

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA - PPGBIOTEC

CASI SANTOS DOS SANTOS

**EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO  
DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA TORTA DE CHIA (*Salvia hispanica*)**

DOIS VIZINHOS  
2019

CASI SANTOS DOS SANTOS

**EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO  
DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA TORTA DE CHIA (*Salvia hispanica*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Dois Vizinhos, como requisito à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia - Área de Concentração: Biotecnologia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Fernandes Montanher

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gracielle Johann

DOIS VIZINHOS  
2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

S237e Santos, Casi Santos dos.  
Efeito da temperatura de secagem no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia (*Salvia hispanica*). / Casi Santos dos Santos - Dois Vizinhos, 2019. 63 f.: il.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Paula Fernandes Montanher.  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Gracielle Johann.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Dois Vizinhos, 2019.  
Bibliografia p.53-61.

1. Fenóis. 2. Solventes. 3. Antioxidantes. 4. Radicais livres (Química). 5. Modelos matemáticos. I. Montanher, Paula Fernandes, orient. II. Johann, Gracielle, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Dois Vizinhos. IV. Título

CDD:660.6

Ficha catalográfica elaborada por Caroline Felema dos Santos Rocha CRB: 9/1880

Biblioteca da UTFPR-Dois Vizinhos



**Ministério da Educação**  
**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**CÂMPUS PONTA GROSSA**  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

**PPGBIOTEC**  
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Título de Dissertação Nº 7/2019

**EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM NO RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES DA TORTA DE CHIA (*SALVIA HISPANICA*)**

Por

**Casi Santos dos Santos**

Esta dissertação foi apresentada às **09 horas de 16 de julho de 2019**, no Laboratório de Informática 5, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM BIOTECNOLOGIA, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Paula Fernandes Montanher**  
**(UTFPR)**

---

**Prof. Dr. Francisco Menino Destéfanis**  
**Vítola**  
**(UTFPR)**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Audirene Amorim Santana**  
**(UFMA) - Por Vídeo Conferência**



---

**Prof. Dr. Andreia Anschau (UTFPR)**  
Coordenadora do PPGBIOTEC  
UTFPR – Câmpus Dois Vizinhos

\*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia.

## **AGRADECIMENTOS**

Às minhas professoras orientadoras Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Paula Fernandes Montanher e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gracielle Johann, pelos ensinamentos e por toda atenção dedicada a mim durante o curso, dando todo o auxílio necessário para a conclusão deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia (PPGBIOTEC) da UTFPR-DV, pelas aulas ministradas e pelo suporte quando necessário.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Francisco Menino Destéfanis Vítola e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Audirene Amorim Santana, pelo aceite na participação da mesma.

À minha família, por toda preocupação e cuidado durante o período do curso.

À minha amiga Hilda Vanessa Poquioma Hernández, pela valorosa amizade, por ser o exemplo de pessoa dedicada e batalhadora e pelo incentivo em todos os momentos.

Aos amigos Jonas Silva Neto e Carlos André Ribeiro Rocha, pela preocupação, suporte e pelo companheirismo.

Às amigas da pós-graduação Ana Cláudia Zanata e Geresa Albertina Ferreira, pelo companheirismo nas aulas, laboratório e pelo apoio fundamental nas horas de desânimo.

## RESUMO

SANTOS, CASI. **Efeito da temperatura de secagem no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia (*Salvia hispanica*)**. 63f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, 2019.

Uma considerável quantidade de resíduo é gerada ao longo da cadeia produtiva de indústrias de processamento da chia, cujo óleo é rico em compostos bioativos. No entanto, os subprodutos dessas sementes, que na maioria dos casos são descartados, apresentam um grande potencial nutritivo. O presente trabalho teve por objetivo investigar o efeito da temperatura de secagem no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia (*Salvia hispanica*). Para tal, as amostras foram secas sob temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 ± 0,1 °C, até atingir a umidade de equilíbrio. Modelos empíricos da literatura (Verna, Page, Newton, Dois Termos, Henderson e Pabis e Page Modificado) foram testados na descrição da cinética, obtida experimentalmente, através do *software* Statística 7.0®. Após a secagem, foram obtidos extratos da torta de chia *in natura* e previamente secas, por extração assistida por ultrassom, adotando-se as variáveis independentes: tempo (15, 45 e 60 minutos) e solvente (Água, Metanol e Hexano). Todos os extratos obtidos foram submetidos a análises de atividade antioxidante (DPPH e Fenólicos Totais) e os dados foram analisados estatisticamente (ANOVA). As amostras secas e *in natura* foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nos resultados de cinética de secagem, foi observado que a temperatura do ar apresentou influência direta no processo. O modelo empírico que melhor se ajustou aos dados experimentais, com base nos parâmetros estatísticos ( $R^2$ , %SEP, DR e RMSE) e o critério de informação de Akaike (AIC) foi o modelo de Newton. Todas as variáveis independentes foram estatisticamente significativas. Na extração, o metanol apresentou maior rendimento de compostos fenólicos, seguido da água e hexano, apresentando melhores rendimentos nas condições de 60°C/60min, 50°C/45min e 50°C/45min, respectivamente. Notou-se que a polaridade do solvente foi um fator determinante. O hexano (apolar) apresentou rendimento muito inferior ao metanol (polar) e água (polar). Para tempos curtos de extração (15 min) os resultados mostraram que é econômica e ambientalmente amigável utilizar água como solvente extrator. Para tempos maiores de extração, o rendimento para o metanol é significativamente superior sendo economicamente mais viável. As micrografias comprovam as análises de atividade antioxidante, visto que amostras *in natura* e secas sob 40 °C apresentaram superfície lisa e expandida o que pode ter reduzido a eficiência da extração. Já as amostras secas sob 50°C e 60°C apresentaram matriz porosa, apresentando maior rendimento para as extrações aquosas e metanólicas. No entanto, amostras secas sob 70°C e 80°C apresentaram caráter granular, regiões cristalinas e superfícies desgastadas, permitindo a oxidação e a transformação estrutural dos compostos antioxidantes, reduzindo rendimento da extração. Conclui-se, que as variáveis estudadas apresentaram influência no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia.

**Palavras-chave:** Cinética. Subproduto. Solvente. Solute. Compostos fenólicos.

## ABSTRACT

SANTOS, C. S. **Effect of drying temperature on antioxidant compounds extraction yield from chia cake (*Salvia hispanica*)**, 2019. 63 p. Dissertation (Master Degree in Biotechnology) – Federal University of Technology – Paraná, Dois Vizinhos, 2019.

A considerable amount of residue is generated along the productive chain of chia processing industries whose oil is rich in bioactive compounds. However, the by-products of these seeds, which in most cases are thrown away, have great nutritional potential. The objective of the present work is to investigate the effect of drying temperature on the yield of extraction of antioxidant compounds from chia cake (*Salvia hispanica*). For this, the raw material was dried at temperatures of 40, 50, 60, 70 and  $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$  until reaching the equilibrium moisture. Empirical models (Verna, Page, Newton, Two Terms, Henderson and Pabis and Page Modified) from the literature were adjusted in kinetics curves, which were plotted using the experimental data, with the aid of software Statistica 7.0<sup>®</sup>. After the drying process, ultrasonic assisted extraction were applied to obtain extracts from chia cake *in natura* and previously dried samples by adopting the independent variables: time (15, 45 and 60 minutes) and solvent (Water, Methanol and Hexane). All extracts were submitted to analysis of antioxidant activity (DPPH and Total Phenolic) and the data were statistically analyzed (ANOVA). The dried and *in natura* samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). In the drying results, it was observed that the air temperature had direct influence on the process. The empirical model that best fit the experimental data, based on statistical parameters ( $R^2$ , % SEP, DR and RMSE) and the Akaike Information Criterion (AIC) was the Newton. All the independent variables were statistically significant. In the extraction, methanol solvent showed higher yield of phenolic compounds, followed by water and hexane, presenting better yields in the  $60^\circ\text{C}/60\text{min}$ ,  $50^\circ\text{C}/45\text{min}$  and  $50^\circ\text{C}/45\text{min}$  conditions, respectively. The results showed that the polarity of the solvent was a determining factor. The hexane (non-polar) presented a much lower antioxidants compounds extraction yield than methanol (polar) and water (polar). For short extraction periods (15min), the result showed that it is economic and environmentally friendly to use water as solvent extractor. For longer extraction times (45 min and 60 min), the yield for methanol is significantly higher and therefore more economically viable. The micrographs confirm the analysis of antioxidant activity. Fresh and dry samples under  $40^\circ\text{C}$  presented a smooth and expanded surface that may have reduced the extraction efficiency. The dry samples at  $50^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$  presented a porous matrix presenting higher yields for the aqueous and methanolic extractions. However, dry samples under  $70^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$  showed granular character, crystalline regions and worn surfaces allowed the oxidation and the structural transformation of the antioxidant compounds, reducing yield of the extraction. It was concluded that the studied variables had an influence on the extraction yield of antioxidant compounds from chia cake.

**Keywords:** Kinetics. By-product. Solvent. Solute. Phenolic compounds.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo.....	22
Figura 2 - Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade.....	22
Figura 3 - Processo de ruptura da membrana e lise da célula por assistida por ultrassom .....	29
Figura 4 - Curvas de secagem .....	37
Figura 5 - Ajustes de modelos simplificados nas temperaturas de 40 °C (a), 50 °C (b), 60 °C (c), 70 °C (d) e 80 °C (e). .....	39
Figura 6 - Atividade antioxidante pelo método de redução do radical (DPPH) ( $\mu\text{mol EQT g}^{-1}$ ) .....	42
Figura 7 - Teor de fenólicos totais expressos em mg de EAG $\text{g}^{-1}$ .....	44
Figura 8 - Micrografia realizadas para a torta de chia <i>in natura</i> e secas.....	49
Figura 9 - Curva de calibração do padrão Trolox .....	62
Figura 10 - Curva de calibração do padrão de ácido gálico.....	62



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Equações dos modelos Verna, Page, Newton, Henderson e Pabis, Dois Termos e Page Modificado. ....	33
Tabela 2 - Parâmetros estatísticos para validação do modelo .....	33
Tabela 3 - Avaliação estatística de ajustes de modelos simplificados para cinética de secagem e o Critério de Informação de Akaike (AIC).....	40
Tabela 4 – Coeficientes e constante de secagem calculada para cada modelo .....	41
Tabela 5 - Análise de variância do rendimento da capacidade antioxidante.....	43
Tabela 6 - Análise de variância do rendimento do teor de fenólicos totais extraídos da torta de chia .....	45
Tabela 7 - Atividade antioxidante pelo método de redução do radical (DPPH) ( $\mu\text{mol ET g}^{-1}$ ).....	63
Tabela 8 - Teor de fenólicos totais expressos em mg de EAG $\text{g}^{-1}$ .....	63

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
3.1	RADICAIS LIVRES.....	14
3.2	ANTIOXIDANTES.....	15
3.2.1	Compostos fenólicos.....	16
3.2.2	Ensaio de capacidade antioxidante.....	16
3.3	CHIA.....	17
3.4	SUBPRODUTOS DE CHIA NO BRASIL.....	19
3.5	SECAGEM.....	20
3.5.1	Curvas de Secagem.....	21
3.5.2	Modelagem do Processo de Secagem.....	25
3.6	PRINCIPAIS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS.....	25
3.6.1	Extração soxhlet.....	27
3.6.2	Maceração.....	27
3.6.3	Extração supercrítica.....	28
3.6.4	Ultrassom.....	28
3.7	CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
4.1	AMOSTRAS.....	31
4.2	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE INICIAL.....	31
4.3	CINÉTICA DE SECAGEM.....	31
4.4	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS MODELOS.....	32
4.5	EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	34
4.6	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	34
4.6.1	Teste de eliminação do radical 2,2-difenil-1- picrilidrazil (DPPH).....	34
4.6.2	Fenólicos totais.....	35
4.6.3	Análise estatística.....	35
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1	CURVAS DE SECAGEM.....	37
5.1.1	Ajustes dos modelos matemáticos.....	38
5.2	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS EXTRATOS.....	42
5.2.1	Avaliação da capacidade de redução do radical DPPH.....	42
	42	
5.2.2	Teor de fenólicos totais.....	44
	44	
5.2.3	Correlação da qualidade dos extratos com a literatura técnica.....	46
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>
	ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PADRÃO (TROLOX) E DO PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO.....	62
	ANEXO B – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E TEOR DE FENÓLICOS TOTAIS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	63

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo da cadeia produtiva de processamento de chia, uma grande quantidade de subprodutos é gerada. Na maior parte dos casos, a torta de chia, subproduto do processo de extração do óleo, é considerada de baixo valor agregado, e é descartada no meio ambiente, não sendo, portanto, reaproveitada e aplicada na formulação de novos produtos.

