569,742
Agitação (L)	35,488	22,26999	1,5935	0,171918	-21,758	92,735
Agitação (Q)	32,250	26,50659	1,2167	0,278020	-35,887	100,387
Conc. Solvente (L)*	102,277	22,26999	4,5926	0,005880	45,030	159,524
Conc. Solvente (Q)*	-341,250	26,50659	-12,8742	0,000050	-409,387	-273,113
Agitação (L) x Conc. Solvente (L)	44,500	31,49452	1,4129	0,216789	-36,459	125,459

*efeito significativo ($p < 0,05$)

A análise dos dados dos experimentos com etanol (ANOVA – Tabela 6) evidencia pelo valor do teste F (43,75) que os resultados são significativos e preditivos, com coeficiente de determinação de 98% ($R^2=0,9776$) e $p < 0,05$.

Sendo representado pelo modelo (Equação 01) e superfícies de resposta (Figura 1)

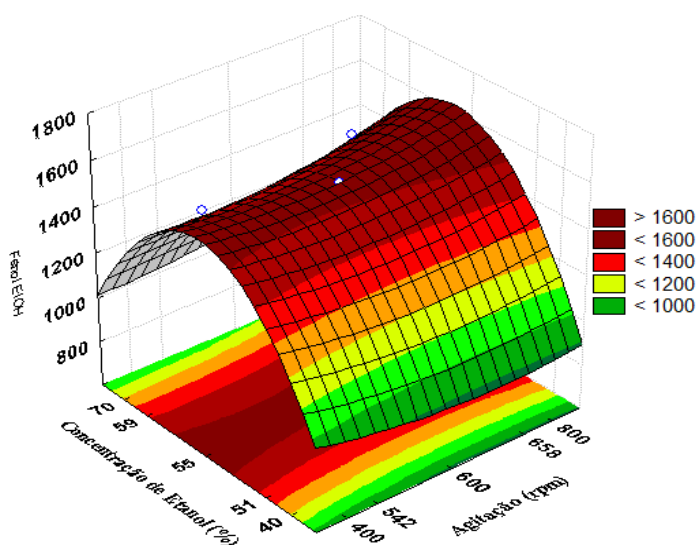
$$[\text{Teor de Fenólicos}] = 1.523 + 51,14[\text{etanol}] - 170,63[\text{etanol}]^2 \quad (\text{Equação 01})$$

Tabela 6 – ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente etanol

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	R ²	P
Regressão	217003,0	5	43400,6	43,75	0,9776	<0,005
Residual	4959,5	5	991,9			
Total	221962,5	10				

$$F_{0,05; 5;5} = 10,97$$

Figura 1. Superfícies de respostas para teor de fenólicos em função da concentração de etanol e agitação.



Observa-se na Figura 1 que independente da velocidade de agitação os maiores teores de fenólicos foram obtidos com concentração de etanol em torno de 55%. Sendo assim, visando à economia do processo, pode-se fixar a agitação em 400rpm.

A concentração do solvente acetona e metanol também influencia a extração dos fenólicos. Com a acetona, o maior teor de fenólicos foi extraído com o solvente na concentração de 70% e a agitação de 600rpm, porém quantidades expressivas de fenólicos também foram conseguidas com a acetona a 55% e a agitação de 600rpm. Analisando o efeito das variáveis sobre a extração dos fenólicos constata-se que apenas a concentração apresentou efeito significativo (Tabelas 7), indicando que concentrações a 70% ou 50% favorecem uma maior extração de fenólicos. Na análise dos dados experimentais (Tabela 8) foi evidenciado pelo valor do teste F (2,95), que os resultados não foram significativos.

Tabela 7. Efeito das variáveis sobre a concentração de fenólicos utilizando solvente hidroacetônico ($R^2= 0,7472$)

	Efeito	Erro Puro	t	p	-95%	+95%
Média*	2176,333	212,9788	10,21854	0,000154	1628,85	2723,813
Agitação (L)	-268,339	260,8447	-1,02873	0,350775	-938,86	402,184
Agitação (Q)	-599,333	310,4673	-1,93042	0,111430	-1397,42	198,748
Conc. Solvente (L)*	771,524	260,8447	2,95779	0,031600	101,00	1442,046
Conc. Solvente (Q)	87,667	310,4673	0,28237	0,788975	-710,42	885,748
Agitação (L) x Conc. Solvente (L)	249,000	368,8902	0,67500	0,529625	-699,26	1197,262

*efeito significativo ($p < 0,05$)

Tabela 8 – ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente hidroacetônico

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	R^2	p
Regressão	2.011.280,39	5	402.256,078	2,95	$R^2=0,7472$	$<0,005$
Residual	680.399,79	5	136.076,96			
Total	2.691.680,18	10				

$$F_{0,05; 5;5} = 10,97$$

Em resíduo de caju, a acetona conseguiu extrair quantidades expressivas de fenólicos (1125 a 1722 μ g/mL), no entanto foi constatado que a concentração do solvente tem influência significativa sobre o processo, ficando limitada a extração a uma faixa de concentração em torno dos 50% (Andrade, 2013). Silva

(2013) relata ser a acetona a 60% o mais eficiente para a extração de fenólicos a partir da farinha do resíduo de abacaxi. Caetano *et al.*, (2009) utilizando metanol (80%) e acetona (80%) para a extração de compostos fenólicos em resíduo de acerola constatou que a acetona foi mais eficaz na extração de fenólicos (5954µg/mL) do que o metanol (1408 µg/mL), reforçando a teoria de que a eficiência do solvente é dependente da matéria prima.

Para o metanol observa-se que mantendo a concentração do solvente em 55%, ao aumentar a agitação de 400 para 800rpm ocorre redução no teor de fenólicos extraído. Evidencia-se, também, que a agitação na faixa de 500 a 650rpm e fixando a concentração do solvente em 60% favorecerá a extração dos compostos fenólicos (Tabela 4). A análise do efeito das variáveis (Tabela 9) e a ANOVA (Tabela 10) sobre a extração dos fenólicos revela que apenas a concentração apresenta efeito significativo, indicando que concentrações muito altas ou muito baixas do solvente extraem menores quantidades de fenólicos.

Tabela 9. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidrometanólico ($R^2 = 0,8965$)

	Efeito	Erro puro	t	p	-95%	+95%
Média*	1471,333	31,82001	46,23925	0,000000	1389,537	1553,129
Agitação (L)	-111,903	38,97139	-2,87142	0,034937	-212,082	-11,724
Agitação (Q)	142,667	46,38523	3,07569	0,027605	23,430	261,904
Conc. Solvente (L)*	168,933	38,97139	4,33478	0,007466	68,753	269,112
Conc. Solvente (Q)*	-53,333	46,38523	-1,14979	0,302237	-172,570	65,904
Agitação (L) x Conc. Solvente (L)	82,000	55,11387	1,48783	0,196958	-59,675	223,675

*efeito significativo ($p < 0,05$)

Tabela 10 – ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente metanol

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	R^2	p
Regressão	131.613,9	5	26.322,78	8,66	0,8965	<0,005
Residual	15187,69	5	3.037,54			
Total	146801,64	10				

$F_{0,05; 5;5} = 10,97$

Dessa forma, a análise de efeitos (Tabelas 7 e 9) e a ANOVA (Tabelas 8 e 10), tanto para a acetona quanto para o metanol, apontam a tendência para a escolha de uma nova faixa de valores, a serem utilizados em um segundo planejamento com vistas a estabelecer novos parâmetros para extração com estes dois solventes.

2° Planejamento Experimental

A extração com metanol, nas condições testadas, possibilitou a obtenção de extratos com teor de fenólicos em torno de 1500 a 1700 $\mu\text{g/ml}$, exceto para o ensaio 8, com o solvente na concentração de 80% e extraiu a menor quantidade (1400 $\mu\text{g/ml}$) de fenólicos (Tabela 11). Evidencia-se que os teores máximos de fenólicos (1726 $\mu\text{g/ml}$, 1757 $\mu\text{g/ml}$ e 1719 $\mu\text{g/ml}$) foram conseguidos ao empregar velocidade de agitação de 344 rpm, 300rpm e de 450rpm e concentração de metanol 54,4%, 65% e 55% (ensaios 01, 05 e 7, respectivamente). A análise dos efeitos demonstra que, tanto a concentração do metanol quanto a velocidade de agitação apresentaram efeitos significativos (Tabela 12). A interpretação dos resultados indica que aumentos de concentrações com elevadas agitações favorecem uma redução na capacidade extrativa do metanol. Porém, a combinação de uma baixa agitação (300 a 450 rpm) com valores intermediários da concentração do solvente (50 a 65%) acentua a capacidade de extração. No entanto, para a faixa estudada, considerando o coeficiente de determinação de 87%, para $p < 0,05$, $F = 6,54$ (ANOVA, Tabela 13) estes dados não são significativos e nem preditivos. A Equação 02 não corresponde ao processo, apenas poderá ser utilizada para o cálculo do desvio.

Tabela 11. Matriz do Planejamento Experimental para obtenção do extrato hidrometanólico da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos)

Valores codificados			
Ensaio	Agitação	Conc. de solvente (%)	Teor de Fenólicos (µg/ml)
1	-1 (344)	-1 (54,4)	1726
2	+1 (556)	-1 (54,4)	1673
3	-1 (344)	+1 (75,6)	1615
4	+1 (556)	+1 (75,6)	1504
5	-1,41 (300)	0 (65)	1757
6	+1,41 (600)	0 (65)	1579
7	0 (450)	-1,41 (50)	1719
8	0 (450)	+1,41 (80)	1407
9	0 (450)	0 (65)	1576
10	0 (450)	0 (65)	1661
11	0 (450)	0 (65)	1589

Tabela 12. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidrometanólico ($R^2 = 0,86731$)

	Efeito	Erro Puro	t	p	-95%	+95%
Média*	1608,667	30,86740	52,11539	0,000000	1529,319	1688,014
Agitação (L)*	-132,933	37,80469	-3,51630	0,016986	-230,113	-35,752
Agitação (Q)	66,333	44,99658	1,47419	0,200436	-49,334	182,001
Conc. Solvente (L)*	-151,309	37,80469	-4,00238	0,010299	-248,489	-54,129
Conc. Solvente (Q)	-38,667	44,99658	-0,85932	0,429426	-154,334	77,001
Agitação (L) x Conc. Solvente (L)	-29,000	53,46391	-0,54242	0,610820	-166,433	108,433

*efeito significativo ($p < 0,05$)

Tabela 13 – ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente metanol

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	R^2	P
Regressão	93.414,3	5	18.682,86	6,54	0,86731	<0,005
Residual	14.291,9	5	2858,39			
Total	107706,2	10				

$F_{0,05; 5;5} = 10,97$

$$[\text{Teor de Fenólicos}] = 1608,67 - 66,47[\text{Agitação}] - 75,65[\text{metanol}] \quad (\text{Equação 02})$$