Estudos apontam a importância de aproveitar o uso completo da semente da chia, desde o óleo à torta resultante do processo de prensagem e dessa forma, minimizar a quantidade de resíduos descartados, bem como agregar valor a este resíduo, viabilizando a utilização deste na formulação de diversos produtos. Para isto, faz-se necessário investigar a possibilidade da utilização deste subproduto na formulação de novos produtos.

A torta é o principal subproduto gerado a partir do processamento do óleo de chia. Embora este subproduto geralmente não possua uma posterior aplicação industrial, representa uma matéria prima de baixo custo, sustentável e fonte natural de ácidos graxos, ômega 3, antioxidantes, proteínas, vitaminas, minerais e fibra dietética. A torta de chia destaca-se por ser uma fonte rica de compostos bioativos com alto potencial antioxidante, como os carotenóides e compostos fenólicos.

O corpo humano requer constantemente o consumo de compostos antioxidantes, pois estes possuem a função de estabilizar os radicais livres que se encontram nas formas de espécies reativas de oxigênio (EROs) e espécies reativas de nitrogênio (ERNs). As EROs e ERNs são produzidos de maneira descontrolada quando o organismo humano está exposto a fatores internos, como envelhecimento, inflamações e obesidade, e principalmente devido a fatores externos como poluição, radiação, alcoolismo, tabagismo e má alimentação.

No momento em que os radicais livres se encontram acumulados no corpo humano, geralmente ocasionado pela ineficiência do sistema de defesa interna e insuficiência de compostos antioxidantes, podem levar a uma condição conhecida como estresse oxidativo. Essa condição é reportada como uma das principais causas do aparecimento de doenças crônicas não transmissíveis.

Doenças crônicas podem ser prevenidas através da ingestão contínua de substâncias bioativas, dentre elas os compostos antioxidantes. Os compostos

antioxidantes vêm sendo consumidos de fontes naturais e produtos nutracêuticos em que são acrescentados a produtos industrializados com o objetivo de agregar valor e dessa forma minimizar o impacto negativo do estresse oxidativo nos sistemas biológicos. O rendimento de compostos antioxidantes em suplementos de origem natural depende da estrutura e da concentração do composto bioativo. Para obtenção dos compostos fenólicos de fontes naturais, a preparação da matriz vegetal e a extração são etapas essenciais.

Para o alto rendimento da extração de compostos antioxidantes é necessário ter o conhecimento detalhado da matriz vegetal. Desafios referentes à estrutura das matrizes alimentícias, as condições laboratoriais e os métodos de extração que serão aplicadas devem ser superados para um melhor rendimento. Portanto, para a extração de compostos antioxidantes em matrizes vegetais, é importante ter o domínio dos diferentes métodos de extração que comporta diferentes solventes extratores e variáveis experimentais, assim como estudar a influência da temperatura de secagem no rendimento final de compostos antioxidantes, visto que a secagem pode causar transformações estruturais na matriz vegetal, expondo os compostos bioativos a diversos fatores.

## 2 OBJETIVOS

Investigar o efeito da temperatura de secagem no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia (*Salvia hispanica*).

Para alcançar o objetivo geral, será necessário:

- secar as amostras em estufa de circulação forçada sob temperaturas de 40, 50, 60, 70 e  $80 \pm 0,1$  °C;
- fazer o ajuste dos parâmetros de modelos matemáticos empíricos de cinética de secagem e determinar estatisticamente e através do critério de Akaike aquele que melhor descreva a cinética de secagem das amostras;
- obter extratos da torta de chia *in natura* e secos sob diferentes temperaturas por extração assistidas por ultrassom;
- avaliar a influência de diferentes solventes extratores (água, metanol e hexano) no rendimento de compostos antioxidantes das amostras *in natura* e previamente secas;
- avaliar a influência de diferentes tempos de extração (15, 45 e 60 minutos) no rendimento de compostos antioxidantes das amostras *in natura* e previamente secas;
- avaliar a microestrutura das amostras de torta de chia *in natura* e secas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);
- avaliar dentre as temperaturas de secagem e as variáveis de extração as condições com melhor rendimento de compostos antioxidantes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RADICAIS LIVRES

Os radicais livres são os produtos do metabolismo celular. Um radical livre pode ser definido como um átomo ou molécula contendo um ou mais elétrons não emparelhados na valência ou na órbita externa que é capaz de existir independentemente. O número ímpar de elétrons de um radical livre o torna instável, de curta duração e altamente reativo. Devido à sua alta reatividade, eles podem abstrair elétrons de outros compostos para obter estabilidade (PHANIENDRA; JESTADI; PERIYASAMY, 2015).

Os radicais livres representam espécies químicas reativas que possuem um elétron desemparelhado na órbita externa. Espécies reativas oxigenadas em baixas quantidades representam moléculas sinalizadoras, que estão envolvidas na regulação da proliferação celular, apoptose e expressão gênica. Os radicais livres são gerados regularmente em processos aeróbicos como a respiração celular, exposição a infecções microbianas que envolvem a ativação de fagócitos. Ademais, são produzidos em grande quantidade quando o organismo se encontra exposto à ação de poluentes/toxinas como fumaça de cigarro, álcool, radiações ionizantes e UV, pesticidas e ozônio (POLJSAK; ŠUPUT; MILISAV, 2013).

As espécies reativas de oxigênio (EROs) são representadas por moléculas oxigenadas radicais livres, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), superóxido ( $O_2^-$ ), oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e radical hidroxila ( $\cdot OH$ ). Também são encontradas espécies reativas de nitrogênio, ferro, cobre e enxofre (RILEY; RILEY, 2015). Quando há grande quantidade de radicais livres, resultante da incapacidade dos sistemas biológicos de neutralizar a formação excessiva, desenvolve-se uma condição denominada de estresse oxidativo. O estresse oxidativo é caracterizado pelo desequilíbrio entre a ação de espécies reativas de oxigênio/nitrogênio (ERO/ERN) e ação de agentes neutralizantes (PERSSON; POPESCU; CEDAZO-MINGUEZ, 2014).

Os radicais livres atacam macromoléculas importantes, causando danos às células e perturbações homeostáticas. Os alvos dos radicais livres incluem todos os tipos de moléculas no corpo. Lipídios, ácidos nucleicos e proteínas são os principais alvos (LOBO et al., 2010). A manifestação de antioxidantes no local adequado pode

combater a ação de radicais livres e prevenir o dano oxidativo. Um antioxidante é uma molécula capaz de inibir a oxidação de outras moléculas. Nos organismos vivos, moléculas e sistemas antioxidantes fisiológicos limitam o efeito prejudicial dos oxidantes, mas não bloqueiam as reações redox necessárias para o metabolismo, produção de energia, sinalização e outras funções celulares. Os antioxidantes podem agir diminuindo a produção de EROs e eliminando ou degradando EROs e/ou outros oxidantes (SALVAYRE; NEGRE-SALVAYRE; CAMARÉ, 2016)

### 3.2 ANTIOXIDANTES

O conceito de antioxidante biológico refere-se a qualquer composto que, quando presente em uma concentração mais baixa comparada àquela de um substrato oxidável, seja capaz de retardar ou impedir a oxidação do substrato (GODIC et al., 2014).

Em geral, os antioxidantes atuam na catalise da inativação de radicais livres no ambiente intracelular, na prevenção da ligação de metais de transição, como ferro e cobre, interrompendo a interação desses com o peróxido de hidrogênio e com radical ânion superóxido e, dessa forma, evita a formação de espécies altamente reativas, como o radical hidroxila. Estes sistemas presentes nos compartimentos celulares aquosos e membranares podem ser enzimáticos e não enzimáticos (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 1990).

O sistema de defesa enzimático é composto pelas enzimas superóxido dismutase, glutathiona peroxidase e catalase. A superóxido dismutase é uma enzima que catalisa a dismutação do superóxido. A glutathiona peroxidase e a glutathiona redutase são enzimas que atuam como antioxidantes do peróxido. A catalase é uma enzima antioxidante que atua como um catalisador na conversão de peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

O sistema de defesa não enzimático é representado pelas vitaminas E e C, os carotenóides, compostos fenólicos ou aminas aromáticas, que atuam diretamente no processo de bloqueio da etapa de propagação da cadeia radicalar, sequestrando radicais intermediários. Os antioxidantes naturais podem ser extraídos de muitas espécies de plantas, normalmente daquelas utilizadas como condimentos, por serem excelentes fontes de compostos fenólicos (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 1990).

### 3.2.1 Compostos fenólicos

Compostos fenólicos são definidos como estruturas de um anel benzênico que possuem um ou mais substituintes hidroxílicos (LEE et al., 2005). Sua estrutura pode variar desde uma molécula fenólica monohidroxilada simples a um polímero complexo com peso molecular elevado (BRAVO; L, 1998). Estes compostos são metabólitos secundários oriundos do fosfato de pentose e de vias fenilpropanóides em planta, fazem parte dos pigmentos dos vegetais e além do mais atuam no crescimento e reprodução das plantas. Ademais, os compostos fenólicos possuem um papel importante na resistência das plantas às pragas e patógenos (SHAHIDI et al., 2002).

Existem em torno de 8000 compostos naturais pertencentes à categoria de "fenóis" e essa classificação é composta de fenóis simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos, lignanas e ligninas. Os compostos fenólicos são divididos em dois grandes grupos: os flavonóides, subdivididos em flavonas, flavonóis, flavanonas, isoflavonas e antocianidinas, e os não flavonóides, que compreendem os grupos dos ácidos fenólicos, lignanas e estilbenos (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2009).

Estes compostos são capazes de bloquear a ação dos radicais livres que são responsáveis pelo estresse oxidativo e, conseqüentemente, evita danos a tecidos e biomoléculas do nosso organismo. Portanto, os compostos fenólicos têm um importante papel na prevenção de distúrbios patológicos, tais como a aterosclerose, disfunção cerebral e câncer, transformando-os em produtos estáveis por meio da doação de hidrogênio aos elétrons (NELOFAR et al., 2010).

### 3.2.2 Ensaio de capacidade antioxidante

Os principais ensaios de capacidade antioxidante são divididos em ensaios baseados em reações de transferência de átomos de hidrogênio (TAH) e ensaios baseados em reações de transferência de elétrons simples (TE). Os ensaios baseados em TE envolvem uma reação de redução com o oxidante como indicador do ponto final da reação. A maioria dos ensaios baseados em TAH monitora a cinética da reação e a quantificação é derivada das curvas cinéticas. Os métodos baseados em TAH geralmente são compostos por um gerador de radicais livres sintéticos, uma sonda molecular oxidável e um antioxidante (HUANG; BOXIN; PRIOR, 2005).



O grau de mudança de cor (aumento ou diminuição da absorvância a um dado comprimento de onda) está correlacionado com a concentração de antioxidantes na amostra. ABTS e DPPH são ensaios de descoloração, enquanto que no ensaio de fenóis totais de Folin, FRAP (antioxidante redutor de ferro) e CUPRAC (capacidade antioxidante redutora cúprica), há um aumento na absorvância em um comprimento de onda pré-especificado (REŞAT et al., 2007).

O método de fenólicos totais utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu é sensível, quantitativo e relativamente independente do grau de polimerização dos fenóis. Como a maioria dos compostos fenólicos está na forma dissociada no pH de trabalho do ensaio (pH ~ 10), eles podem ser mais facilmente oxidados com o reagente Folin-Ciocalteu. O centro de molibdênio no reagente complexo é reduzido de Mo (VI) para Mo (V) com um elétron doado por um antioxidante para produzir uma cor azul que exibe uma absorção de luz ampla com um máximo a 765 nm (750-770nm). A intensidade da absorção de luz nesse comprimento de onda é proporcional à concentração de fenóis e os resultados são expressos em equivalentes de ácido gálico (EAG) (GUPTA, 2015).

O método DPPH utiliza um cromóforo violeta que é um radical estável devido à estabilização por deslocalização em anéis aromáticos. DPPH pode capturar outros radicais facilmente. Como uma forte banda de absorção está centrada em cerca de 517 nm, a solução do radical DPPH se forma em violeta profundo e torna-se incolor a amarelo pálido quando reduzida por reação com doador de hidrogênio. A diminuição da absorvância depende linearmente da concentração de antioxidantes. O Trolox é usado como antioxidante padrão (BRAND-WILLIAMS; CUVÉLIER; BERSET, 1995).

### 3.3 CHIA

A chia é uma importante fonte de compostos fenólicos, que agem como antioxidantes naturais e possui propriedades antiinflamatórias, antitrombóticas e antitumorais (MOHD ALI et al., 2012). De acordo com Ayerza e Coates (2004) a chia (*Salvia hispanica* L.) é uma planta que pertence à família das Lamiáceas, oriunda da região que abrange o centro-oeste do México e o norte da Guatemala. Durante 5500 anos foi a terceira cultura mais importante no México. No entanto, a espécie tornou-se desconhecida por 260 anos devido à proibição do cultivo da espécie pela tradição espanhola (SOSA et al., 2016). Após a independência do México o cultivo da chia foi

liberado. Em 1932, a chia tornou-se destaque na produção agrícola do México (CAHILL, 2003).

A integração da chia na agricultura moderna começou em 1991, quando pesquisadores da Argentina e dos EUA começaram a estudar a espécie (SOSA et al., 2016). Atualmente a chia é cultivada em 14 países e a análise da demanda global de chia recentemente realizada indica que nos próximos anos a área cultivada com chia seguirá aumentando (PEPERKAMP, 2014).

A chia comporta características de plantas tropicais e plantas temperadas, portanto, seu cultivo requer áreas de plantio dispostas ao sol e temperaturas amenas durante o período noturno (JIMÉNEZ, 2010). Ademais, a chia desenvolve-se melhor em solos arenosos; logo, esta pode ser cultivada em solos argilosos com drenagem adequada. A chia geralmente cresce bem em solos contendo diversos tipos de nutrientes; nota-se que solos com baixo teor de nitrogênio descresem o rendimento das sementes (COATES, 2011).

Para o cultivo de chia, não existe diferença significativa para as variáveis de desenvolvimento de plantas quando elas são cultivadas em diferentes arranjos espaciais (THIAGO et al., 2016). A faixa de pH ideal para o cultivo de chia encontra-se entre 6,5 e 7,5 e os limites de altitudes variam entre 0 e 2600 m (POZO, 2010).

As sementes de chia são compostas por proteínas (6,17%), lipídeos (9,63%), umidade (23,86%), carboidratos (59,26%) e cinzas (1,08%) (HARGREAVES; ZANDONADI, 2018). Dos 33% de óleo da semente, 58,7% corresponde ao ácido  $\alpha$ -linolênico, ácido graxo insaturado, ômega-3 ( $\omega$ -3), importante para a saúde humana, considerado essencial, já que o corpo não é capaz de sintetizá-lo. Entre os componentes principais do óleo também se encontra o ácido linoléico que varia entre 17 e 26% (COATES; AYERZA, 1996).

Uma notável diferença entre a chia e as outras fontes de  $\omega$ -3 é o baixo teor de sódio das sementes, o que a torna uma excelente opção de alimento para as pessoas que sofrem de pressão sanguínea alta e necessitam de uma dieta com pouca quantidade de sódio (MOHD ALI et al., 2012). Outra característica de grande destaque é que a semente de chia não contém glúten (BUENO et al., 2010).

O óleo oriundo das sementes de chia é rico em compostos bioativos, no entanto, os subprodutos dessas sementes, que na maioria dos casos são descartados, apresentam um grande potencial nutritivo. Considera-se que o conteúdo

de compostos bioativos nos resíduos, é igual ou superior quando comparado as partes consumíveis (GUINDANI et al., 2016).

### 3.4 SUBPRODUTOS DE CHIA NO BRASIL

O Brasil tornou-se um dos líderes mundiais no setor de sementes nas últimas décadas sendo este setor responsável por mais de 20% do PIB nacional (EMBRAPA, 2019). A produção e o consumo de sementes de chia vêm aumentando desde as últimas décadas, devido ao desenvolvimento de estudos sobre estas sementes. No Brasil, as regiões do oeste Paranaense e noroeste do Rio Grande do Sul começaram a investir no cultivo de chia nas últimas safras, apresentando bons resultados (ALENBRANT MIGLIAVACCA et al., 2014).

O Brasil é um dos países que mais produzem resíduos agroindustriais, devido à intensa atividade agrícola (CAETANO et al., 2010). O aproveitamento desses resíduos no processamento de novos alimentos tem representado um seguimento importante para as indústrias, principalmente em respeito à demanda por produtos para dietas especiais. Estudos mostram que as propriedades reológicas da farinha de nozes (utilizadas em massas para produtos sem glúten) melhoraram ao adicionar-se 4% de farinha de chia (MOREIRA; CHENLO; TORRES, 2013). De acordo com Capitani et al. (2012) os subprodutos da chia tornaram-se interessantes para fabricação de produtos, tais como sobremesas, bebidas, pães, geléias, emulsões, biscoitos, entre outros.

No Brasil existem poucas indústrias processadoras de chia. A produção industrial de óleo de sementes é realizada através de extração por prensagem a frio. Como resultado da prensagem da semente, obtém-se o óleo e a torta da semente. O óleo prossegue na linha de produção até o envase, e a torta torna-se um resíduo de processo, sendo geralmente comercializada como um produto de baixo valor agregado (GUINDANI et al., 2016).

São escassos estudos que utilizam a torta de chia como matéria-prima para obtenção de compostos de alto valor agregado. Guindani et al (2016) estudou a valorização da torta de chia sob diferentes métodos de extração e observou que a torta é uma fonte rica em proteína (27,50%), carboidratos (44,13%), ômega-3 (n-3, 8%) e ômega-6 (3,10%). No entanto, as transformações causadas na estrutura celular e nos compostos antioxidantes da torta da chia quando submetidos a temperaturas

superiores a temperatura ambiente ainda não foram avaliados na literatura técnica.

### 3.5 SECAGEM

A secagem de amostras de origem natural é aplicada como um método de preservação com o objetivo de evitar a decomposição química e biológica do material. Esse processo ocorre através da redução da atividade da água e enzimática, que são responsáveis pela degradação da matriz vegetal. No entanto, quando o material é submetido a temperaturas acima da temperatura ambiente ocorre a perda de água do material. Dessa forma, a atividade enzimática reduz e a integridade e durabilidade dos compostos bioativos sofrem modificações (FERREIRA; GONÇALVES; FERREIRA, 2015).

A temperatura de secagem a ser adotada é de grande importância para o rendimento e qualidade dos produtos oriundos das sementes. A secagem influencia de forma significativa, a qualidade de torta e o conteúdo químico e nutritivo. Negri, Possamai e Nakashima (2009) afirmaram que diferentes temperaturas de secagem influenciaram no rendimento de compostos bioativos das folhas de espinheira-santa, mostrando que o decaimento do rendimento de compostos antioxidantes foi proporcional ao aumento da temperatura de secagem. Portanto, subprodutos quando sujeitos a alterações externas sofrem modificações que alteram sua capacidade antioxidante (MENEZES, 2014).

Transformações estruturais na matriz vegetal são uma das consequências do processo de secagem. No processo de secagem, a estrutura celular e os complexos formados podem ser quebrados, expondo os compostos bioativos a diversos fatores. Os compostos antioxidantes sofrem alteração quando submetidos aos fatores externos, quando sujeitos às altas temperaturas, ventilação, presença de agentes catalisadores como metais, oxigênio atmosférico circulante através da umidade relativa, exposição à luz, acidez e da própria conformação estrutural da matriz vegetal (NEFF et al., 2007). Portanto, a extração dos compostos fenólicos é dependente das modificações estruturais que acontecem na matriz vegetal (CAPARINO et al., 2012).

No método convencional de secagem, a evaporação gradativa da água consiste na aplicação de corrente de ar seco em temperaturas que variam entre média e alta, propiciando a remoção gradual da fase líquida. Através do processo de desidratação é possível garantir um aumento da estabilidade e da vida útil do produto,

além de manter a concentração de nutrientes, facilitar o armazenamento, transporte e conservação. No entanto, a secagem convencional apresenta algumas desvantagens como a perda de determinadas propriedades dos alimentos, afetando principalmente nutrientes como as vitaminas e pigmentos (FERREIRA; GONÇALVES; FERREIRA, 2015).

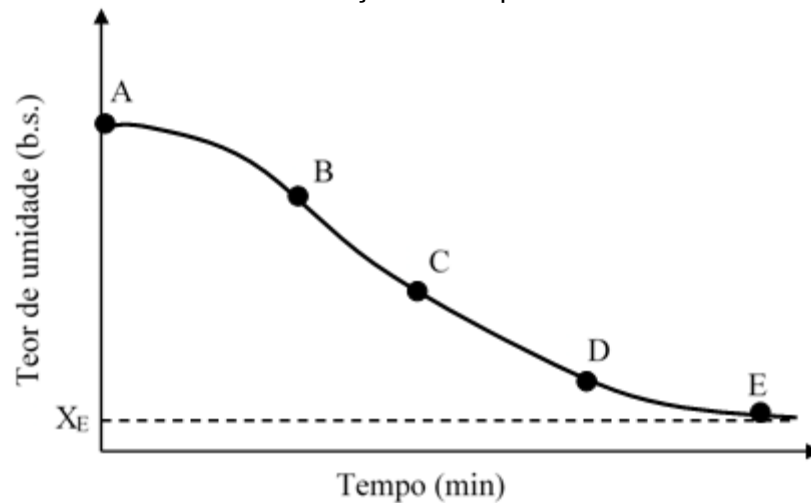
Outro processo de secagem é a liofilização. Este método consiste na desidratação por sublimação, que se baseia na transformação direta da água em estado sólido para o vapor d'água. A amostra é submetida a condições de pressão e temperatura inferiores à do ponto triplo, sem passar, no entanto, pelo estado líquido. Através da sublimação é possível evitar a perda de nutriente causada pela utilização de baixas temperaturas e condições de vácuo. A liofilização é recomendada para materiais termos-sensíveis, como materiais biológicos, farmacêuticos, alimentos e produtos químicos, proporcionando produtos de maior qualidade quando comparados com outros métodos de secagem (RATTI, 2001).

No entanto, a liofilização apresenta alguns problemas referentes às mudanças estruturais, principalmente nos açúcares, como por exemplo, o alto grau de amorfismo, em que o produto torna-se altamente higroscópico e sensível às mudanças físico-químicas que podem diminuir a vida de prateleira e estabilidade do produto (ALVES et al., 2008). Ademais, durante a liofilização, quando ocorre o processo de congelamento, são formados grandes cristais de gelo que podem romper a estrutura celular, e assim promover o contato entre enzimas e substratos, resultando em reações enzimáticas que modificam o sabor, a cor, o aroma e a textura dos alimentos (IBIAPINA et al., 2018).

### 3.5.1 Curvas de Secagem

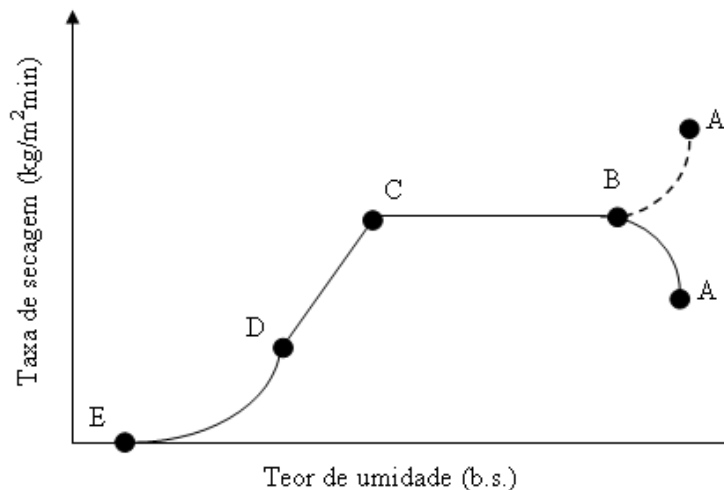
O comportamento do material sólido durante o processo de redução da atividade da água e enzimática pode ser verificado através da cinética de secagem, que é representado pelas curvas de secagem e taxa de secagem. A curva é uma forma simples e eficaz de descrever o desempenho da secagem de um material, em diferentes condições de operação do secador e umidade inicial do material. A curva de taxa de secagem é calculada derivando-se os dados de umidade em função do tempo de secagem (FOUST, ALAN S.; CLAMP, 1982). Dessa forma, é possível obter dois modelos de curvas que estão representados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 - Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo.



Fonte: Adaptada de Fellows (2006).

Figura 2 - Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade.



Fonte: Adaptada de Treybal (1980).

Geankoplis (1993) descreveu os períodos observados nas Figuras 1 e 2 como:

Período AB - período inicial de secagem: período de acondicionamento do material, isto é, o período no qual o sólido e o meio secante irão tender a uma condição de equilíbrio entre suas temperaturas. À medida que a temperatura do produto se eleva, aumenta a pressão e a taxa de secagem. Este fenômeno ocorre até que a transferência de calor compense de forma exata a transferência de massa. No caso de temperatura do ar inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o

mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é irrelevante em relação ao período total de secagem.