Para a extração com acetona, os melhores resultados foram obtidos empregando velocidade de agitação de 529 rpm e concentração de 54,4% (ensaio 1); velocidade de agitação de 500 rpm e concentração de 65% (ensaio 5) e velocidade de agitação de 600 rpm e concentração de 65% (ponto central) cujos teores de fenólicos totais foram 2224,8 µg/ml, 2321,9 µg/ml e 2254,4 µg/ml (valor médio do ponto central), respectivamente. Entretanto, a agitação de 500 rpm combinada com concentração de 65% propicia a extração do maior teor de fenólicos (Tabela 14). A análise dos efeitos das variáveis indica que agitação muito alta ou muito baixa pode reduzir a eficiência extrativa (Tabela 15) e a ANOVA (Tabela 16) demonstra que os resultados obtidos são significativos (valor do coeficiente de determinação de 98%, para $p < 0,05$) e preditivos ($F=83,11$), sendo representado pelo modelo (Equação 03) e superfícies de resposta (Figura 2)

Tabela 14. Matriz do Planejamento Experimental para obtenção do extrato hidroacetônico da farinha do resíduo de ciriguela - valores codificados e reais para as variáveis independentes e respostas (concentração de fenólicos)

Valores codificados			
Ensaio	Agitação	Conc. de solvente (%)	Teor de Fenólicos (µg/ml)
1	-1 (529)	-1 (54,4)	2224,8
2	+1 (671)	-1 (54,4)	1304,7
3	-1 (529)	+1 (75,6)	2176,3
4	+1 (671)	+1 (75,6)	1829,0
5	-1,41 (500)	0 (65)	2321,9
6	+1,41 (700)	0 (65)	1438,5
7	0 (600)	-1,41 (50)	1583,8
8	0 (600)	+1,41 (80)	2164,8
9	0 (600)	0 (65)	2278,4
10	0 (600)	0 (65)	2223,1
11	0 (600)	0 (65)	2264,7

Tabela 15. Efeito das variáveis sobre a extração de compostos fenólicos em farinha de resíduo de ciriguela utilizando solvente hidroacetônico ($R^2= 0,98811$).

	Efeito	Erro Puro	t	p	-95%	+95%
Média*	2255,400	33,40169	67,5235	0,000000	2169,538	2341,262
Agitação (L)*	-629,179	40,90854	-15,3801	0,000021	-734,338	-524,020
Agitação (Q)*	-371,975	48,69091	-7,6395	0,000611	-497,139	-246,811
Conc. Solvente (L)*	324,365	40,90854	7,9290	0,000514	219,206	429,523
Conc. Solvente (Q)*	-377,875	48,69091	-7,7607	0,000568	-503,039	-252,711
Agitação (L) x Conc. Solvente (L)*	286,400	57,85342	4,9504	0,004283	137,683	435,117

*efeito significativo($p<0,05$)

Tabela 16 – ANOVA para a resposta teor de Fenólicos com solvente acetona

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F	R^2	P
Regressão	1390913	5	278182,6	83,11	0,98811	<0,005
Residual	16735	5	3347,0			
Total	1407648	10				

$$F_{0,05; 5;5} = 10,97$$

$$[\text{Teor de Fenólicos}] = 2255,4 - 314,59[\text{agitação}] - 185,99[\text{agitação}]^2 + 162,18[\text{acetona}] - 188,94[\text{acetona}]^2 + 143,2[\text{agitação} \times \text{acetona}] \quad (\text{equação 03})$$

Análise da superfície de resposta (Figura 02) revela que a eficiência da extração ocorre ao empregar velocidade de agitação na faixa de 400 a 530rpm e solvente na concentração de 65%. Pode-se, portanto, eleger com condições ideais a agitação de 500rpm e a concentração do solvente de 65%. Na Tabela 17 encontram-se os resultados experimentais e o predito pelos modelos para o etanol (primeiro planejamento experimental) e acetona (segundo planejamento experimental). Considerando que os resultados da extração com o metanol não foram preditivos, os mesmos não foram utilizados para o estudo de validação da otimização, o modelo gerado (Equação 03) que apresenta tendências de comportamento do processo de extração foi utilizando apenas para o cálculo do desvio (Tabela 17).

Figura 2. Superfícies de respostas para teor de fenólicos em função da concentração de Acetona X velocidade de agitação.

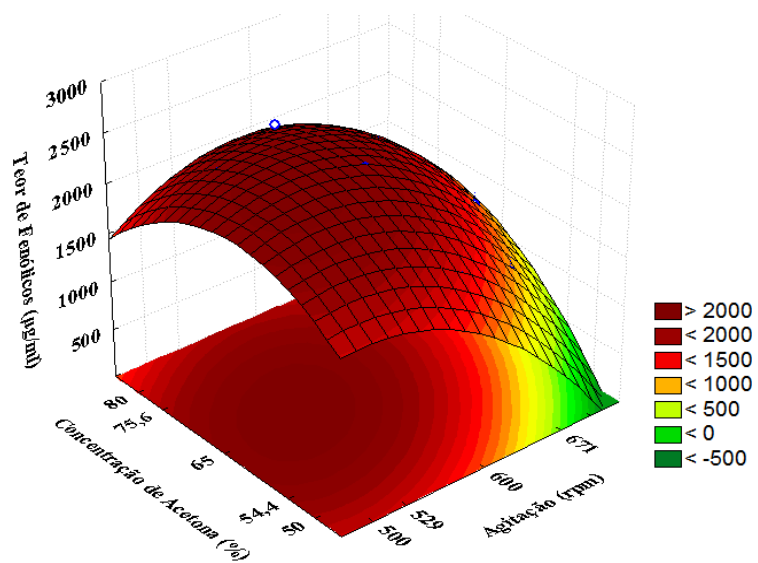


Tabela 17. Valores experimentais e teóricos (modelo) obtidos pelos Delineamentos Composto Central Rotacional contendo as variáveis dependentes agitação e concentração de etanol (1ºPlanejamento), metanol (2ºPlanejamento) e acetona (2ºPlanejamento) contendo os valores codificados e reais e independentes teor de fenólicos experimental e estimado pelo modelo* e o Desvio

Etanol (1ºPlanejamento) R ² =0,9776			Metanol* (2ºPlanejamento) R ² =0,8965			Acetona (2ºPlanejamento) R ² =0,9881		
Teor de Fenólicos (Experimental) (µg/ml)	Teor de Fenólicos (Modelo) (µg/ml)	Desvio	Teor de Fenólicos (Experimental) (µg/ml)	Teor de Fenólicos (Modelo) (µg/ml)	Desvio	Teor de Fenólicos (Experimental) (µg/ml)	Teor de Fenólicos (Modelo) (µg/ml)	Desvio
1313,00	1301,23	-11,77	1726	1750,79	24,79	2224,80	2176,08	-48,72
1302,00	1301,23	-0,77	1673	1617,85	-55,15	1304,70	1260,50	-44,20
1408,00	1403,51	-4,49	1615	1599,49	-15,51	2176,30	2214,04	37,74
1486,00	1403,51	-82,49	1504	1466,55	-37,45	1829,00	1871,26	42,26
1520,00	1523,00	3,00	1757	1702,39	-54,61	2321,90	2329,21	7,31
1573,00	1523,00	-50,00	1579	1514,95	-64,05	1438,50	1442,06	3,56
1127,00	1111,66	-15,34	1719	1715,34	-3,66	1583,80	1651,09	67,29
1219,00	1255,88	36,88	1407	1502,00	95,00	2164,80	2108,44	-56,36
1503,00	1523,00	20,00	1576	1608,67	32,67	2278,40	2255,40	-23,00
1555,00	1523,00	-32,00	1661	1608,67	-52,33	2223,10	2255,40	32,30
1511,00	1523,00	12,00	1589	1608,67	19,67	2264,70	2255,40	-9,30

*Para o metanol o modelo só representa tendências, considerando que não teve significância estatística e não foi preditivo.

Considerando que apenas os resultados obtidos para a extração de fenólicos com o solvente etanol e com a acetona apresentaram significância estatística e que a concentração do solvente foi a única variável que exerceu influência na eficiência do processo de extração, foram realizados mais 04 ensaios (02 com etanol e 02 com acetona) com o intuito de validar este resultado. As condições destes ensaios referentes à concentração dos solventes foram as mesmas dos ensaios 05 da Tabela 4 (55% etanol) e da Tabela 14 (65% acetona), tidas como as mais eficientes. No entanto, a velocidade de agitação foi alterada nos ensaios com etanol para 300 e 500rpm e com acetona para 300 e 400rpm. Na Tabela 18, evidencia-se que o aumento ou a diminuição da velocidade de agitação não altera de forma expressiva a quantidade de fenólicos extraída. Desta forma, constata-se que a velocidade de agitação não influencia o processo de extração desde que seja mantida a concentração adequada do solvente extrator.

Tabela 18: Validação da extração dos fenólicos do resíduo de ciriguela empregando etanol e acetona

Solventes	Etanol 55%		Acetona 65%			
	400rpm (Planejamento Experimental 1- ensaio 5)	300rpm	500rpm	500rpm (Planejamento Experimental 2- ensaio 5)	400rpm	400rpm
Fenólicos totais (µg/mL)	1520	1503	1526	2321	2422	2466

Avaliação do Potencial de Sequestro (DPPH)

O estudo do processo de extração dos compostos fenólicos tem sua importância pautada na aplicação destes componentes em diversos setores industriais, como por exemplo, indústria de alimentos, cosmética e farmacêutica, em função, principalmente, de sua propriedade antioxidante. Entretanto, a ação antioxidante está relacionada com a estrutura química do composto a qual determina o seu mecanismo de ação, ou seja, se atuará como sequestrador de radical, como quelante de metais ou outras reações (CRAFT, *et al.*, 2012; GARCIA-SALAS, 2010). Assim, considerando que no extrato existe uma mistura de compostos com diversificada estrutura química é necessário avaliar o potencial antioxidante desse extrato, fornecendo subsídios importantes para etapas

posteriores relacionadas à identificação dos compostos e sua aplicação em produtos alimentares.

Desta forma, os extratos obtidos em cada condição utilizada no processo de extração foram submetidos à avaliação do seu potencial de sequestro do radical DPPH. Evidencia-se que em todos os ensaios, independente da concentração de fenólicos totais, os extratos apresentaram capacidade antioxidante superior a 90% (Tabela 19). Segundo Melo et al. (2008), a ação antioxidante pode ser classificada em forte, intermediária ou fraca quando o percentual de sequestro do radical DPPH atinge valores acima de 70%, entre 60 e 70% e abaixo de 50%, respectivamente. Considerando esta classificação, todos os extratos exibiram um forte potencial antioxidante.

Tabela 19. Valores do teor de fenólicos extraídos utilizando etanol (1ºPlanejamento), metanol (2ºPlanejamento) e acetona (2ºplanejamento) e ação antioxidante (DPPH) com 10 minutos de reação.