Período BC - período de taxa constante: período em que a taxa de secagem permanece constante com a diminuição da umidade no sólido, como está representada a reta BC (Figura 2). No decorrer deste período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é alta. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, da mesma forma, é também constante e igual à temperatura de bulbo úmido do ar, corroborando o fato de que as transferências de calor e massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, conseqüentemente, constante. Este período dura enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto for suficiente para acompanhar sua perda por evaporação na superfície. No ponto C, conhecido como ponto crítico da curva, o material sólido mostra um teor de umidade crítico.

Período CD - primeiro período de taxa decrescente: a respeito deste período, a velocidade do movimento do líquido do interior do sólido para a superfície é menor que a velocidade com que a massa é transferida da superfície, tornando esta mais pobre em líquido e, isto é observado por meio do ponto D, cujo material não apresenta em sua superfície uma área saturada de líquido significativa. Foust, Alan S e Clamp (1982) afirmam que o vapor nos níveis mais internos da amostra sólida difunde-se para a parte da superfície que não está saturada e permanece se difundindo para a corrente gasosa, sendo que este mecanismo é muito lento quando se compara com a transferência convectiva que ocorre na superfície saturada.

Período DE - segundo período de taxa decrescente: neste período toda a evaporação acontece a partir do interior do sólido. Desde o instante em que a migração da água do interior do sólido para a superfície passa a ser deficiente, a taxa de secagem diminui. No decorrer deste período, a troca de calor não é mais compensada e, por conseguinte, a temperatura do produto aumenta e tende à temperatura do ar. Por todo este período, o fator limitante é a migração interna de água. No final deste período, o produto deverá estar em equilíbrio com o ar e a velocidade de secagem é nula. No ponto E, encontra-se o teor máximo de secagem que se consegue obter, sendo denominado de umidade de equilíbrio por conta de a umidade estar em equilíbrio com o vapor nas condições em que o sólido é seco.

O período de taxa decrescente de secagem é o mais utilizado para o estudo da secagem de produtos agrícolas e alimentícios. A complexidade dos fenômenos de secagem tem levado os pesquisadores a proporem diversificadas teorias para predizerem a taxa de secagem. Estas as teorias partem de equações de balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento, tanto para as fases sólidas quanto para as fluidas, sendo que elas diferem somente nas hipóteses consideradas (MENEZES, 2014).

De todas as teorias desenvolvidas para explicar os mecanismos de transferência de umidade durante a secagem, podem ser citadas, de acordo com Luz et al., (2006):

- a teoria da difusão, que tem base na Lei de Fick e está expressa em termos de gradiente de umidade;
- a teoria da capilaridade, que está relacionada ao escoamento de líquido através de interstícios e sobre a superfície de sólido devido à interação entre o líquido e o sólido;
- a teoria da evaporação-condensação que leva em consideração as transferências simultâneas de calor e massa, ou seja, a água evaporara no lado quente do meio poroso, migra por difusão do vapor e se condensa no lado frio, transferindo, desta forma, seu calor latente de vaporização;
- a teoria de Luikov, que se refere ao emprego dos princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis;
- a teoria de Whitaker que analisou a transferência de calor e massa em meio poroso granular, usando a formulação das equações fundamentais de transporte de calor, massa e quantidade de movimento linear para cada fase em meio poroso e as condições apropriadas entre as fases.

A simulação do comportamento de cada material durante o processo de secagem é importante no desenvolvimento e aprimoramento de equipamentos e processos, e para tal utilizam-se modelos matemáticos que possam representar satisfatoriamente a cinética de secagem (BERBERT et al., 1994). Além da função descritiva, a modelagem tem uma função comparativa, pois comparando os respectivos modelos, é possível analisar a diferença do comportamento dos dois sistemas sem ensaios experimentais (TKACH et al., 2016).



### 3.5.2 Modelagem do Processo de Secagem

A modelagem matemática permite prever e simular o comportamento de determinados parâmetros e processos, através de modelos empíricos e fenomenológicos. Embora geralmente não tenham fundamentação teórica, os modelos empíricos são geralmente simples e de fácil aplicação, pois estes são baseados em dados experimentais, análises dimensionais e estatísticas. Os modelos fenomenológicos são baseados em teorias e leis, são mais complexos e envolvem parâmetros que refletem a natureza física do sistema (COSTA et al., 2016).

Podem-se destacar três modelos de secagem que são utilizados para descrever a cinética de secagem em camada fina aplicada a produtos agrícolas. No modelo teórico, considera-se somente a resistência interna à transferência de calor e água entre o produto e o ar quente. Para os modelos semi-teóricos e os empíricos, considera-se apenas a resistência externa à temperatura e à umidade relativa do ar de secagem (MIDILLI; KUCUK; YAPAR, 2002).

O ajuste dos parâmetros dos modelos matemáticos aos valores experimentais varia de acordo com o produto e as condições do processo de secagem (MARTINAZZO et al., 2007). Além do conhecimento das características particulares de cada espécie, o ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais é de extrema importância e contribuem para a melhoria da eficiência do processo de secagem do material (RADÜNZ et al., 2011).

Embora seja o método favorito dos projetistas, o método empírico não leva a uma sistematização geral dos estudos sobre secagem, pois fornece informações práticas para a elaboração de projetos. No entanto, as relações empíricas apresentam-se como as melhores opções para prever o processo de secagem, mesmo que a sua validade esteja restrita às condições pelas quais se obtiveram os dados experimentais. Estes modelos mostram uma relação direta entre: teor de água do produto e tempo de secagem (BROOKER; BAKKER-ARKEMA, 1992).

## 3.6 PRINCIPAIS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

A extração é um processo fundamental para a separação dos produtos naturais desejados das matérias-primas. Os métodos de extração incluem extração por solvente (sólido-líquido e líquido-líquido), método de destilação, prensagem e

sublimação. Para a extração sólido-líquido, o solvente solubiliza e separa o soluto do sólido. O mecanismo da extração sólido-líquido ocorre através das seguintes etapas: o solvente penetra na matriz sólida; o soluto se dissolve no solvente; o soluto é difundido da matriz sólida e o soluto extraído é coletado (BERK, 2018).

Segundo Zhang, Lin e Ye (2018) os fatores que influenciam diretamente na eficiência do processo de extração estão detalhados nos seguintes tópicos:

- os solventes com um valor de polaridade próximo à polaridade do soluto provavelmente terão melhor desempenho e vice-versa;
- a eficiência de extração será aumentada pelo pequeno tamanho de partícula devido à penetração aprimorada de solventes e à difusão de solutos. O tamanho de partícula muito fino, no entanto, custará a absorção excessiva de soluto no sólido e a dificuldade na filtração;
- altas temperaturas aumentam a solubilidade e a difusão. Temperaturas muito altas, no entanto, podem causar a perda de solventes e degradação de compostos;
- a eficiência de extração aumenta com o aumento da duração da extração em um determinado intervalo de tempo. O aumento do tempo não afetará a extração após o equilíbrio ser alcançado dentro e fora do material sólido;

Os métodos convencionais de extração, incluindo Soxlet e maceração geralmente usam solventes orgânicos e requerem um grande volume de solvente e longo tempo de extração. Alguns métodos de extração modernos ou mais verdes, como extração de fluido supercrítico, extração líquida pressurizada e extração assistida por microondas, também têm sido aplicados na extração de produtos naturais e oferecem algumas vantagens como menor consumo de solventes orgânicos, menor tempo de extração e maior seletividade (ZHANG; LIN; YE, 2018).

Diversos métodos para a extração de compostos fenólicos de matrizes vegetais são encontrados na literatura. Para um melhor rendimento do processo de extração, as características do material vegetal, o seu grau de divisão, o meio extrator e a metodologia empregada no processo de extração do óleo devem ser estudados. Os tópicos a seguir apresentam as principais técnicas de extração de compostos fenólicos.

### 3.6.1 Extração soxhlet

No método de extração Soxhlet a amostra se encontra em contato com o solvente. Neste método o solvente é renovado de forma constante, facilitando o equilíbrio da transferência do soluto para o solvente. Para este método a temperatura do sistema é a de ebulição do solvente utilizado, contribuindo assim para a extração dos compostos que se localizam nos poros da matriz sólida (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

A necessidade de um longo período de execução, a geração de uma grande quantidade de resíduos de solventes e a necessidade de filtração após o término são algumas das desvantagens da extração Soxhlet, gerando problemas ambientais e custos para o tratamento. Ademais, durante o contato entre o solvente e o soluto, ocorre a transferência de calor devido à diferença de temperatura. Esta transferência de calor pode acarretar na evaporação de solutos que possuem pontos de ebulição abaixo do ponto de ebulição do solvente (LUQUE DE CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

### 3.6.2 Maceração

A técnica de maceração é realizada em um ambiente fechado, sob temperatura ambiente e agitação, com somente uma aplicação do solvente extrator. A maceração possui um longo período de execução podendo durar horas ou dias. O conhecimento da polaridade dos solventes orgânicos é fundamental nesta técnica (OLIVEIRA et al., 2016). Tanto na extração em Soxhlet quanto na extração por maceração é necessário uma etapa posterior de eliminação do solvente, gerando gastos adicionais (DÍAZ-REINOSO et al., 2006).

Assim como na extração em Soxhlex, a maceração gera resíduos de solventes orgânicos que quando descartados no meio ambiente podem causar diversos problemas. Ademais, o longo período de extração pode acarretar problemas à saúde humana devido à exposição freqüente de produtos químicos (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

### 3.6.3 Extração supercrítica

Visando diminuir os impactos ambientais consequentes das extrações que utilizam solventes orgânicos, a extração supercrítica é uma opção para obter os extratos alvos. É um método bastante utilizado em indústrias de processamentos de fármacos, cosméticos e obteve um crescimento considerável desde sua criação. Esta técnica consiste na separação utilizando um solvente que se encontra no estado supercrítico. Este solvente, denominado de fluido supercrítico, é definido como qualquer substância que se encontra acima do seu ponto crítico, ou seja, a sua temperatura e pressão estão acima dos valores críticos (ZOUAGH; VALCÁRCEL; RÍOS, 2004).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o fluido supercrítico mais utilizado na extração supercrítica devido ao baixo custo, segurança, ambientalmente amigável e por apresentar alta difusividade combinada com o fácil ajuste da força do solvente. Quando aplicado na extração supercrítica, a recuperação do analito é simples, pois o  $\text{CO}_2$  é gasoso na temperatura ambiente. Além disso, através da extração supercrítica é possível operar em baixas temperaturas usando um meio não oxidante na preparação de amostras de produtos naturais e alimentos, o que permite a extração de compostos alvos (HERRERO et al., 2010).

### 3.6.4 Ultrassom

O ultrassom é definido como ondas sonoras acima da frequência audível (em geral,  $>20\text{kHz}$ ) que se propaga em meios sólidos, líquidos e gasosos. Quando o ultrassom é aplicado em um líquido, a junção entre as ondas de ultrassom, líquido e gases gerados leva a um fenômeno chamado de cavitação. O fenômeno de cavitação consiste em ciclos de expansão e compressão que promovem bolhas no interior do líquido empregado, que a partir do momento que não comportam mais absorção de energia, implodem, aumentando a temperatura do sistema e elevando a pressão a pontos próximos a região de implosão (VEILLET; TOMAO; CHEMAT, 2010). Os choques entre os gases e bolhas durante a cavitação causam ondas com grande quantidade de energia que atravessam toda a região, quebrando o líquido disperso (CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011).

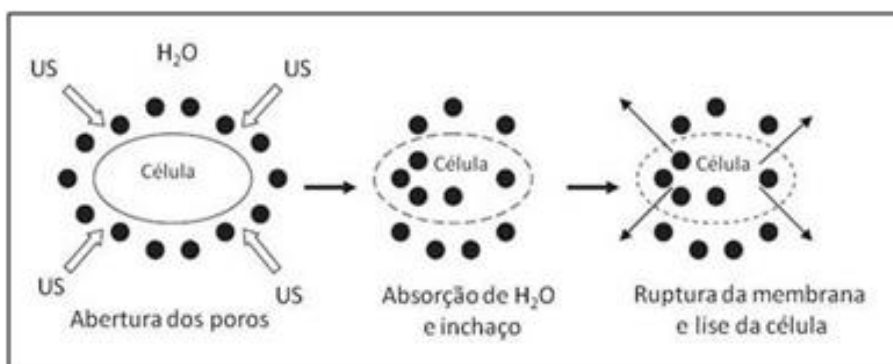
A presença de materiais sólidos na extração por ultrassom promove uma implosão assimétrica das microbolhas, que ocasiona em jatos que colidem com as amostras sólidas e conseqüentemente geram ondas líquidas devido à grande quantidade de energia gerada (SHIRSATH; SONAWANE; GOGATE, 2012). Estas colisões rompem as células vegetais facilitando a difusão do solvente extrator para a parte interna da matriz celular, e assim melhora a eficiência da remoção do soluto devido ao maior contato entre o as fases solvente/soluto (LUQUE DE CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

Este processo pode aumentar a dilatação e facilitar a entrada do solvente no material, levando ao aumento dos poros da parede celular e a um melhor rendimento do processo de difusão e transferência de massa. Em casos que o tecido celular duplica seu volume, eventualmente, as paredes celulares podem ser quebradas facilitando a retirada de compostos celulares, aumentando o rendimento do processo de extração (VINATORU et al., 1997).

A utilização de ultrassom em processos de extração tem chamado cada vez mais a atenção devido à sua maior eficiência, baixo custo e ao reduzido tempo de extração, comparado com as extrações convencionais, tais como em Soxhlet e maceração e extração supercrítica (MA et al., 2008).

A figura 3 mostra o processo ruptura da membrana e lise celular.

Figura 3 - Processo de ruptura da membrana e lise da célula por assistida por ultrassom



Fonte: Modificado de (Chemat et al., 2011).

Da Figura 3 observa-se que durante a extração assistida por ultrassom as bolhas crescem, ficam instáveis até atingirem um tamanho limite e entram em contração rápida rompendo a membrana celular liberando compostos intracelulares (BANKS; COMPTON, 2004).

### 3.7 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como conclusão da revisão apresentada acima, nota-se que os radicais livres possuem a característica de ser altamente reativos com outras moléculas devido à necessidade um ou mais elétron para atingir a estabilidade eletrônica. No entanto, os antioxidantes atuam na catalise da inativação desses radicais livres no ambiente intracelular. A semente inteira de chia é uma importante fonte de compostos fenólicos, que agem como antioxidantes naturais. Além da semente, o óleo oriundo das sementes de chia é rico em compostos bioativos. No entanto, os subprodutos do processo de extração do óleo, que na maioria dos casos são descartados, apresentam um grande potencial nutritivo.

Diversos fatores influenciam na extração de compostos antioxidantes da matriz vegetal. Desde o preparo da matéria prima por meio da submissão do material vegetal a diferentes temperaturas de secagem, até o solvente extrator e tempo de extração adotado. A umidade da amostra é um fator determinante e por meio de curvas de secagem é possível obter informações referentes ao tempo necessário para atingir a umidade desejada. Para o estudo da cinética de secagem, modelos empíricos matemáticos são ajustados as curvas de secagem e predizem o comportamento do material no processo de secagem.

O estudo da caracterização e preparo da matéria-prima por meio da secagem no rendimento da extração de compostos antioxidantes da torta de chia por diferentes solventes extratores e tempo de extração não foi encontrado na literatura técnica, indicando a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas nesta área.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS

Aproximadamente cinco quilogramas de resíduos oriundo da extração de óleo de chia (*Salvia hispanica*) foram doados pela empresa Pazze Industrial de Alimentos Ltda., localizada na cidade Panambi no estado do Rio Grande do Sul – Brasil. Os resíduos foram separados em porções de 0,5 kg, depositados em sacos plásticos e mantidos sob temperatura ambiente.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE INICIAL

O teor de umidade foi feito tanto para amostras *in natura* quanto para amostras secas nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 ± 0,1°C. O procedimento padrão, que consiste em colocar uma determinada massa de amostra em estufa de circulação forçada na temperatura de 105°C por 24 horas, foi adotado. As massas inicial e final de cada amostra foram determinadas em balança analítica digital (Evenlon Lab com precisão de 0,0001 g) até três repetições consecutivas de valores. A umidade em base seca foi calculada pela Equação 1.

$$X(b.s.) = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \quad (1)$$

Em que  $X(b.s.)$  é a umidade em base seca, determinada a partir da razão entre a diferença entre a massa úmida (g) e a massa seca (g) ( $m_{úmida} - m_{seca}$ ), e a massa seca (g) ( $m_{seca}$ ).

### 4.3 CINÉTICA DE SECAGEM

Os experimentos de cinética de secagem foram conduzidos em uma estufa de circulação forçada, (Modelo SL-102/64) sob as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 ± 0,1°C (MENEZES, 2014). Na temperatura desejada e a cada 5 minutos, foi realizada a pesagem da amostra da torta em balança analítica digital Evenlon Lab (precisão: 0,0001g). Este processo foi repetido até que três pesagens consecutivas

forneçassem valores de massa constante. A umidade em cada instante (t) foi determinada a partir da Equação 2.

$$X(b.s.(t)) = \frac{m_{(t)} - m_{seca}}{m_{seca}} \quad (2)$$

Em que  $X(b.s.(t))$  é a umidade no tempo (t), determinada a partir da razão entre a diferença entre a massa no tempo (t) (gramas) e a massa seca (gramas) ( $m_{(t)} - m_{seca}$ ), e a massa seca (gramas) ( $m_{seca}$ ).

A cinética de secagem pode ser caracterizada a partir dos dados de adimensional de umidade (AD) em função do tempo do processo, nas diferentes condições de temperatura do ar. Para determinar o adimensional de umidade em cada instante (t) foi utilizada a Equação 3.

$$AD = \frac{X(b.s.(t)) - X(b.s.(e))}{X(b.s.(i)) - X(b.s.(e))} \quad (3)$$

Em que  $AD$  é a umidade adimensional, determinada a partir da razão entre a diferença da umidade no instante (t) e a umidade de equilíbrio [ $X(b.s.(t)) - X(b.s.(e))$ ], e a diferença entre a umidade inicial (b.s) e umidade de equilíbrio (b.s) [ $X(b.s.(i)) - X(b.s.(e))$ ].

Após o processo de secagem, utilizou-se uma peneira com abertura de 60 Mesh (SCAPIN, 2014) para padronizar as amostras. Posteriormente, as amostras *in natura* e secas foram levadas ao processo de extração assistida por ultrassom.

#### 4.4 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS MODELOS

Os parâmetros dos modelos empíricos de Verna, Page, Newton, Henderson e Pabis, Dois Termos e Page Modificado (Tabela 1) foram ajustados aos dados experimentais com auxílio do *software* Estatística 7.0, pelo método Gauss Newton.



Tabela 1– Equações dos modelos Verna, Page, Newton, Henderson e Pabis, Dois Termos e Page Modificado.

Modelo	Equação	Referência
Verna	$AD = aexp(-kt) + (1 - a)exp(-k_1t)$	(VERMA et al., 1985)
Page	$AD = exp(-kt^n)$	(PAGE, 1949)
Newton	$AD = exp(-kt)$	(O'CALLAGHAN et al., 1971)
Henderson e Pabis	$AD = aexp(-kt)$	(HENDERSON E PABIS, 1961)
Dois Termos	$AD = aexp(-k_0t) + bexp(-k_1t)$	(HENDERSON, 1974)
Page Modificado	$AD = aexp(-kt)^n$	(WHITE et al., 1980)

Em que  $a, b, k_0$  e  $k_1$  são coeficientes dos modelos, adimensionais;  $k$  é a constante de secagem,  $s^{-1}$ ;  $t$  é o tempo,  $s$  e  $AD$  é a umidade adimensional.

A avaliação dos ajustes e escolha do melhor modelo foi realizada em função do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio quadrático ( $RMSE$ ), erro padrão de predição ( $\%SEP$ ), desvio relativo ( $DR$ ) e o critério de Akaike, conforme equações demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros estatísticos para validação do modelo

Parâmetro	Equação
Coeficiente de Determinação	$R^2 = \frac{(\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}$
Erro Médio Quadrático	$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(obs - pred)^2}{n}}$
Erro Padrão de Predição	$\%SEP = \frac{100}{médiaobs} \sqrt{\frac{\sum(obs - pred)^2}{n}}$
Erro Relativo	$E_r = \sum \frac{(pred - obs)}{obs}$
Critério de Akaike	$AIC = 2k - n \left[ \ln \left( \frac{SSR}{n - k} \right) \right]$

Em que  $pre$  é o valor predito pelo modelo,  $obs$  é o valor obtido experimentalmente,  $k$  é o número de parâmetros do modelo,  $n$  é o número de dados experimentais e  $SSR$  é o somatório do quadrado dos resíduos.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) evidencia a variação explicada pela regressão linear devendo assumir valores próximos da unidade. O erro médio quadrático, *RMSE*, representa a adequação dos modelos aos dados experimentais, quanto menor o valor de *RMSE* calculado, melhor o ajuste do modelo. O erro padrão de predição (*%SEP*) e desvio relativo (*DR*) mostra que o modelo se ajustará melhor aos dados experimentais quanto mais esses parâmetros se aproximarem do zero.

O Critério de Informação de Akaike (AIC) admite a existência de um modelo real que descreve os dados desconhecidos, o modelo com o menor valor de AIC é considerado o modelo de melhor ajuste (AKPA; UNUABONAH, 2011).

#### 4.5 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Para o processo de extração assistida por ultrassom foi utilizado um banho em ultrassom Cristofoli (frequência de 42 KHz e dimensões internas de 24,8 x 8 x 14,8 cm) tubos falcon (50 mL) e termômetro de vidro. A água do banho foi mantida na temperatura de 30°C. As amostras de torta de chia *in natura* e secas foram submetidas às variáveis de tempo de extração e solvente extrator. Os tempos de extração adotados foram de 15, 45 e 60 minutos. Os solventes extratores utilizados foram hexano (P.A.), metanol (P.A.) e água (P.A.), diferenciados pelos índices de polaridade que são 0; 6,6 e 9, respectivamente (BARCHAN et al., 2014).

Na extração assistidas por ultrassom fixou-se a razão de soluto/solvente para 1:10 (SCAPIN, 2014). As extrações foram realizadas em duplicata. Os extratos obtidos após a extração assistida por ultrassom passaram por processo de centrifugação para separação entre o refinado e o extrato. O extrato foi armazenado em frascos plásticos para posteriores análises de atividade antioxidante.

#### 4.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

##### 4.6.1 Teste de eliminação do radical 2,2-difenil-1- picrilidrazil (DPPH)

A capacidade de remoção do radical DPPH foi realizada pelo método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) com modificações. As soluções de extrato de chia (25 µL) foram adicionadas a 2 mL de uma solução de metanol de DPPH ( $6,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>). Após mistura e repouso à temperatura ambiente e protegido da

luz durante 30 minutos, a absorvância das soluções resultantes foi medida à 517 nm. Soluções metanólicas de concentrações conhecidas de Trolox na faixa de 0-2000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foram usadas para calibração. Os resultados foram expressos como equivalentes em  $\mu\text{mol}$  de Trolox (ET)  $\text{g}^{-1}$  de amostra seca utilizando a curva de calibração ( $y = 0,891 - 11,42x$ ,  $r^2 = 0,997$ ).

#### 4.6.2 Fenólicos totais

O conteúdo de fenólicos totais da torta de chia foi analisado usando reagente de Folin-Ciocalteu. Soluções de extrato de resíduos de chia (250  $\mu\text{L}$ ) foram adicionadas a 250  $\mu\text{L}$  do reagente Folin-Ciocalteu (diluído em água destilada, 1:1 v/v), 500  $\mu\text{L}$  de solução saturada de carbonato de sódio e quatro mL de água destilada. Após 25 minutos de repouso e protegido da luz, a mistura foi centrifugada durante 10 min a 3000 rpm e a absorvância foi lida em um espectrofotômetro à 725 nm. Soluções metanólicas de concentrações conhecidas de ácido gálico na faixa de 0-250  $\text{mg L}^{-1}$  foram usadas para curva de calibração. Os resultados foram expressos como equivalentes em  $\text{mg}$  de ácido gálico (EAG)  $\text{g}^{-1}$  de amostra seca utilizando a curva de calibração ( $y = -0,008 + 26,16x$ ,  $r^2 = 0,997$ ).

#### 4.6.3 Análise estatística

Os resultados de teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante da torta de chia foram submetidos às análises de variância, ao nível de 5% de probabilidade, com auxílio do pacote Real Statistics para Excel 2007.

### 4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas na central de análises da UTFPR-PB. Para as amostras secas nas diferentes temperaturas de secagem estudadas, foram obtidas micrografias em um microscópio eletrônico de varredura marca HITACHI TM3000, operando com tensão de aceleração variável (5kV e 15 kV), com capacidade de aumento de 30 a 1000 vezes. As imagens obtidas foram registradas em arquivo digital. Para este trabalho utilizaram-se

micrografias com aumento de 300 vezes pois estas permitiram visualizar a superfície e a textura das tortas de chia.