Ensaio	Etanol (1ºPlanejamento) R ² =0,9776		Metanol (2ºPlanejamento) R ² =0,8965		Acetona (2ºPlanejamento) R ² =0,9881	
	Teor de Fenólicos (µg/ml)	DPPH (%) 10 min	Teor de Fenólicos (µg/ml)	DPPH (%) (10 min)	Teor de Fenólicos (µg/ml)	DPPH (%) 10 min
01	1313	93,39	1511	94,69	2224,8	94,28
02	1302	92,86	1365	95,49	1304,7	94,35
03	1408	94,14	1641	95,39	2176,3	94,44
04	1486	94,14	1659	94,79	1829,0	94,35
05	1520	93,71	1699	95,69	2321,9	94,44
06	1573	94,24	1473	95,59	1438,5	95,04
07	1127	92,96	1301	94,79	1583,8	95,24
08	1219	94,24	1479	93,49	2164,8	94,84
09	1503	94,03	1473	93,39	2278,4	94,05
10	1555	94,46	1453	94,59	2223,1	94,94
11	1511	94,14	1488	94,39	2264,7	94,15

Verifica-se, portanto, que a condição utilizada na extração não interfere no potencial antioxidante do extrato, entretanto quanto maior for a concentração dos compostos fenólicos extraídos, menores serão os custos operacionais considerando a possibilidade de uma maior distribuição e aplicação industrial.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o resíduo agroindustrial de ciriguela apresenta teor relevante de compostos fenólicos que podem ser eficientemente extraídos com etanol, acetona ou metanol. A otimização do processo de extração foi conseguida com etanol (55%) ou acetona (65%) e agitação de 400rpm ou de 500rpm, respectivamente. Quanto ao solvente extrator metanol, os dados indicam que a combinação de uma baixa agitação (300 a 450 rpm) com concentração do solvente na faixa de 50 a 65% acentua a capacidade de extração. Todos os extratos (hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico), independente da concentração de fenólicos, exibiram um forte potencial antioxidante (>90%), demonstrando que a condição utilizada na extração não interfere no potencial antioxidante do extrato. Sendo assim, a obtenção eficiente de extratos a partir do resíduo de ciriguela possibilita vislumbrar a sua aplicação em produtos alimentícios na perspectiva de reduzir o emprego de antioxidantes sintéticos.

REFERENCIAS

ANDRADE, R. A. M. S. **Resíduo Agroindustrial do Caju (*Anacardium occidentale L.*): Fitoquímicos Bioativos e Potencial Antioxidante**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 91p, 2013.

ARAÚJO, C.R. **Cascas Liofilizadas de Manga Tommy Atkins: Teor de Fitoquímicos Bioativos e Potencial Antioxidante**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 130p, 2012.

BABBAR, N.; OBEROI, H.S.; UPPAL, D.S.; PATIL,R.T. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. **Food Research International**, v. 44, p. 391–396, 2011.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products:Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry** v.99, 191-203, 2006.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-30, 1995.

CAETANO, A.C.S; MELO, E.A.; LIMA, V.L.G.; MACIEL, M.I.S.; ARAÚJO, C.R.; Extração de antioxidante de resíduos agroindustriais de acerola.**Brazilian Journal Food and Technology**, v.12, n.2, p.155-160, 2009.

CRAFT, B.D; KERRIHARD, A.L.; AMAROWICZ, R.; PEGG, R.B. Phenol – based antioxidants and the in vitro methods used for their assessment. Comprehensive Reviews in **Food Science and Food Safety**, v.11, n.2, p.148-173, 2012.

GARCIA-SALAS, P.; MORALES-SOTO, A.; SEGURA-CARRETERO,A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. **Molecules**, v.15, p.8813-8826, 2010.

GULÇIN, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. **Archives in Toxicology**, v. 86, p. 345 – 391, 2012.

MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA,V.L.A.G.; NASCIMENTO, R.J.Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v.44, n.2, p.193-201, 2008.

NACZK, M.; SHAHIDI, F.Extraction and analysis of phenolic in food. **Journal of chromatography A**, v.1054, p.95-111, 2004.

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

POMPEU, D.R.; SILVA, E.M.; ROGEZ. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v.100, p.6076–6082, 2009.

RODRIGUEZ-ROJO, S.; VISENTIN, A.; MAESTRI, D.; COCERO, M. J. Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 98–103, 2012.

SILVA, A.M. **Compostos fenólicos e potencial antioxidante da farinha do resíduo de abacaxi (Ananas comosus)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE, 81p, 2013.

WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, F. Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **JournalofAgriculturalandFoodChemistry**, v.47, p.1801-1812, 1999.

ZAO, H.; DONG, J.; LU, J.; CHEN, J.; LI, Y.; SHAN, L.; LIN, Y.; FAN, W.; GU,G. Effect of extraction solvent mixtures on antioxidant activity evaluation and their extraction capacity and selectivity for free phenolic compounds in Barley (*Hordeum vulgare* L). **Journal of agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.7277-7286, 2006

6 CAPÍTULO II

ARTIGO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E POTENCIAL ANTIOXIDANTE DA FARINHA DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE CIRIGUELA

RESUMO

Os resíduos agroindustriais provenientes do processamento de frutas ainda detêm em sua constituição fitoquímicos, muitos dos quais com propriedade antioxidante. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo caracterizar físico-quimicamente resíduo agroindustrial de ciriguela e averiguar a sua capacidade antioxidante. Sendo assim, o resíduo, após desidratado, foi reduzido a farinha e submetido à determinação da composição química de macro e micronutrientes, de compostos bioativos (carotenoides totais, ácido ascórbico e compostos fenólicos), a obtenção de extratos hidroetanólico e hidroacetônico para avaliar sua ação antioxidante em ensaios de captura de radicais (DPPH e ABTS), do poder redutor do ferro e em sistema modelo β -caroteno/ácido linoleico. O resíduo apresenta elevado teor de carboidrato total ($80,88\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$), além de quantidades expressivas de carotenoides totais ($167,9\ \mu\text{g}\cdot \text{g}^{-1}$); ácido ascórbico ($45,65\ \text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$) e fenólicos totais ($1901\ \text{a}\ 2901\text{mg}\ \text{EAG}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Dentre os minerais presentes neste resíduo, o cálcio ($2.245\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$), potássio ($11.890\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$), fósforo ($1726\ \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) e magnésio ($1.290\ \text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) se encontram em maior quantidade. O extrato hidroacetônico com maior teor de fenólicos totais exibiu forte capacidade de sequestro dos Radicais DPPH e ABTS, e forte poder redutor além de ser eficiente em meio lipídico. O resíduo de ciriguela pode ser considerado um material interessante tanto para integrar formulações de produtos como para a extração de compostos bioativos a serem incorporados em alimentos como antioxidante natural.

Palavras chave: Resíduo agroindustrial, compostos fenólicos, capacidade antioxidante.

ABSTRACT

Agroindustrial wastes from fruit processing still have in their constitution phytochemicals, many of which have antioxidant properties. Within this context, this work aimed to characterize physicochemically agroindustrial residue of red mombin fruit and ascertain its antioxidant capacity. Thus, the residue, after dried, the flour was reduced and subjected to determination of the chemical composition of macro and micro nutrients, bioactive compounds (carotenoids, ascorbic acid and phenolic compounds), obtaining and hidroacetônico hydroethanolic extracts to evaluate their antioxidant action in radical scavenging assays (DPPH and ABTS), the reducing power of iron and β -carotene in model / linoleic acid system. The residue has a high content of total carbohydrates (80,88g.100g⁻¹), and significant quantities of carotenoids (167.9 mg-1 g.); ascorbic acid (45.65 mg. 100g⁻¹) and total phenolics (1901 to 2901mg EAG. 100g⁻¹). Among the minerals present in this residue, calcium (2.245mg.Kg⁻¹), potassium (11.890mg.Kg⁻¹), phosphorus (1726 mg.Kg⁻¹) and magnesium (1.290 mg.Kg⁻¹) are in greater amount. The hidroacetônico extract with higher total phenolic content exhibited strong sequestration capacity of DPPH and ABTS radicals, and strong reducing power besides being efficient in lipid environment. The residual red mombin fruit can be considered an interesting materials include formulations for both product and for the extraction of bioactive to be incorporated into foods as a natural antioxidant compounds.

Keywords: Agroindustrial residue, phenolic compounds, antioxidant capacity.

INTRODUÇÃO

A cirigueleira é uma fruteira tropical pertencente à família Anacardiaceae e ao gênero Spondias. O fruto, considerado exótico, possui película fina de coloração verde, quando imaturo, e amarelo ou vermelho quando maduro. A Ciriguela apresenta polpa amarelada, doce acidulada, caroço relativamente grande e esponjoso, e aroma bastante agradável (LIRA JÚNIOR *et al.*, 2010). Esse fruto é bastante atrativo e apresenta qualidades sensoriais e nutritiva, podendo ser consumido na forma *in natura*, bem como na forma processada, a exemplo de polpa congelada.

As frutas de maneira geral desempenham um importante papel na alimentação humana, contribuindo para o fornecimento de calorias, sais minerais, vitaminas, fibras e água, promovendo dessa forma, a manutenção da saúde, contudo a composição de uma determinada espécie varia em função de fator genético, bem como em função do local e época de colheita, estágio de maturação, entre outros (SANTOS *et al.*, 2010).

Os resíduos agroindustriais provenientes do processamento de frutas, a exemplo da ciriguela, merecem especial atenção por possuírem em sua composição compostos biologicamente ativos dentre os quais se destacam os compostos fenólicos. Estes fitoquímicos exibem um forte potencial antioxidante, em decorrência de sua estrutura química, podendo atuar como redutores de oxigênio singlete nas reações de oxidação lipídica e na quelação de metais, iniciadores das reações de autoxidação (ROCKENBACH *et al.*, 2008; MOLYNEUX, 2004). Podem agir tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (CHUN, 2005).

As reações oxidativas que ocorrem nos alimentos são responsáveis pelas perdas de características sensoriais e nutricionais que comprometem a qualidade e segurança dos produtos (BABBAR *et al.*, 2011). Para inibir estas reações, antioxidantes sintéticos, como Butil hidroxitolueno (BHT), butil hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroxi-quinona (TBHQ), tri-hidroxi-butil-fenona (THBP) e propil galato (PG) são comumente utilizados pela indústria para aumentar a vida de prateleira dos alimentos processados. Entretanto, estudos têm demonstrado que estes aditivos podem causar efeitos adversos à saúde (VADLAPUDI *et al.*, 2012; PESCHEL *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2011). Esta constatação tem impulsionado a

busca por antioxidantes naturais que possam substituir total ou parcialmente os antioxidantes sintéticos. Sendo assim, tem levado pesquisadores à avaliação da atividade antioxidante de vários materiais vegetais (KULISIC *et al.*, 2004).

Neste sentido, vários ensaios antioxidantes têm sido desenvolvidos. Alguns deles determinam a habilidade dos antioxidantes para seqüestrar radicais livres gerados no meio da reação, outros avaliam o poder antioxidante redutor do composto, outros, ainda, avaliam a eficiência dos antioxidantes em inibir a peroxidação lipídica através da quantificação dos produtos da reação, bem como dos produtos de decomposição da peroxidação lipídica ou medindo a inibição da oxidação do lipídio do sistema pelo antioxidante a ser testado.