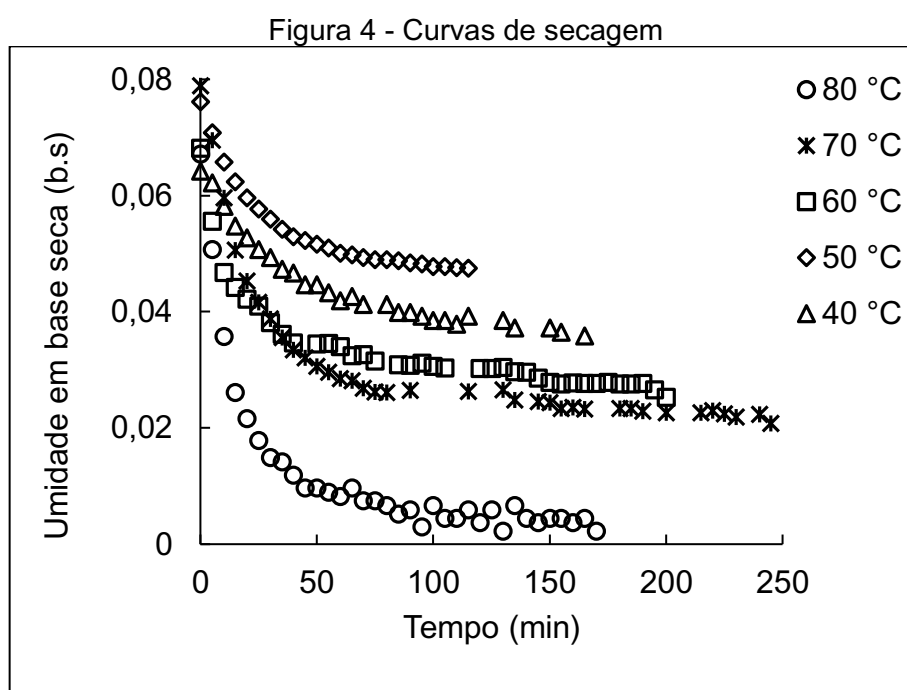
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos seguintes tópicos serão apresentados os resultados referentes às curvas de secagem, taxa de secagem, ajustes e avaliação de modelos empíricos e micrografias. Para as extrações das amostras *in natura* e secas, serão apresentados os rendimentos e as análises estatísticas do teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante.

### 5.1 CURVAS DE SECAGEM

Durante os experimentos de secagem, realizada em duplicata e em dias diferentes, a temperatura do ambiente manteve-se a  $16\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $25\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $26\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $18\pm 1^\circ\text{C}$  e  $17\pm 2^\circ\text{C}$ , e a umidade relativa do ar a  $68\pm 1\%$ ,  $65\pm 3\%$ ,  $63\pm 3\%$ ,  $62\pm 2\%$  e  $72\pm 4\%$ , respectivamente, para as temperaturas de secagem de 40, 50, 60, 70 e  $80^\circ\text{C}$ .

A figura 4 mostra o comportamento cinético de secagem sob temperaturas de 40, 50, 60, 70 e  $80^\circ\text{C}$  dos dados experimentais.



Fonte: Próprio autor (2019)

Os valores iniciais de umidade foram 0,0642; 0,0761; 0,0681; 0,0789 e 0,0671b.s., os valores de umidade de equilíbrio foram 0,0358; 0,0475; 0,0253; 0,0208 e 0,0022b.s., e a remoção de água foi 45,31%, 37,58%, 63,23%, 74,35% e 97,01%, respectivamente para as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e  $80^\circ\text{C}$ . Portanto, quanto

menor foi a temperatura de secagem, maior foi a umidade final da torta. Comparando-se as cinéticas obtidas na secagem conduzida sob 40 e 50°C, as cinéticas obtidas revelaram um comportamento anormal, em relação àquele esperado. Em geral, quanto menor a temperatura do processo, maiores são o tempo requerido para se alcançar a umidade de equilíbrio e, também, a própria umidade de equilíbrio é maior em relação àquelas obtidas em maiores temperaturas de secagem. Entretanto, existe uma relação direta da umidade final, do tempo de processamento e a umidade relativa ambiente.

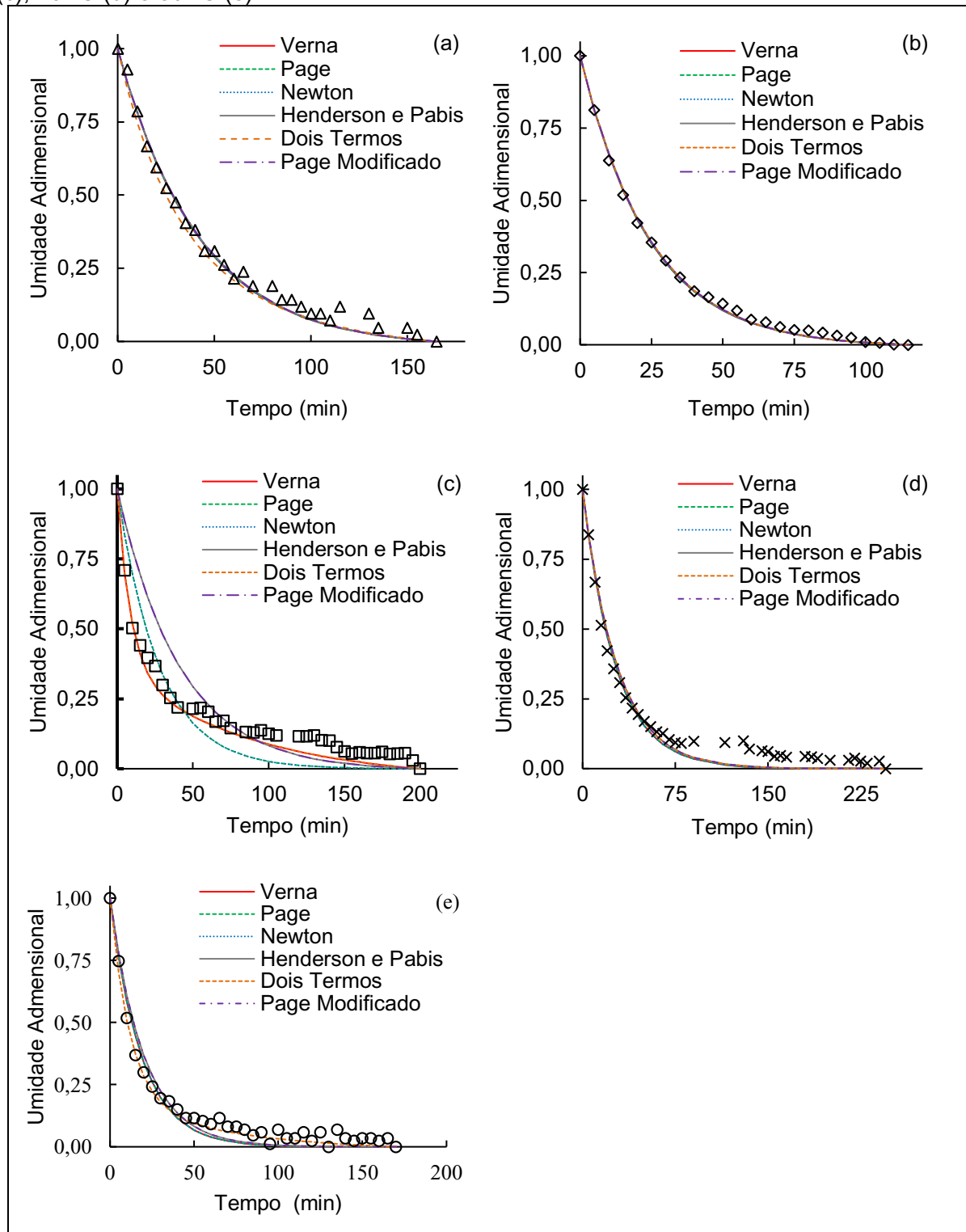
As oscilações observadas para os dados experimentais da curva cinética obtida a 80°C são devidas às modificações da umidade e temperatura ambientes. Desse modo, caso o processo fosse cessado em torno de 50 min para 80°C, 75 min para 70°C, 100 min para 60°C, 120 min para 50°C e 140 min para 40°C, os dados seriam representativos suficientes para descrever a cinética.

#### 5.1.1 Ajustes dos modelos matemáticos

Os comportamentos dos modelos matemáticos para a cinética de secagem, que relaciona o adimensional de umidade (AD) em função do tempo, estão apresentados na Figura 5 para as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

Por meio da Figura 5 observa-se que os modelos representaram satisfatoriamente os dados experimentais nas temperaturas de 40 e 50 °C. Para a temperatura de 60 °C os modelos não se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Para temperaturas superiores de 70 e 80 °C, todos os modelos ajustaram bem os dados experimentais no início do processo de secagem. No entanto, após uma hora de secagem os modelos não representaram satisfatoriamente os dados experimentais.

Figura 5 - Ajustes de modelos simplificados nas temperaturas de 40 °C (a), 50 °C (b), 60 °C (c), 70 °C (d) e 80 °C (e).



Fonte: Próprio autor (2019).

Os modelos propostos apresentaram um ajuste satisfatório aos dados experimentais, mostrando graficamente linhas próximas aos pontos experimentais. No entanto, não foi possível identificar visualmente o melhor modelo através da

observação. Para isto, o melhor modelo foi escolhido com base nos valores obtidos a partir da avaliação estatística e do critério de Akaike. A Tabela 4 apresenta a avaliação estatística de ajustes de modelos simplificados para cinética de secagem e os valores calculados para o critério de Akaike.

Tabela 3 - Avaliação estatística de ajustes de modelos simplificados para cinética de secagem e o Critério de Informação de Akaike (AIC)

Modelo Matemático	T °C	$R^2$	%SEP	DR	RMSE	AIC
Verna	40	0,993	1,69	1,26%	$7,03 \times 10^{-4}$	409,41
	50	0,999	0,89	0,73%	$4,51 \times 10^{-4}$	368,93
	60	0,992	2,45	1,75%	$7,50 \times 10^{-4}$	535,38
	70	0,988	9,00	7,53%	$2,36 \times 10^{-3}$	438,35
	80	0,982	33,5	34,43%	$3,09 \times 10^{-3}$	413,02
Page	40	0,993	1,69	1,26%	$7,03 \times 10^{-4}$	408,51
	50	0,999	0,56	0,47%	$2,80 \times 10^{-4}$	390,84
	60	0,949	11,45	9,46%	$3,51 \times 10^{-3}$	420,25
	70	0,988	9,00	7,53%	$2,36 \times 10^{-3}$	437,43
	80	0,984	36,15	34,43%	$3,09 \times 10^{-3}$	412,09
Newton	40	0,993	1,69	1,26%	$7,03 \times 10^{-4}$	407,56
	50	0,999	0,56	0,47%	$2,80 \times 10^{-4}$	389,90
	60	0,949	11,45	9,46%	$3,51 \times 10^{-3}$	419,29
	70	0,988	9,00	7,53%	$2,36 \times 10^{-3}$	436,47
	80	0,984	36,15	34,43%	$3,09 \times 10^{-3}$	411,14
Henderson e Pabis	40	0,992	1,67	1,24%	$6,95 \times 10^{-4}$	409,12
	50	0,999	0,52	0,46%	$2,63 \times 10^{-4}$	393,88
	60	0,911	9,28	6,71%	$2,84 \times 10^{-3}$	435,85
	70	0,985	8,81	7,29%	$2,31 \times 10^{-3}$	438,99
	80	0,978	34,81	32,63%	$2,97 \times 10^{-3}$	414,74
Dois Termos	40	0,995	1,29	1,01%	$5,35 \times 10^{-4}$	425,50
	50	0,999	0,52	0,46%	$2,63 \times 10^{-4}$	395,60
	60	0,992	2,44	1,75%	$7,48 \times 10^{-4}$	437,67
	70	0,985	8,81	7,29%	$2,31 \times 10^{-3}$	438,99
	80	0,978	34,81	16,03%	$2,97 \times 10^{-3}$	480,78
Page Modificado	40	0,992	1,67	1,26%	$2,63 \times 10^{-4}$	410,02
	50	0,999	0,52	0,47%	$2,84 \times 10^{-3}$	394,77
	60	0,911	9,28	1,75%	$2,31 \times 10^{-3}$	436,78
	70	0,985	8,81	7,53%	$2,97 \times 10^{-3}$	439,92
	80	0,978	34,81	34,43%	$1,82 \times 10^{-3}$	415,66

Fonte: Próprio autor (2019).

Da Figura 5(b) e da Tabela 4, é possível observar que os dados experimentais obtidos sob 50°C, foram melhor representados por todos os modelos testados. Para essa cinética experimental, o valor de  $R^2$  foi superior aos demais, bem como os valores de %SEP, RSME, DR e AIC foram inferiores. Entretanto, para fins de simulação,



controle e otimização, a escolha de um único modelo, para representar todo o conjunto de dados é mais indicada. Nesse sentido, calculou-se a média de todos os parâmetros estatísticos para definição do melhor modelo.