Contreras-Calderón *et al.*, (2011) utilizando o ensaio do ABTS (2,2'-azino-bis (3 etilbenzo-tiazolone-6-acido sulfônico) e do FRAP (poder antioxidante redutor), avaliaram a capacidade antioxidante de polpa, pele e semente de vinte e quatro frutas exóticas da Colombia. Em outro estudo realizado por Kubola; Siriamornpun, (2011), o ensaio do DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazina) e do FRAP foram empregados para avaliar a capacidade antioxidante de diferentes frações da fruta Thai gac. (*Momordica cochinchinensis* Spreng). Sekhon-Loodu *et al.*, (2013) em extratos ricos em compostos fenólicos de casca de maçãs, também utilizaram os métodos DPPH e FRAP para avaliar a ação antioxidante. Silva *et al.*, (2012) utilizaram os ensaios do DPPH, ABTS e da co-oxidação do β -caroteno e ácido linoleico para avaliar a capacidade antioxidante de casca de umbu cajá.

Assim, diante da constatação de que resíduos agroindustriais constituindo por sementes e cascas de vegetais apresentam em sua composição elevado teor de fitoquímicos com propriedade antioxidante, este estudo objetivou caracterizar físico-quimicamente a farinha das cascas de ciriguela e avaliar, por diferentes métodos, o potencial antioxidante dos seus extratos, frente à perspectiva de utilizá-lo como aditivo natural em alimentos em substituição total e/ou parcial aos antioxidantes sintéticos.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo das amostras

O resíduo de ciriguela (casca, engaço e partes da semente) foi cedido por uma indústria produtora de polpa de fruta congelada, localizada na cidade de Recife/PE. O material foi coletado diretamente da linha de produção e, imediatamente, transportado para Laboratório de Análises Físico-químicas de Alimentos do Departamento de Ciências Domésticas da UFRPE. No laboratório, após a retirada de sementes, o resíduo foi submetido à secagem a 50°C, em estufa com circulação de ar, até atingir umidade igual ou inferior a 10%, e em seguida, triturado em moinho multi uso TE 631/2 (Tecnal). A farinha obtida foi acondicionada em sacos plásticos de polietileno, envolvidos em papel alumínio e armazenada sob congelamento (-18°C) até o desenvolvimento dos experimentos.

Obtenção dos extratos: Para obtenção de extrato hidroetanólico, 4g da farinha de ciriguela foram misturadas com 100 ml de etanol a 55% e submetida à agitação de 400rpm, em agitador mecânico digital (TE – 039/1 - Tecnal), enquanto que para extratos hidroacetônicos empregou-se acetona a 65% e agitação de 500rpm. Para ambos os extratos, o tempo de agitação e a temperatura foram fixados em 30 minutos e 50°C, respectivamente. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 4000 rpm, por 15 minutos, em centrífuga (CT-6000 R-CIENTEC), os sobrenadantes foram coletados e submetidos a determinação do teor de fenólicos totais e aos ensaios da atividade antioxidante.

Determinações analíticas

Caracterização físico-química da farinha do resíduo de ciriguela.

Umidade, Lipídeos, Proteínas e Cinzas: Determinados segundo métodos da AOAC (2005). Os resultados foram expressos em g/100g.

Carboidratos totais: Calculados por diferença (100g - gramas totais de umidade + proteína + lipídios + cinzas) e o resultado expresso em g/100g (Ascar, 1985).

Atividade de água(*aw*): Determinada utilizando o analisador de atividade de água (Aqualab 4TE Decagon Devices) a 25°C.

pH: Mensuração realizada em pH-metro (Tec-3MP, Tecnal), após a diluição das amostras, na proporção de 1:10 (p/v), em água destilada (AOAC, 2005).

Acidez Titulável: Determinada por titulação com solução de NaOH, 0,1N utilizando fenolftaleína como indicador. Os resultados foram expressos em % de ácido cítrico por 100g⁻¹ da amostra (AOAC, 2005)

Açúcares totais e redutores: Quantificados pelo método Lane-Eynon conforme descrito na AOAC (2005).

Determinação dos Principais fitoquímicos bioativos.

Fenólicos Totais: Os extratos hidroetanólico e hidroacetônico foram submetidos à determinação do teor de fenólicos totais, por método espectrofotométrico, com espectro de absorção registrado no comprimento de onda de 725nm, utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Merck), segundo metodologia descrita por Wettasinghe e Shahidi (1999), e curva padrão de ácido gálico (10 a 120µg/mL, com R²= 0,9997). Os resultados foram expressos em µg de fenólicos totais em equivalente de ácido gálico (EAG) por mL do extrato.

Flavonóides Totais: A extração dos flavonóides foi efetuada com etanol a 55% e a quantificação empregando cloreto de alumínio de acordo com metodologia descrita por Dewanto *et al.* (2002). O teor de flavonóides totais foi determinado em espectrofotômetro Shimadzu UV-1650PC, com leitura de absorbância a 510nm, e curva padrão de catequina (50 a 1000 mg/L, com R²= 0,9992). Os resultados foram expressos em mg equivalente de catequina /100g.

Flavonóis Totais: O teor de flavonóis totais foi determinado pelo método descrito por Lees e Francis (1972), em espectrofotômetro Shimadzu UV-1650PC utilizando o espectro de absorção registrado no comprimento de onda de 374nm

coeficiente de absorção de 76,6. Os resultados foram expressos em mg de quercetina por 100g de resíduo.

Carotenóides totais: A extração dos carotenoides foi efetuada segundo método descrito por Rodriguez-Amaya (1999). Os pigmentos foram extraídos com acetona e transferidos para o éter de petróleo. Para quantificação foi utilizado a absorbância registrada a 450nm, o coeficiente de absorvidade ($E^{1\%}_{cm}$) de 2500 e a seguinte expressão matemática:

$$\mu\text{g/g} = \frac{\text{Volume} \times \text{absorbância} \times 10^6}{E^{1\%}_{cm} \times \text{peso amostra}}$$

Todas as etapas desta determinação foram conduzidas ao abrigo da luz e os resultados expressos em μg de carotenóides totais em equivalente de β -caroteno por grama da amostra.

Clorofilas: Determinadas por espectrofotometria, segundo método descrito por Arnon (1949).

Taninos condensados: Determinados segundo metodologia descrita por Tiitto-Julkunen (1985), e os resultados expressos em mg de taninos condensados em equivalente de catequina por 100 gramas da amostra.

Determinação de metais por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado com vista axial do plasma

Amostras da farinha do resíduo de ciriguela (aproximadamente 2,5g) foram adicionadas a 30mL da solução de ácido perclórico: ácido nítrico: ácido sulfúrico (3:1:1 v/v/v) e submetidas ao superaquecimento para completa digestão. Em seguida, após resfriamento das amostras, um padrão interno contendo ítrio foi adicionado e o volume final foi aferido para 50mL. As determinações dos analitos (Ca; K; Na;P; Cu; Fe; Mg; Mn; Zn; Cd; Cr e Ni) foram efetuadas em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Varian Vista-Pro), com configuração axial. Argônio (99,99%) foi utilizado como gás do plasma. O espectrômetro estava equipado com uma câmara de nebulização ciclônica estilo, uma concêntrica Sea Spray nebulizador de vidro, um fluxo de

massa de gás nebulizador controlador, uma bomba peristáltica de três canais e uma NeslabCFT-33. Na determinação analítica foram utilizadas as seguintes condições do instrumento: Potência 1.2KW, Fluxo de Plasma 15,0L/min; Aux Vazão 1,5L/min; Neb Fluxo de 1,00L/min; Tempo de Integração 10 seg; Tempo de Estabilidade 20seg.

Ensaio da atividade antioxidante

Os extratos hidroacetônico e hidroetanólico foram submetidos aos seguintes ensaios da atividade antioxidante:

Capacidade de sequestrar o radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazina (DPPH)

A capacidade de sequestrar o radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazina (DPPH) foi determinada segundo método descrito por Brand-Williams *et al.*, (1995), modificado por Sánchez-Moreno, Larrauri e Saura-Calixto (1998). Extratos com três diferentes concentrações de fenólicos totais (15,30 e 60 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foram adicionados à solução de DPPH• em metanol (0,1M) e a absorbância registrada em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650PC) a 515nm até a reação atingir o platô. A concentração do DPPH• remanescente no meio da reação foi calculada a partir da curva padrão do radical DPPH• (10 a 100 μM , $R^2 = 0,9970$), e o percentual de DPPH• remanescente ($\text{DPPH}_{\text{rem}}\%$) de cada concentração do extrato calculado utilizando a seguinte expressão:

$$\% \text{DPPH}_{\text{REM}} = \text{DPPH}_t / \text{DPPH}_{T_0} \times 100$$

Onde: DPPH_t é concentração do radical DPPH no tempo em que a reação atingiu o platô; DPPH_{T_0} é concentração inicial do DPPH (tempo 0 da reação).

Em seguida, as concentrações do extrato eficiente para diminuir em 50% a concentração inicial do DPPH• (EC_{50}) foi calculada a partir do gráfico da concentração da amostra (g de resíduo. g DPPH^{-1}) versus $\text{DPPH}_{\text{REM}}\%$.

Capacidade de Sequestrar o Radical ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico): A capacidade de sequestro do radical 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico ($\text{ABTS}^{\bullet+}$) foi determinada

segundo o método descrito por RE *et al.*, (1999). O radical ABTS^{•+} foi gerado a partir da reação da solução de ABTS (7mM) com 2,45mM de persulfato de potássio. Esta solução foi mantida em repouso ao abrigo da luz por 16h. Em seguida, a solução do radical foi diluída em etanol até obter uma medida de absorvância de $0,7 \pm 0,05$, em comprimento de onda de 734 nm. Os extratos com diferentes concentrações de fenólicos totais (0,5 a 2,3 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) foram adicionadas a solução do ABTS^{•+} e a absorvância medida, após 6 minutos, em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650PC) a 734nm. A capacidade antioxidante da amostra foi calculada em relação a atividade do antioxidante sintético Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico), nas mesmas condições, utilizando uma curva de calibração de Trolox (100-1300 μM , com $R=0,9953$), e os resultados foram expressos em atividade antioxidante equivalente ao Trolox ($\mu\text{M TEAC}\cdot\text{g}^{-1}$ de resíduo).

Poder de redução do ferro – FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power): O poder de redução dos extratos, pelo método de FRAP, foi avaliado de acordo com metodologia descrita por Kukic *et al.*, (2008), com algumas modificações, como segue: 2,7mL do reagente FRAP (solução TPTZ 10mM; $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20mM e tampão acetato 0,3M -pH 3,6) foram adicionados em tubos de ensaios contendo extratos (90 μL) em três diferentes concentrações de fenólicos totais (0,046; 0,023 e 0,012 $\mu\text{g EAG}/\text{mL}$) e 270 μL de água destilada. As amostras foram incubadas à 37°C, por 30 minutos e a absorvância registrada no comprimento de onda de 595 nm. Solução aquosa de sulfato ferroso (500 a 2000 μM) foi utilizada para curva de calibração ($R^2=0,9980$). Os resultados foram expressos como μM sulfato ferroso. $\cdot\text{g}^{-1}$ de farinha de resíduo.

Co-oxidação β -caroteno/ Ácido Linoléico: A atividade antioxidante dos extratos hidroacetônico e hidroetanólico foi determinada utilizando o método de Marco (1968) e modificado por Hammerschmidt e Pratt (1978), como descrito a seguir: A solução β -caroteno em clorofórmio (0,1mg ml^{-1}) foi colocada em balão de fundo redondo, contendo 20mg de ácido linoleico e 200 mg do emulsificante Tween 20. Após a remoção do clorofórmio, em evaporador rotatório a 40°C, 50 mL de água destilada foram adicionados sob agitação vigorosa. Alíquotas (5 mL) desta emulsão foram transferidas para uma série de tubos de ensaio contendo 0,5 mL

do extrato, atingindo a concentração final de $180\mu\text{g}$ de fenólicos totais. mL^{-1} . Em seguida os tubos foram colocados em banho-maria a 50°C , durante 105 minutos, e a absorbância mensurada a 470nm , nos intervalos de tempo de 0, 2, 10, 15, 20, 30, 45, 65, 75, 90 e 105 minutos. A atividade antioxidante foi expressa como percentual de inibição da oxidação, calculada em relação a 100% da oxidação do controle (sem antioxidante), conforme expressão abaixo:

$$\% \text{inibição} = \frac{\text{Taxa de degradação do controle} - \text{Taxa de degradação da amostra}}{\text{Taxa de degradação do controle}} \times 100$$

Estudo cinético da atividade antioxidante no sistema da co-oxidação β -caroteno/ Ácido Linoléico: A eficiência da atividade antioxidante do extrato foi determinada a partir da relação entre a tangente das curvas cinéticas do extrato e do controle (sem adição de antioxidante), em duas partes da curva, entre 15 e 45 minutos e entre 75 e 105 minutos, segundo metodologia descrita por Silva *et.al*, (2007). Na primeira parte da curva, o valor obtido (F1) indica a eficiência do antioxidante em bloquear a reação em cadeia através da interação com os radicais peróxidos, enquanto que na segunda parte da curva o valor obtido (F2) indica a eficiência do antioxidante em participar de outras reações durante o processo oxidativo, como por exemplo, a decomposição dos hidroperóxidos, produzindo espécies radicalares que aceleram a oxidação no sistema.

Análise estatística

Todas as determinações foram efetuadas em triplicata e os resultados submetidos ao teste t de Student ou a análise de variância e teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade, conforme a indicação, utilizando o programa estatístico "Statistic - for Windows".

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1- Caracterização físico-química da farinha do resíduo de ciriguela.

A farinha do resíduo de ciriguela obtida pelo processo de secagem, apresentou baixo teor de umidade $7,48\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e atividade de água $0,35$ parâmetros importantes na conservação do material (Tabela 1). A presença de umidade em matéria vegetal indica a possibilidade de crescimento microbiano durante armazenamento (SHARDUL *et al.*, 2013). Outro fator importante é a redução do peso e volume o que promove uma maior facilidade no armazenamento do produto.

Dados da composição da farinha do resíduo de ciriguela apresentados na Tabela 1 assemelham-se aos da farinha de casca de manga estudada por Ajila *et al.*, (2008), cujos valores foram os seguintes: umidade $10,5\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, lipídios $2,2\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, cinzas $3,0\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$, proteínas $3,6\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ e carboidratos totais $80,7\text{ g}\cdot 100\text{g}^{-1}$. Ao comparar o teor de proteína e de lipídeos com o de outros resíduos observa-se que foram superiores aos do resíduo de abacaxi ($3,37$ e $0,15\text{g}/100\text{g}$, respectivamente), e inferiores aos do resíduo de goiaba ($8,81$ e $7,79\text{g}/100\text{g}$, respectivamente) relatados por Souza e Correia (2010).

Tabela 1. Caracterização físico-química da farinha do resíduo de ciriguela.

Parâmetros analisados	Teores
Umidade ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	$7,48 \pm 0,17$
Cinzas ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	$3,07 \pm 0,04$
Lipídeos ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	$2,02 \pm 0,24$
Proteínas ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	$6,55 \pm 0,19$
Carboidratos totais ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$)	$80,88 \pm 0,64$
Açúcares não redutores (% sacarose)	$0,74 \pm 0,03$
Açúcares redutores (% glicose)	$20,07 \pm 1,61$
Atividade de água	$0,35 \pm 0,01$
pH	$3,38 \pm 0,01$
Acidez em ácido cítrico	$0,34 \pm 0,01$

Média e desvio padrão de três determinações.

A farinha do resíduo de ciriguela apresenta elevado teor de minerais, com destaque para o potássio, cálcio, fósforo e magnésio (Tabela 2). Estes minerais também foram detectados em farinha de cascas de manga Tommy Atkins (ARAUJO *et al.*, 2014), porém em quantidades menores do que as encontradas na farinha do resíduo de ciriguela.

Tabela 2: Teor de minerais em farinha do resíduo agroindustrial de ciriguela

Minerais	(mg/kg)
Ca	2245,00
K	11890,00
Na	31,80
P	1726,0
Cu	7,80
Fe	22,95
Mg	1290,00
Mn	14,16
Zn	12,15
Cd	0,004
Cr	0,665
Ni	0,789

Em relação aos compostos fenólicos, a farinha do resíduo de ciriguela contém quantidades expressivas. Estes fitoquímicos foram extraídos tanto com etanol quanto com acetona, porém verifica-se que o maior rendimento foi conseguido ao utilizar acetona como solvente extrator (Tabela 2). O rendimento da extração depende tanto do solvente utilizado como do método aplicado, a eficácia do solvente dependerá da polaridade dos fenólicos presentes na amostra, bem como da interação com outros constituintes (NACZK, SHAHIDI, 2004). Vizzotto e Pereira (2011) utilizaram diferentes solventes para extração de compostos fenólicos em amora preta e também evidenciaram a eficiência da acetona como solvente extrator, cujo teor de compostos fenólicos extraídos foi de 1022 mg 100g⁻¹.

Muitas frutas podem apresentar o maior teor de compostos antioxidantes em partes como sementes e cascas do que na polpa (GUO *et al.*, 2003). Vieira *et al.* (2011) constataram que a casca de maçã apresentava maiores teores de fenólicos totais (304,6 a 712,6 mg EAG 100g⁻¹) do que a polpa da fruta (128,3 a 212,0 mg EAG 100g⁻¹). O teor de fenólicos em polpa de frutos de 11 genótipos de cirigueiras, variou de 351,30 a 862,318 mg EAG.100g⁻¹ de polpa (SILVA *et al.*, 2012), valores bastante inferiores ao encontrados no resíduo desta fruta (Tabela 3).

TABELA 3: Fenólicos totais de farinha de resíduo de ciriguela de extração hidroacetônico e hidroetanólico.

Solvente extrator	Fenólicos totais (mg EAG 100g⁻¹)
Hidroacetônico	2901 ± 26,05 ^a
Hidroetanólico	1901 ± 29,05 ^b

Média de três determinações. EAG= equivalente em ácido gálico. Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste student ($p > 0,05$).

Flavonóides, fitoquímicos que integram o grupo dos fenólicos, também se encontra em maior proporção nas partes não comestíveis dos vegetais. Levaj *et al.*, (2009), relatam que em casca do fruto mandarin de duas espécies o teor de flavonoides totais foi de 1155,85 mg/100 g e de 804,26mg/100 g, enquanto que na polpa destes frutos os valores encontrados foram de 165,4 mg/100 g e 163,83 mg/100 g. Os flavonóides totais presentes na farinha do resíduo de ciriguela deste estudo (1.181 mg/100 g) (Tabela 4) apresentaram valores superiores aos dos autores citados.

Os taninos são encontrados em muitas frutas, sendo caracterizados como compostos fenólicos de alto peso molecular (AGOSTINI-COSTA *et al.*, 2011). Estudos também demonstram o alto teor destes compostos em resíduos quando relacionados à polpa. Agostini-Costa *et al.*, 2011, determinaram teores de taninos em frutas nativas do cerrado, encontraram valores de 242 mg (EC. 100 g⁻¹) para pedúnculos de cajueiros. Araújo *et al.*, encontraram valores de 1.673,70 (EC. 100

g⁻¹) em farinha desidratada de manga, enquanto que Andrade et al., 2013, encontraram 313 mg EC. 100g⁻¹ em farinha de resíduo do pendúculo de caju.

Os compostos fenólicos presentes em frutos e seus resíduos são reconhecidamente um dos principais responsáveis pela ação antioxidante, porém, além destes fitoquímicos, também, é possível encontrar outros compostos com propriedade antioxidante, a exemplo dos carotenoides, ácido ascórbico, entre outros. O β -caroteno, carotenoide largamente encontrado nos vegetais, além de exibir propriedade antioxidante, é precursor da vitamina A. No entanto, grande ênfase tem sido dada à sua ação antioxidante, determinada *in vitro*, por vezes correlacionada às concentrações das substâncias bioativas, de forma a prever o seu efeito na saúde humana (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

A farinha do resíduo de ciriguela, além dos compostos fenólicos, apresenta quantidade expressiva de carotenoides totais (Tabela 4). Estes fitoquímicos, também se concentram em maior proporção na casca do que na polpa de muitos frutos. Esta quantidade torna-se ainda mais expressiva quando o produto é desidratado, a exemplo da farinha do resíduo de ciriguela em que os componentes estão mais concentrados. Silva *et al.*, (2012) estudou polpa provenientes de ciriguelas de 11 genótipos, os resultados apresentaram teores de carotenoides totais entre 10,03 a 22,63 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Ajila *et al.*, (2007) quantificaram carotenoides em cascas de duas variedades de mangas verdes e maduras e encontraram, respectivamente, 436 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 194 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Melo e Araújo (2011) relatam valores de 29,57; 48,06 e 28,13 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de carotenoides totais em polpa de mangas maduras das variedades espada, rosa e Tommy Atkins, respectivamente.

O ácido ascórbico é considerado um dos mais potentes e o que apresenta menor toxicidade em relação aos antioxidantes naturais (Sucupira *et al.*, 2012). Souza *et al.*, (2011) analisaram teores de vitamina C em resíduos frescos de 6 frutos e encontraram valores entre 89,55 mg.100g⁻¹ para resíduos de acerola a 14,47 mg.100g⁻¹ para resíduos de cupuaçu. Na farinha do resíduo de ciriguela o ácido ascórbico encontra-se em quantidade relevante (45,56 mg.100g⁻¹). Esse valor relativamente elevado decorre do fato do resíduo ter sido submetido ao processo de secagem, para obtenção da farinha, promovendo remoção de água e concentração de compostos.