De acordo com a Tabela 4 observou-se que modelo Dois Termos apresentou melhores resultados estatísticos para a cinética de secagem nas temperaturas estudadas, com valores médios iguais a  $R^2$  (0,993),  $RSME$  (0,0010),  $\%SEP$  (5,18) e  $DR$  (5,31%). Para o  $AIC$  o modelo que obteve melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de Newton, com valor médio de 412,87. Os valores médios dos parâmetros estatísticos para o modelo Newton foram iguais a  $R^2$  (0,982),  $RSME$  (0,0019),  $\%SEP$  (11,22) e  $DR$  (10,63%).

Com base nas equações referentes aos parâmetros estatísticos (Tabela 2) nota-se que o Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ) é o único que leva simultaneamente em consideração o número de parâmetros, o número de dados experimentais e o somatório do quadrado dos resíduos. Nesse sentido, para escolha do melhor modelo empírico para descrever os dados experimentais, o parâmetro  $AIC$  apresenta maior confiabilidade. Portanto, o modelo Newton foi melhor modelo, pois apresentou menor valor médio de  $AIC$ .

A tabela 5 apresenta os coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $n$ ,  $k_0$  e  $k_1$  (adimensionais) e a constante de secagem  $k$  é a constante de secagem ( $s^{-1}$ ) dos modelos empíricos ajustados.

Tabela 4 – Coeficientes e constante de secagem calculada para cada modelo

Modelo	T °C	A	b	K	$k_0$	$k_1$	n
Verna	40	-0,016	-	0,023	-	0,023	-
	50	-0,014	-	0,041	-	0,041	-
	60	0,615	-	0,115	-	0,011	-
	70	-0,009	-	0,037	-	0,037	-
	80	0,0324	-	0,053	-	0,053	-
Page	40	-	-	0,023	-	-	0,003
	50	-	-	0,040	-	-	0,028
	60	-	-	0,045	-	-	-0,229
	70	-	-	0,036	-	-	0,012
	80	-	-	0,057	-	-	-0,073
Newton	40	-	-	0,023	-	-	-
	50	-	-	0,041	-	-	-
	60	-	-	0,036	-	-	-
	70	-	-	0,037	-	-	-
	80	-	-	0,053	-	-	-

Modelo	T °C	A	b	K	k <sub>0</sub>	k <sub>1</sub>	n
Henderson e Pabis	40	0,988	-	0,023	-	-	-
	50	0,986	-	0,040	-	-	-
	60	0,767	-	0,024	-	-	-
	70	0,961	-	0,035	-	-	-
	80	0,818	-	0,049	-	-	-
Dois Termos	40	0,434	0,016	-	0,043	0,017	-
	50	-0,023	0,028	-	0,040	0,040	-
	60	0,611	0,016	-	0,113	0,011	-
	70	-0,020	0,057	-	0,035	0,035	-
	80	0,204	0,052	-	0,013	0,085	-
Page Modificado	40	0,988	-	0,035	-	-	-0,422
	50	0,986	-	0,060	-	-	-0,391
	60	0,767	-	0,045	-	-	-0,638
	70	0,961	-	0,056	-	-	-0,458
	80	0,939	-	0,072	-	-	-0,376

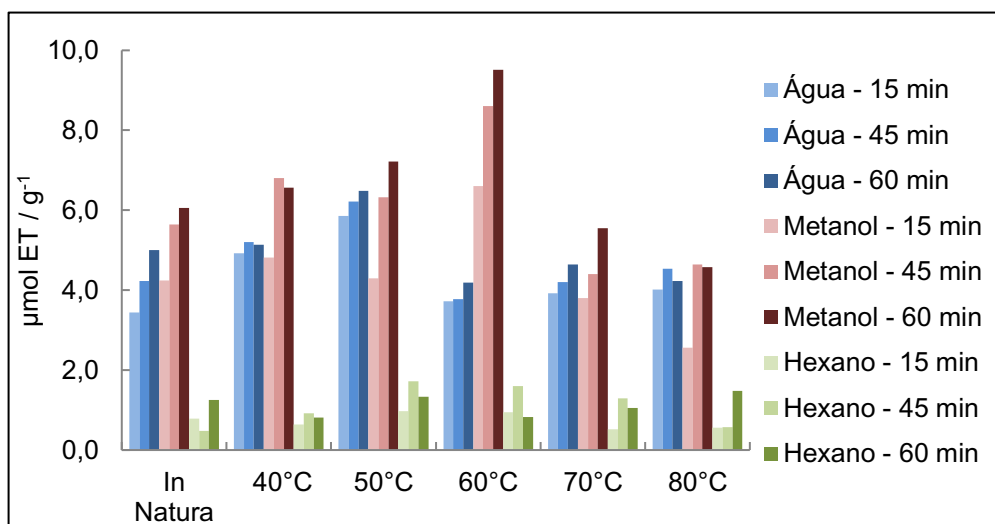
Fonte: Próprio autor (2019).

## 5.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS EXTRATOS

### 5.2.1 Avaliação da capacidade de redução do radical DPPH

Os resultados da avaliação da capacidade de redução do radical DPPH foram calculados através da equação da curva de calibração do padrão Trolox (Anexo A – Figura 9) e expressos em  $\mu\text{mol}$  de equivalente Trolox por grama de amostra seca. A Figura 6 apresenta o gráfico referente a quantidade em  $\mu\text{mol}$  de equivalente Trolox por grama de amostra seca, determinado pelo método DPPH.

Figura 6 - Atividade antioxidante pelo método de redução do radical (DPPH) ( $\mu\text{mol}$  EQT  $\text{g}^{-1}$ )



\*EQT:equivalentes de Trolox.

Fonte: Próprio autor (2019).

Na Figura 6 e Tabela 7 (Anexo B) observa-se que a atividade antioxidante teve valores máximo e mínimo iguais à  $0,482 \pm 0,180$  e  $9,516 \pm 0,349$   $\mu\text{mol}$  de ET/g. A condição de extração que gerou extrato com maior atividade antioxidante foi  $60^\circ\text{C}/\text{Metanol}/60\text{min}$ . Dentre os solventes extratores utilizados, o hexano apresentou rendimento muito inferior aos demais solventes. Este apresentou maior rendimento para condição para secagem sob  $50^\circ\text{C}$  ( $0,978 \pm 0,144$ ;  $1,720 \pm 0,139$  e  $1,332 \pm 0,256$   $\mu\text{mol}$  de ET/g, para 15, 45 e 60 minutos, respectivamente). A água apresentou maior capacidade antioxidante para a secagem à  $50^\circ\text{C}$  ( $5,851 \pm 0,222$ ;  $6,213 \pm 0,113$  e  $6,488 \pm 0,0967$  para 15, 45 e 60 min  $\mu\text{mol}$  de ET/g, respectivamente), já o metanol apresentou maior atividade antioxidante para a secagem à  $60^\circ\text{C}$  ( $6,609 \pm 0,184$ ;  $8,606 \pm 0,293$  e  $9,516 \pm 0,349$   $\mu\text{mol}$  de ET/g, para 15, 45 e 60 min, respectivamente).

Nota-se que a melhor condição utilizando metanol como solvente foi 614,41% superior que a melhor condição do hexano. Em relação melhores condições de metanol e água, notou-se que a relação metanol/água foi de 112,95%, 138,51% e 146,67%, respectivamente nos tempos de 15, 45 e 60 min de extração, mostrando que para tempos iniciais de extração, o rendimento da extração com metanol é apenas 12,95% superior, sendo mais rentável e ambientalmente amigável utilizar a água como solvente extrator. Para tempos maiores de extração de 45 e 60 minutos essa diferença aumenta em 38,51 e 46,67%, respectivamente. Dessa forma, utilizar o metanol como solvente extrator é mais viável.

Na tabela 5 estão apresentados os resultados da análise de variância para a extração por ultrassom, utilizando amostras de torta de chia *in natura* e secas, submetidas a diferentes temperaturas de secagem (T), solventes extratores (S) e tempos de extração (t).

Tabela 5 - Análise de variância do rendimento da capacidade antioxidante.

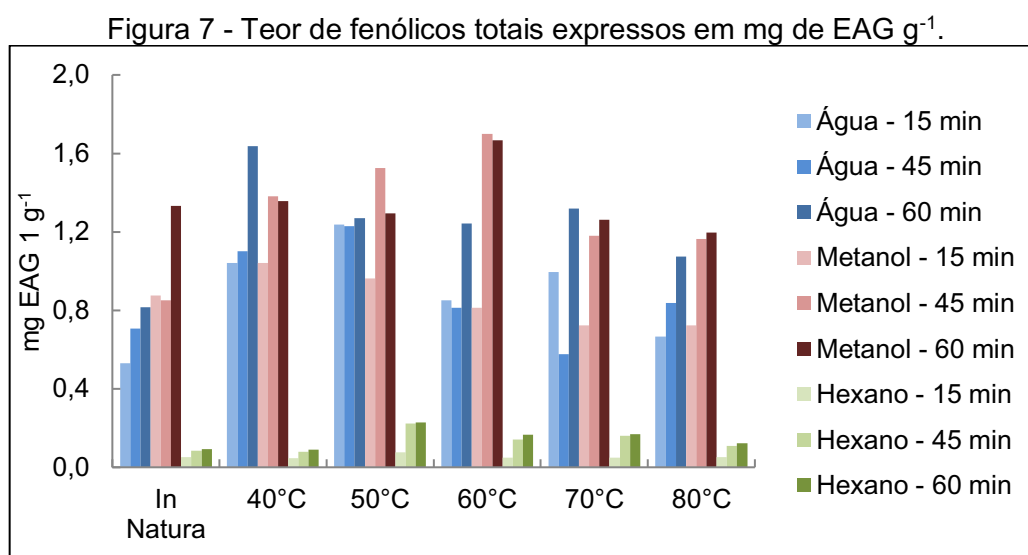
	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor	Sinal
(S)	11,615	2	5,808	286,962	$1,875 \times 10^{-15}$	Sim
(t)	0,858	2	0,429	21,208	$1,141 \times 10^{-5}$	Sim
(T)	0,656	5	0,131	6,485	$9,791 \times 10^{-4}$	Sim
(S)*(t)	0,533	4	0,133	6,589	$1,495 \times 10^{-3}$	Sim
(S)*(T)	0,482	10	0,048	2,380	$4,745 \times 10^{-2}$	Sim
(t)*(T)	0,164	10	0,016	0,811	$6,219 \times 10^{-1}$	Não
Erro	0,405	20	0,020			
Total	14,713	53	0,278			

\*Sendo (s): Solvente extrator; (t): tempo de extração; (T): temperatura de secagem.  
Fonte: Real Statistics (2019).

Através da tabela 5, foi possível observar efeitos significativos ( $p < 0,05$ ) de primeira ordem para todas as variáveis independentes (temperatura de secagem, tempo de extração e solvente de extração). Ademais, efeitos de interação foram observados entre temperatura de secagem e solvente, solvente e tempo, porém não se observa efeitos significativos entre temperatura de secagem e tempo.

### 5.2.2 Teor de fenólicos totais

Os resultados da avaliação da teor de fenólicos totais foram calculados através da equação da curva de calibração do padrão ácido gálico (Anexo A – Figura 10) e expressos em mg de equivalente ácido gálico por grama de amostra seca (Anexo B – Tabela 8). A Figura 7 apresenta o gráfico referente a quantidade de  $\mu\text{mol}$  de equivalente Ácido gálico por grama de amostra, determinado pelo método Folin-Ciaccouteu.



\*EAG:equivalentes de ácido gálico.

Fonte: Próprio autor (2019).

Com base na Figura 7 e na Tabela 8 (Anexo B) observa-se que o teor de fenólicos totais dos extratos da torta de chia variou entre  $0,046 \pm 0,004$  e  $1,699 \pm 0,037$  mg de EAG/g. A condição de extração que gerou extrato com maior teor de fenólicos totais foi  $60^\circ\text{C}/\text{Metanol}/45\text{min}$ . Dentre os solventes extratores utilizados, o hexano apresentou rendimento muito inferior aos demais solventes com melhor condição para secagem à  $50^\circ\text{C}$  ( $0,077 \pm 0,006$ ;  $0,224 \pm 0,026$  e  $0,228 \pm 0,012$  mg de EAG/g, respectivamente para 15, 45 e 60 minutos de extração). A água apresentou maior capacidade antioxidante para a secagem à  $50^\circ\text{C}$  ( $1,238 \pm 0,021$ ;  $1,230 \pm 0,047$  e

1,270±0,020mg de EAG/g, para 15, 45 e 60 min, respectivamente), já o metanol apresentou maior atividade antioxidante para a secagem à 60°C (0,813±0,012; 1,699±0,037e 1,668±0,211 mg de EAG/g, para tempos de 15, 45 e 60 min, respectivamente).