Tabela 4. Principais compostos bioativos presente na farinha de resíduo de ciriguela

Fitoquímicos	Teores
Carotenoides totais (μg equivalente β -caroteno g^{-1})	167,9 \pm 0,78
Ácido Ascórbico ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	45,56 \pm 0,01
Clorofila Total ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	98,66 \pm 1,18
Flavonoides totais ($\text{mg EC}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	1.181 \pm 15,27
Flavonóis($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	196,8 \pm 2,04
Taninos condensados ($\text{mg EC}\cdot 100\text{g}^{-1}$)	740 \pm 8,6

Média e desvio padrão de três determinações independentes. EC= equivalente em catequina.

Na farinha do resíduo de ciriguela foi detectada a presença de clorofila, pigmento natural de cor verde presente em plantas. Essa fruta durante o processo de amadurecimento alterar a cor de sua casca de verde escuro para amarelo a vermelho púrpura em decorrência da gradual diminuição da clorofila, com a concomitante biossíntese de carotenoides (MALDONADO-ASTUDILLO *et al.*, 2014). Segundo Hörtensteiner e Kräutler (2011), no processo de amadurecimento ocorre à redução enzimática da clorofila *b* para a clorofila *a*, e na sequência uma série de reações químicas finalizando com a produção de metabólitos, cujo espectro de absorção é típico da clorofila *a*. Em cascas de maçã e pera maduras esses compostos metabólitos foram quantificados e correspondiam em torno de 10% da clorofila extraída da casca dos frutos verdes (KRÄUTLER, 2008). Estes achados justificam a presença de clorofila na farinha deste estudo. Segundo Lanfer-Marquez *et al.*, (2005), a clorofila *a* e seus derivados são compostos bioativos que apresentam propriedade antioxidante e antimutagênica.

Capacidade antioxidante dos extratos da farinha de ciriguela.

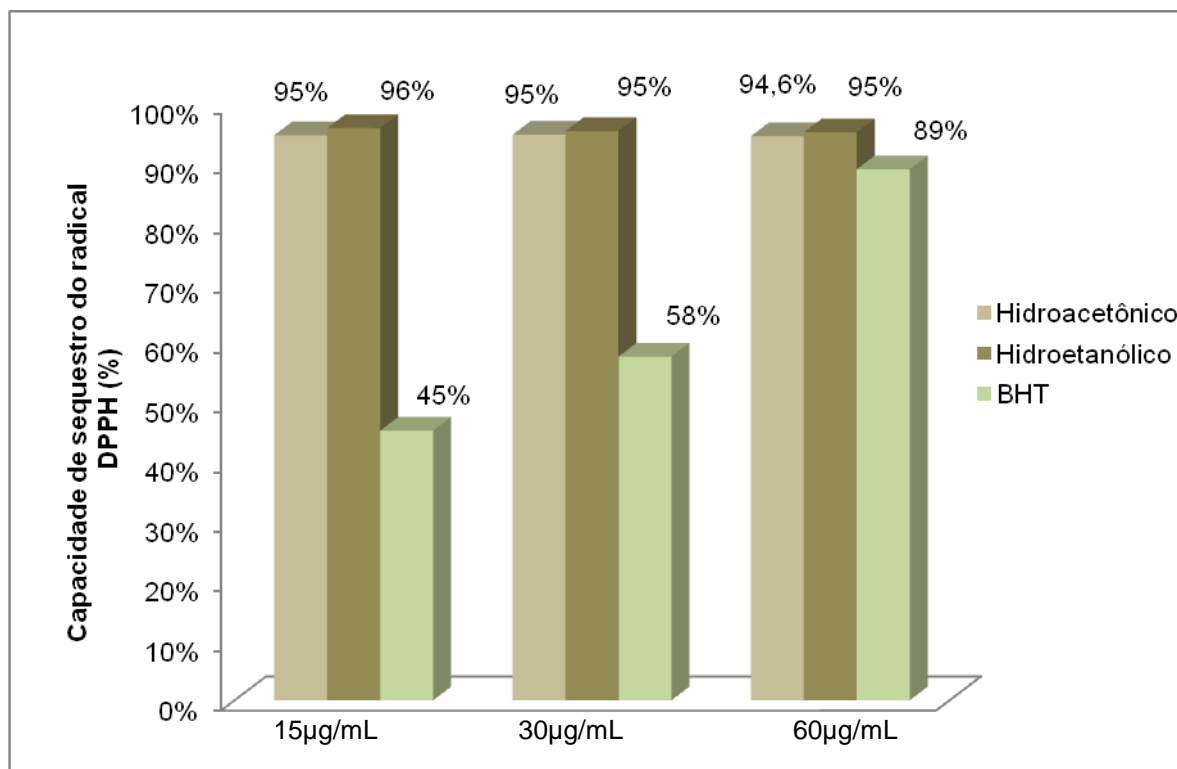
Os compostos bioativos em função de sua diversidade química podem atuar como antioxidante por diferentes mecanismos, havendo, inclusive a possibilidade de sinergismo entre eles. Sendo assim, se faz necessário empregar diferentes métodos para avaliar sua capacidade antioxidante (DENG *et al.*, 2012; LAGUERRE; LECOMTE; VILLENEUVE, 2007). Considerando essa assertiva, os extratos hidroacetônico e hidroetanólico foram submetidos a avaliação de sua

capacidade antioxidante em ensaios de captura de radicais (DPPH e ABTS), do poder redutor (FRAP) e em sistema lipídico (oxidação acoplada β -caroteno-ácido linoleico). Na Tabela 5 e Figura 1 evidencia-se que os extratos exibem uma boa ação antioxidante, entretanto o hidroacetônico, com maior teor de fenólicos totais, apresentou maior ação antioxidante do que o hidroetanólico.

A capacidade de sequestro do radical DPPH do extrato hidroacetônico (EC_{50} 14,45g/g DPPH) foi superior a do extrato hidroetanólico (EC_{50} 16,95g/g DPPH), porém inferior ($p < 0,05$) a do antioxidante sintético (BHT). O valor de EC_{50} corresponde à eficiência do extrato em reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH. Portanto, quanto menor for o valor de EC_{50} melhor a capacidade antioxidante do extrato (YEH *et al.*, 2011). Rufino *et al.*, (2010) avaliando a capacidade de sequestro do radical DPPH de 18 frutas frescas e liofilizadas constataram haver relação entre teores de fenólicos totais e ação antioxidante. Nesse estudo, o camu-camu com maior teor de fenólicos totais (11.615 mg GAE/100g de amostra liofilizada e 1.176 mg GAE/100g de amostra fresca) do que a acerola (10.280mg GAE/100g de amostra liofilizada e 1.063mg GAE/100g de amostra fresca) apresentou maior capacidade de sequestro ($EC_{50} = 478$ e $42,6$ g/g DPPH e 670 e $49,2$ g/g DPPH, respectivamente).

Os extratos hidroacetônico e hidroetanólico, aos 15 minutos de reação, exibiram percentual de sequestro superior a 90%, independente da concentração utilizada, enquanto que o percentual de sequestro do antioxidante sintético BHT aumentou em função da concentração, porém esta ação foi inferior a dos extratos (Figura 1). Considerando que os extratos tiveram percentual de sequestro semelhante, pode-se sugerir o uso do extrato hidroetanólico em alimentos uma vez que este solvente não apresenta toxicidade (RODRIGUES-ROJO *et al.*, 2012). Melo *et al.*, (2008) considera como forte, moderada e fraca capacidade de sequestro aquela que atingir o percentual de $>70\%$, entre 50 e 70% e abaixo de 50%, respectivamente. Desta forma, evidencia-se que os extratos hidroacetônico e hidroetanólico exibiram uma forte ação antirradical em todas as concentrações testadas. Caetano *et al.*, (2009) ao utilizar extratos hidroacetônico, hidrometanólico e hidroetanólico de farinha de resíduo de acerola, obteve melhores resultados com extratos hidroetanólicos o qual exibiu ação do DPPH em valores acima de 90%.

Figura 1: Capacidade de sequestro do radical DPPH (%) do extrato hidroacetônico, Hidroetanólico e BHT aos 15 minutos de reação.



A superioridade do extrato hidroacetônico foi mantida frente ao radical ABTS, inclusive quando comparada com a ação do antioxidante sintético BHT (Tabela 5). Esta ação também foi superior a da casca de jaboticaba (extrato hidrometanólico (50%) combinado com o extrato hidroacetônico (70%) que atingiu valor de ABTS de 1017,80 µmol Trolox/g (ARAÚJO *et al.*, 2013). Evidencia-se que a capacidade dos extratos da farinha do resíduo ciriguela em sequestrar o radical ABTS^{•+}, também, foi superior a do pedúnculo liofilizado do caju (79,4 µmol TEAC/g), bem como a da jaboticaba (317 µmol TEAC/g), da acerola (953 µmol TEAC/g) e do camu-camu (1.237 µmol TEAC/g) relatadas por Rufino *et al.*,(2010).

A capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) é um ensaio baseado na capacidade do antioxidante de capturar o radical ABTS por reação de transferência de elétron e/ou de hidrogênio (CRAFT *et al.*, 2012). Segundo estes autores, assim como acontece no ensaio do DPPH, a interação com o meio, o tamanho, a polaridade e a acidez do grupo hidroxil do fenólico vai determinar se o mecanismo predominante será o de transferência de hidrogênio ou de elétron.

Tabela 5: Potencial antioxidante de extratos da farinha do resíduo de ciriguela

Extratos	EC ₅₀ (g/g DPPH)	TEAC (μmol/ g)	FRAP (μmol Fe ₂ (SO ₄)/g)
Hidroacetônico	14,45±0,11 ^b	2.5643,29 ^a	1.410,41±54,02 ^a
Hidroetanólico	16,92±0,18 ^a	1.6328,36 ^b	833,03±18,03 ^b
BHT	0,76±0,01 ^c	908,03 ^c	ND

ND: Não determinado. EC₅₀=concentração do resíduo eficiente para diminuir em 50% a concentração inicial do DPPH. TEAC= atividade antioxidante em equivalente Trolox (6 minutos). Os valores referem-se à média de três determinações. Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Duncan ($p>0,05$). Médias do FRAP seguidas por letras iguais na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Student ($p>0,05$).

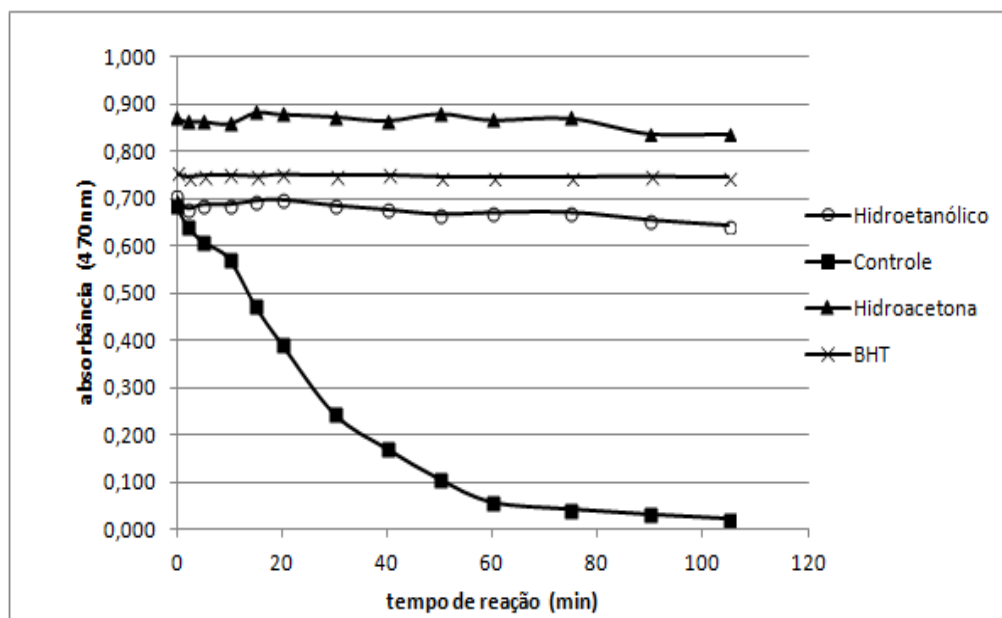
O ensaio do FRAP é totalmente baseado no mecanismo de transferência de elétrons e estima a capacidade dos antioxidantes em reduzir o complexo de Ferro Férrico Tripiridiltriazina (Fe⁺³-TPTZ) ao complexo de Ferro Ferroso Tripiridiltriazina (Fe⁺²- TPTZ) em pH 3,6. No ensaio do FRAP, o complexo Fe⁺²-TPTZ, formado na presença de antioxidante, apresenta coloração azul e a absorbância da solução é medida em 595nm, permitindo o monitoramento da atividade redutora da amostra. O poder redutor do extrato hidroacetônico foi superior ao do extrato hidroetanólico. Ao comparar esta ação com outros extratos evidencia-se que o extrato hidroacetônico foi levemente inferior ao do extrato de cascas da jabuticaba (1676.80 μmol Fe₂(SO₄) /g) relatado por Araújo *et al.* (2013). No entanto, o poder redutor dos extratos da farinha de ciriguela foi muito superior ao do extrato etanólico dos resíduos de abacaxi, caju, maracujá e manga (72,63; 219,03; 31,91; 10,60 μmol Fe₂(SO₄) /g, respectivamente) (INFANTE *et al.*, 2013).

O percentual de inibição da oxidação dos extratos hidroacetônico, hidroetanólico bem como do antioxidante sintético BHT, avaliados pelo sistema modelo β-caroteno/ácido linoléico estão apresentados na Tabela 6. O extrato hidroacetônico apresentou ação antioxidante cujo percentual de inibição foi 95%, superior a do extrato hidroetanólico (91%), porém estatisticamente semelhante a do antioxidante sintético BHT (98%) (Tabela 6). Outros resíduos agroindustriais têm mostrado menor ação antioxidante em sistema modelo β-caroteno-ácido linoléico, a exemplo do extrato etanólico acidificado obtido a partir do bagaço, semente e pele de uva roxa que, em diferentes concentrações, exibiram ação antioxidante que variou de 20 a 89%; 25 a 89% e de 11 a 86%, respectivamente

(NEGRO; TOMMASI; MICELI, 2003). Broinizi *et al.*, (2007) relatam que os extratos aquoso e alcoólico do bagaço de caju, em diferentes concentrações, apresentaram percentual de inibição da oxidação entre 17 a 33% e 32 a 50% respectivamente. Extratos acetônicos do bagaço de uva das variedades Tannat e Ancelota apresentaram 13 a 24 e 6 a 29% de inibição da oxidação, respectivamente (ROCKENBACH *et al.*, 2008). Duarte-Almeida *et al.*, (2006) avaliando a ação antioxidante de compostos fenólicos em sistema modelo β -caroteno/ácido linoleico relatam que a quercetina mesmo em menor concentração apresentou maior percentual de inibição.

Para melhor entendimento do mecanismo de ação dos compostos fenólicos presentes nos extratos do resíduo agroindustrial de ciriguela foram construídas curvas cinéticas da inibição da oxidação no sistema modelo β -caroteno/ácido linoléico (Figura 2). Evidencia-se que a ação do extrato hidroacetônico manteve-se, praticamente, estável ao longo do tempo de reação (105 minutos) e o extrato hidroetanólico e o BHT apresentaram comportamento semelhante, enquanto que a do controle (sem antioxidante) diminuiu ao longo do tempo.

Figura 2: Cinética da ação antioxidante de extratos da farinha do resíduo agroindustrial de ciriguela e do BHT (concentração final de 100ppm) em sistema da co-oxidação do B-caroteno/ ácido linoléico.



A partir das tangentes das curvas cinéticas foi calculado o Fator 1 (F1) e o Fator 2 (F2) (Tabela 6). Segundo Yanishlieva e Marinova (1995), o F1 representa a efetividade do antioxidante em bloquear as reações em cadeia, ocasionadas pelos radicais livres, na etapa de iniciação da oxidação; enquanto que o F2 representa a possibilidade do antioxidante de participar de reações em uma etapa mais adiantada do processo da reação de oxidação, como a decomposição de hidroperóxidos e estabilização de compostos formados ao longo do processo de oxidação. Quanto menor o valor de F1, mais eficientes são os compostos da amostra em retardar ou inibir o processo oxidativo. O valor de F2 tende a ser maior que o do F1, porém para o desempenho do antioxidante ser satisfatório este valor não deve ser superior a um.

Tabela 6: Ação antioxidante e parâmetros cinéticos dos extratos hidroacetônico e hidrometanólico de resíduo agroindustrial de Ciriguela determinados em sistema da cooxidação do β -caroteno e ácido linoleico.

Extratos	Inibição (%)	Parâmetros cinéticos	
		F1	F2
Hidroetanólico	91 ^b	0,022 ^b	0,047 ^b
Hidroacetônico	95 ^a	0,056 ^a	0,057 ^a
BHT	98 ^a	0,005 ^c	0,002 ^c

F1 – relação entre as tangentes das curvas cinéticas da solução-padrão ou teste e o controle entre 15 e 45 min; F2 – relação entre as tangentes das curvas cinéticas da solução-padrão ou teste e o controle entre 75 e 105 min. Os valores referem-se à média de três determinações. Médias seguidas por letras iguais na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Duncan $p > 0,05$.

Na tabela 6, a análise dos dados demonstra que os extratos tem capacidade para bloquear a reação de oxidação tanto no início da reação ($F1 < 1,0$) como na etapa de propagação ($F2 < 1,0$). Observa-se que o extrato hidroetanólico mostrou-se, estatisticamente, mais eficiente do que o hidroacetônico, e ambos exibiram ação inferior a do BHT, porém, em nenhum momento, os extratos, na concentração em que foram testados, atuaram como pró-oxidante. Assim, apesar dos extratos terem exibido grau de eficiência diferenciado podem ser considerados como um bom antioxidante primário. Silva *et al.* (2012), também, relataram eficiência do resíduo de cajá-umbu em bloquear a reação em cadeia tanto na etapa inicial como na etapa final do processo oxidativo. Extratos do resíduo agroindustrial de goiaba foram eficientes apenas na etapa inicial do processo (NASCIMENTO *et al.*, 2010).

CONCLUSÃO

A farinha do resíduo de ciriguela apresenta em sua composição quantidades expressivas de carboidratos totais, além de ácido ascórbico, carotenoides e compostos fenólicos, fitoquímicos com propriedade antioxidante. Esta farinha, ainda contém elevado teor de minerais, com destaque para o cálcio, potássio, fosforo e magnésio que se encontra em maior proporção.

Os extratos hidroetanólico e hidroacetônico obtidos da farinha do resíduo de ciriguela, contendo teores relevantes de compostos fenólicos, apresentaram forte potencial antioxidante. Estes extratos atuaram de forma eficiente na captura de radicais, na redução do ferro e em meio lipídico.

Assim, o resíduo de ciriguela pode ser considerado um material interessante para integrar a formulação de produtos bem como para a extração de compostos bioativos a serem incorporados em alimentos como antioxidante natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI-COSTA, T. S.; ROCHA, S. W.; LOPES, R. M.; SILVA, D. B. ; VIEIRA, R. F.; SILVA, J. P. Compostos fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 4, p. 1215-1221, 2011

AJILA, C.M.; NAIDU, K.A.; BHAT, S.G.; RAO, P. U.J.S. Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. **Food chemistry**, v. 105, n. 3, p. 982-988, 2007.

AJILA, C.M.; LEELAVATHI , K.; PRASADA RAO, U.J.S. Improvement of dietary fiber content and antioxidant properties in soft dough biscuits with the incorporation of mango peel powder. **Journal of Cereal Science** v.48 319- 326 (2008).

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16th ed. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists International, 2005.

ARAÚJO, C. R.; BOTELHO, P. S.; SILVA, T. M.S.; MACIEL, M. I. S.; MELO, E. A.; RYAN, S.; SMITH, R. E. Phenolic Compounds and Metals in Tommy Atkins Mango (*Mangifera indica* L) Peels, **The Natural Products Journal**, v.4,n.4, p. 2-7, 2014.

ARAÚJO, C. R. R.; SILVA, T.M.; VILLELA, M. L. P.; ALCÂNTARA, A. F. C.; DESSIMONI-PINTO, N. A. V. Total antioxidant capacity, total phenolic content and mineral elements in the fruit peel of *Myrciaria cauliflora*, **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 4, p. 301-309, 2013.

ARNON, D. I. Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. **Plant Physiology**, v.24, n.1, p.1-15, 1949.

ASCAR, J.M. **Alimentos: Aspectos Bromatológicos e Legais**. Análise Percentual. Unisinos Editora, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, 1985.

BABBAR, N.; OBEROI, H.S.; UPPAL, D.S.; PATIL, R.T. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. **Food Research International**, v. 44, p. 391–396, 2011.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft und Technology**, London, v.28, n.1, p.25-30, 1995.

BROINIZI, P. R, B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Evaluation of the Antioxidant Activity of Phenolic Compounds Naturally Contained in By-products of the Cashew Apple (*Anacardium occidentale* L.). **Food Science and Technology**, v.27, n.4, p.902-908, 2007.

CAETANO, A.C.S, MELO, E.A.; LIMA, V.L.G.; MACIEL, M.I.S.; ARAÚJO, C.R.; Extração de antioxidante de resíduos agroindustriais de acerola. **Brazilian Journal Food and Technology**, v.12, n.2, p.155-160, 2009.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Dietetic Antioxidants: Controversies and Perspectives. **Química Nova** v.30, n.2 p. 441-449, 2007

CHUN, S.S.; VATEM, D. A.; LIN, Y.T.; SHETTY, K.; Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antinicrobial activity against *Helicobacter pylori*, **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 2, p. 809-816, 2005.

CONTRERAS-CALDERÓN, J.; CALDERÓN-JAIMES, L.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E.; GARCÍA-VILLANOVA, B. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2047-2053, 2011.

CRAFT, B.D; KERRIHARD, A.L.; AMAROWICZ, R.; PEGG, R.B. Phenol – based antioxidants and the in vitro methods used for their assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.11, n.2, p.148-173, 2012.

DENG, G.F.; SHEN, C.; XU, X.R.; KUANG, R.D.; GUO, Y.J.; ZENG, L.S.; GAO, L.L.; LIN, X.; XIE, J.F.; XIA, E.Q.; LI, S.; WU, S.; CHEN, F.; LING, W.H.; LI, H.B.

Potential of Fruit Wastes as Natural Resources of Bioactive Compounds. **International Journal of Molecular Sciences**, v.13, p. 8308-8323, 2012.

DEWANTO,V.; WU,X.; ADOM,K.K.; LIU, R.H. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n. 10, p. 3010-3014, 2002.

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

GUO, C.; YANG, J.; WEI, J.; LI, Y.; XU, J.; JIANG, Y. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, v.23, n.12, p.1719-1726, 2003.

HAMMERSCHMIDT, P.A.; PRATT, D.E. Phenolic antioxidants of dried soybeans. **Journal of Food Science**, v.43, n. 2, p. 556-559, 1978.

HÖRTENSTEINER, S.; KRÄUTLER, B. Chlorophyll breakdown in higher plants **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1807, n.8, p.977–988, 201.

INFANTE, J.; SELANI, M.M.; TOLEDO, N.M.V.; SILVEIRA-DINIZ, M.F.; ALENCAR, S.M.; SPOTO, M.H.F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Brazilian Journal of Food and Nutrition**. v. 24, n. 1, p. 87-91, 2013

KRÄUTLER, B. Chlorophyll breakdown and chlorophyll catabolites in leaves and fruit. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.7, n.10, p.1114–1120, 2008.

KUBOLA, J. SIRIAMORNUN, S.; Phytochemicals and antioxidant activity of different fruit fractions (peel, pulp, aril and seed) of Thai gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) **Food Chemistry** v. 127 p.1138–1145, 2011.

KUKIC, J.; POPOVIĆ, V.; PETROVIĆ, S.; MUCAJI, P.; ĆIRIĆ, A.; STOJKOVIĆ, D.; SOKOVIĆ, M. Antioxidant and antimicrobial activity of *Cynara cardunculus* extracts. **Food Chemistry**, v. 107, n. 2, p. 861-868, 2008.

KULISIC, T; RADONIC, A.; V. KATALINIC, V.; MILOS, M. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. **Food Chemistry** v. 85 p. 633–640, 2004.

LAGUERRE M.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P.; Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. **Progress in Lipid Research**, v.46, n.5, p. 244-282, 2007.

LANFER-MARQUEZ, U. M.; BARROS, R. M. C.; SINNECKER P. Antioxidant activity of chlorophylls and their derivatives. **Food Research International**, v.38, n. 8-9, p.885–891, 2005.

LEES, D.H.; FRANCIS, F.J. Standardization of pigment analyses in Cranberries. **HortScience**, v.7, n.1, p. 83-84, 1972.

LEVAJ,B.; Verica DRAGOVIĆ-UZELAC, V.; BURSAĆ KOVAČEVIĆ, D.; KRASNIĆI, N. Determination of Flavonoids in Pulp and Peel of Mandarin Fruits, **Agriculturae Conspectus Scientifi cus**, v. 74, n. 3 , p.221-225, 2009

LIRA JÚNIOR, J. S.; BEZERRA, J. E. F.; LEDERMAN; I. E.; MOURA R. J. M. Produção e características físico-químicas de clones de cirigueira na Zona da Mata Norte de Pernambuco. **Revista Brasileira Ciência Agrária**. v.5, n.1, p.43-48, 2010.

MARCO, G.J. A rapid methods for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemist' Society**, v.45, p.594-598, 1968.

MALDONADO-ASTUDILLO, Y. I.; ALIA-TEJACAL I.; NÚÑEZ-COLÍN, C. A.; JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ, J.; PELAYO-ZALDÍVAR, C.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, V.; ANDRADE-RODRÍGUEZ, M.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; VALLE-GUADARRAMA, S. Postharvest physiology and technology of *Spondias*

purpurea L. and *S. mombin* L. **Scientia Horticulturae**, v. 174, n. 22, p.193-206, 2014.

MELO, E.A.; ARAÚJO, C.R. Mangas das variedades espada, rosa e tommy atkins: compostos bioativos e potencial antioxidante. **Semina: Ciências Agrárias**, v.32, n.4, p.1451-1460, 2011.

MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA,V.L.A.G.; NASCIMENTO, R.J.Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v.44, n.2, p.193-201, 2008.

MOLINEX, P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 26, n. 2, p. 211 – 219. 2004.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of chromatography A**, v.1054, n.1-2, p.95-111, 2004.

NASCIMENTO, R. J.; ARAÚJO, C. R.; MELO, E. A. Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (*psidiumguajava* l.) **Alimentos e Nutrição** v. 21, n. 2, p. 209-216, 2010

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 41-44, 2003.

PESCHEL, W.; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BUXADERAS, S.; CODINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, v.97, n.1, p.137-150, 2006.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RE, R.; PELLEGRINI,N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA,A.; YANG,M.; RICE-EVANS,C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation

decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

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

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: ILSI Press, 1999. 14-22 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de CAROTENÓIDES: Tabela Brasileira de Composição de Carotenóides em Alimentos**. Brasília: MMA/SBF, 2008.

RODRIGUEZ-ROJO, S.; VISENTIN, A.; MAESTRI, D.; COCERO, M. J. Assisted extraction of rosemary antioxidants with green solvents. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 98–103, 2012.

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

SANCHEZ-MORENO, C.; LARRAURI, J. A.; SAURA-CALIXTO, F.; A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.76, p.270–276, 1998.

SANTOS, M. B.; CARDOSO, R. L.; FONSECA, A. A. O.; CONCEIÇÃO, M. N. Caracterização e qualidade de frutos de umbu-cajá (*Spondias tuberosa* X *S. mombin*) provenientes do Recôncavo Sul da Bahia. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v.32 n.4 p. 1089-1097, 2010.

SEKHON-LOODU, S.; WARNAKULASURIYA, S. N.; RUPASINGHE, H. P. V. ; SHAHIDI, F. Antioxidant ability of fractionated apple peel phenolics to inhibit fish oil oxidation. **Food Chemistry** v.140, p. 189–196, 2013.

SHARDUL, K.; SWATI, J.; PRAJAKTA, K.; PRAFULLACHANDRA, T.; SANTOSH, P.; ARUN, R. Proximate Analysis of Peel and Seed of *Annona Squamosa* (Custard Apple) Fruit. **Research Journal of Chemical Sciences** v. 3, n.2, p. 92-94, 2013.

SILVA, R. C. O.; MOREIRA, A. C.C.G.; NASCIMENTO, J. D. M.; MACIEL, M. I.S.; MELO, E. A. M. Antioxidant Potential of Extracts of Cajá-Umbu peels. **The Natural Products Journal** v. 2, p. 149-154, 2012.

SILVA, Q.J.; MOREIRA, A.C.C.G; MELO, E.A.; LIMA, V.L.G. Compostos fenólicos e atividade antioxidante de genótipos de ciriguelas (*Spondia purpúrea* L.). **Alimentos e Nutrição**, v.23, n.1, p.73-80, 2012.

SINGH, A.; KUILA, A.; YADAV, G.; BANERJEE, R. Process Optimization for the Extraction of Polyphenols from Okara. **Food Technology and Biotechnology**. n.3, v. 49 p. 322–328, 2011

SOUSA, B. A. A.; CORREIA, R. T. P.; Biotechnological Reuse of Fruit Residues as a Rational Strategy for Agro industrial Resources. **Journal of Technology**, v.5, n. 2, p. 554-559, 2010.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M. V.; SILVA, M. J. M.; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n.3, p. 554-559, 2011.

SUCUPIRA, N. R.; SILVA, A. B. PEREIRA, G.; COSTA, J. N. Methods for Measuring Antioxidant Activity of Fruits. **Ciências Biológicas e da Saúde** v.4, n.14, 263-269, 2012.

TIITTO – JULKUNEM, R. Phenolic constituents in the leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of certain phenolic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, n.2, p.213-217, 1985.

VADLAPUDI , V.; KALADHAR, D.S.V.G.K.; PAUL, M. J.; KUMAR, S.V.N .S.; BEHARA, M. Antioxidant Activities of Marine Algae: A Review. **International Journal of Recent Scientific Research** v. 3, n. 7, p.574 - 580, 2012.

VIEIRA, F.G.K.; BORGES, G. S. C.; COPETTI, C; PIETRO, P. F.; EDUARDO DA COSTA NUNES, E. C. ; FETT, R. Phenolic compounds and antioxidant activity of the apple flesh and peel of eleven cultivars grown in Brazil. **Scientia Horticulturae** v. 128, p. 261–266, 2011.

VIZZOTTO, M.; PEREIRA ,M.C. Amora-preta (*Rubus* sp.): otimização do processo de extração para determinação de compostos fenólicos antioxidantes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.33, n.4, 2011.

WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, F. Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.1801-1812, 1999.

YEH, J. Y.; HSIEH, L. H.; WU, K. T.; TSAI, C. F. Antioxidant properties and antioxidant compounds of various extracts from the either basidiomicete *Grifola frondosa* (Maitake). **Molecules**, Basel, v. 16, p. 3197-3211, 2011.

YANISHILIEVA, N.V.I.; MARINOVA, E.M. Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil. **Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 4, p. 377-382, 1995.

6. CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos resultados obtidos conclui-se que resíduo agroindustrial de ciriguela apresenta teor relevante de compostos fenólicos, estes constituintes podem ser eficientemente extraídos por solventes com diferentes polaridades. Em relação à otimização do processo de extração, o solvente extrator etanol ou acetona nas concentrações de (55%) e (65%) respectivamente e agitação de 400rpm ou de 500rpm, respectivamente obtiveram as melhores condições para teores de compostos fenólicos.

Quanto ao solvente extrator metanol, os dados indicam que a combinação de uma baixa agitação (300 a 450 rpm) com concentração do solvente na faixa de 50 a 65% acentua a capacidade de extração. Todos os extratos (hidroetanólico, hidrometanólico e hidroacetônico), independente da concentração de fenólicos, exibiram um forte potencial antioxidante (>90%), demonstrando que a condição utilizada na extração não interfere no potencial antioxidante do extrato.

Quanto à caracterização da farinha, sua composição apresenta quantidades significativas de carboidratos totais, ácido ascórbico, carotenoides e compostos fenólicos, fitoquímicos com propriedade antioxidante. Esta farinha, ainda contém elevado teor de minerais..

Os extratos hidroetanólico e hidroacetônico obtidos da farinha do resíduo de ciriguela, contendo teores relevantes de compostos fenólicos, apresentaram forte potencial antioxidante. Estes extratos atuaram de forma eficiente na captura de radicais, na redução do ferro e em meio lipídico. Assim, o resíduo de ciriguela pode ser considerado um material interessante para integrar a formulação de produtos bem como para a extração de compostos bioativos a serem incorporados em alimentos como antioxidante natural.