Baseando-se nos resultados das melhores condições, nota-se que o metanol como solvente foi 631,57% superior ao hexano. A relação metanol/água para as melhores condições foi de 65,67%, 138,13% e 131,33%, respectivamente nos tempos de 15, 45 e 60 min de extração, mostrando que para tempos iniciais de extração, o rendimento da extração com metanol é 34,33% inferior, sendo economicamente e ambientalmente viável utilizar água como principal solvente extrator. Em tempos maiores de extração de 45 e 60 minutos o rendimento da extração com metanol é 38,13% e 31,33% superior, respectivamente. Nesse sentido, o metanol foi considerado o solvente ideal para as condições supracitadas.

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos da análise de variância para cada um dos ensaios de teor de fenólicos totais para amostras de torta de chia.

Tabela 6 - Análise de variância do rendimento do teor de fenólicos totais extraídos da torta de chia

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Soma dos quadrados médios</i>	<i>F</i>	<i>p-valor</i>	<i>Sinal</i>
(S)	218,890	2	109,445	747,707	1,603x10 <sup>-19</sup>	Sim
(t)	11,222	2	5,611	38,334	1,437x10 <sup>-7</sup>	Sim
(T)	17,196	5	3,439	23,496	9,737x10 <sup>-8</sup>	Sim
(S)*(t)	6,326	4	1,581	10,804	7,872x10 <sup>-5</sup>	Sim
(S)*(T)	27,932	10	2,793	19,083	4,12x10 <sup>-8</sup>	Sim
(t)*(T)	0,757	10	0,076	0,517	0,858	Não
Erro	2,927	20	0,146			
Total	285,251	53	5,382			

\*Sendo (s): Solvente extrator; (t): tempo de extração; (T): temperatura de secagem.  
Fonte: Real Statistics (2019).

Através da tabela 6, foi possível observar efeitos significativos ( $p < 0,05$ ) de primeira ordem para todas as variáveis independentes (temperatura de secagem, tempo de extração e solvente de extração). Observa-se também efeitos de interação entre temperatura de secagem e solvente, solvente e tempo, mas não se observa efeitos significativos entre temperatura de secagem e tempo. O valor de  $p$  encontrado para a variável solvente foi muito baixo ( $1,603 \times 10^{-19}$ ) devido ao rendimento muito inferior do hexano em relação aos outros solventes extratores.

### 5.2.3 Correlação da qualidade dos extratos com a literatura técnica

A estabilidade dos compostos polifenólicos, durante a desidratação e extração, é afetada por degradações químicas e enzimáticas e pela volatilização dos compostos, mas a decomposição térmica tem sido apontada como a maior causadora da redução do conteúdo de polifenóis. Na decomposição térmica, os fenóis podem reagir com outros componentes e impedir sua extração (MOURE et al., 2001)

Para as condições com temperaturas de secagem superior a 60°C, a capacidade antioxidante diminuiu mostrando que a aplicação de temperaturas de secagem acima de 60°C prejudica a preservação dos antioxidantes. Os trabalhos que seguem mostram que os processos de secagem por circulação de ar quente com temperaturas superiores a 60 °C podem reduzir o teor de compostos bioativos, devido tanto à transformação química destes compostos em compostos similares com atividade antioxidante inferior quanto à oxidação destes compostos.

Nas folhas de amoreira, Katsube et al. (2009) estabeleceram que a atividade de eliminação do radical DPPH e os compostos fenólicos no material vegetal seco ao ar a 40 ou 60 °C não foram significativamente diferentes daqueles das folhas liofilizadas. No entanto, ambos os valores diminuíram significativamente nas folhas secas ao ar a 70°C. Estes resultados indicam que o controle estrito da temperatura é importante na produção de produtos de folhas de amoreira para manter a atividade antioxidante e os níveis de compostos polifenólicos.

Dorta et al. (2014) notaram que a aplicação de temperaturas de secagem acima de 60-70 °C reduziu da capacidade antioxidante de cascas e caroços de manga.

Krokida e Philippopoulos (2006) analisaram a retenção de compostos voláteis utilizando diferentes solventes extratores em maçãs. Os autores utilizaram parâmetros cinéticos para acompanhar a perda gradativa dos compostos voláteis em processos de secagem sob temperaturas de 30, 50 e 70°C. Em seu trabalho, eles notaram que a perda de compostos voláteis foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura.

Alguns estudos apontaram ainda que o processo de secagem por ar quente aplicando temperaturas inferiores a 60 °C podem reduzir a atividade antioxidante. Reis et al. (2013) avaliaram a concentração de polifenóis totais e atividade antioxidante na

pimenta Cumari do Pará, Brasil (*Capsicum chinense* Jacqui), frescos e após submetidos a três diferentes temperaturas de secagem (45, 55 e 65°C). Os resultados mostraram que houve diferença significativa nas concentrações de fenólicos totais e atividade antioxidante entre a pimenta fresca e as submetidas aos tratamentos de secagem. Concluiu-se então que temperaturas superiores a temperatura ambiente aumenta a vida de prateleira e diminuem o volume do produto, preservam os macronutrientes e degradam os antioxidantes.

Santos, Guiné e Barros (2014) coletaram peras da variedade Rocha de cinco locais diferentes e as submeteu a secagem sob diferentes temperaturas (40 e 60°C). Eles observaram que os teores de fenólicos totais não foram muito afetados pela secagem, no entanto a capacidade antioxidante sofreu uma grande diminuição com a secagem, sendo este efeito mais pronunciado quando a temperatura de secagem foi aumentada.

Foi verificado que a temperatura utilizada para a secagem das folhas de espinheira-santa influenciou na atividade antioxidante da droga vegetal, diminuindo seus valores conforme se aumentava a temperatura. A temperatura de 40 °C mostrou-se mais eficaz na secagem, pois os valores de atividade antioxidante foram os maiores (NEGRI; POSSAMAI; NAKASHIMA, 2009).

De acordo com os dados apresentados na literatura, os teores de compostos fenólicos totais e a capacidade antioxidante são dependentes tanto da temperatura de secagem quanto ao material de estudo. Temperaturas acima de 60°C podem ter causado degradação dos compostos antioxidantes para a torta de chia, folhas de amoeira, casca e caroço de manga e maçã. No entanto, para a pimenta cumarim e peras da variedade Rocha e folhas de espinheira-santa a submissão ao processo de secagem reduziu a capacidade antioxidante.

Além da temperatura de secagem e o material de estudo, a escolha do solvente extrator é um dos fatores importantes a ser considerado durante o estudo da melhor condição de extração de antioxidantes. Os efeitos de solventes de extração (hexano, acetato de etila, acetona, etanol, metanol e água) sobre as atividades antioxidantes da casca verde de noqueira foram avaliados. Os resultados mostraram que os solventes de extração afetaram significativamente o teor de antioxidantes da casca verde de noqueira. Os extratos de acetona, etanol e metanol apresentaram maior atividade antioxidante, seguidos por acetato de etila e extrato aquoso, e menor por extrato com hexano (ZHANG, 2015).

Barchan et al. (2014) compararam o conteúdo fenólico total e atividade antioxidante de três espécies de Menta e relataram que os extratos de água e metanol (solventes polares) continham a maior quantidade de conteúdo fenólico total e exerceram forte poder redutor e eliminaram a atividade radical do DPPH. Extratos de hexano (solventes não polares) mostraram uma atividade antioxidante desprezível com ambos os testes. Assim, os resultados indicaram que os solventes polares foram importantes para a obtenção de frações com alta atividade antioxidante e conteúdo fenólico total.

Dhawan e Gupta (2016) avaliaram a atividade antioxidante dos extratos de folhas secas submetidas a diferentes solventes (acetona, clorofórmio, água destilada, acetato de etila, hexano e metanol) em aparelho soxhlet. Os resultados mostraram que o rendimento percentual máximo foi obtido no extrato por metanol (85,36%), seguido por água destilada (78%), acetato de etila (62,44%) e acetona (62,48%). As extrações com hexano e clorofórmio resultaram em rendimento percentual mínimo com 19,4 e 13,68% de extração, respectivamente.

De acordo com os resultados de capacidade antioxidante, observou-se que os valores obtidos experimentalmente corroboram com os trabalhos da literatura, vistos que estes apresentaram menores rendimentos de capacidade antioxidante para o hexano (apolar) como solvente extrator. No entanto, para solventes polares, como água e metanol, o rendimento da capacidade antioxidante aumentou consideravelmente em todos os trabalhos supracitados, assim como neste trabalho.

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

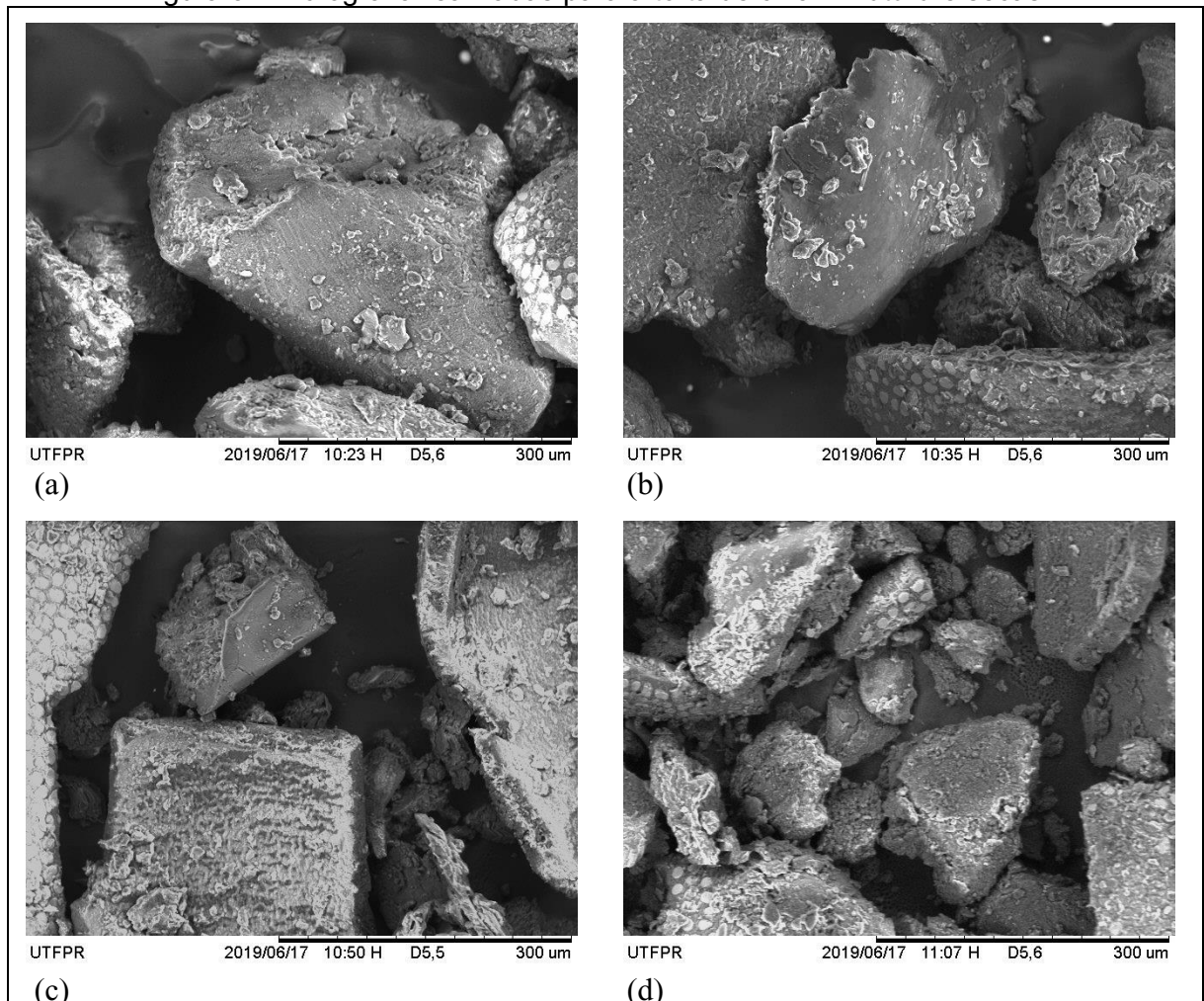
A Figura 8 apresenta as micrografias com aproximação de 300x realizadas para a torta de chia *in natura* (a) e secas nas temperaturas de 40 °C (b), 50 °C (c), 60 °C (d), 70 °C (e) e 80 °C (f).

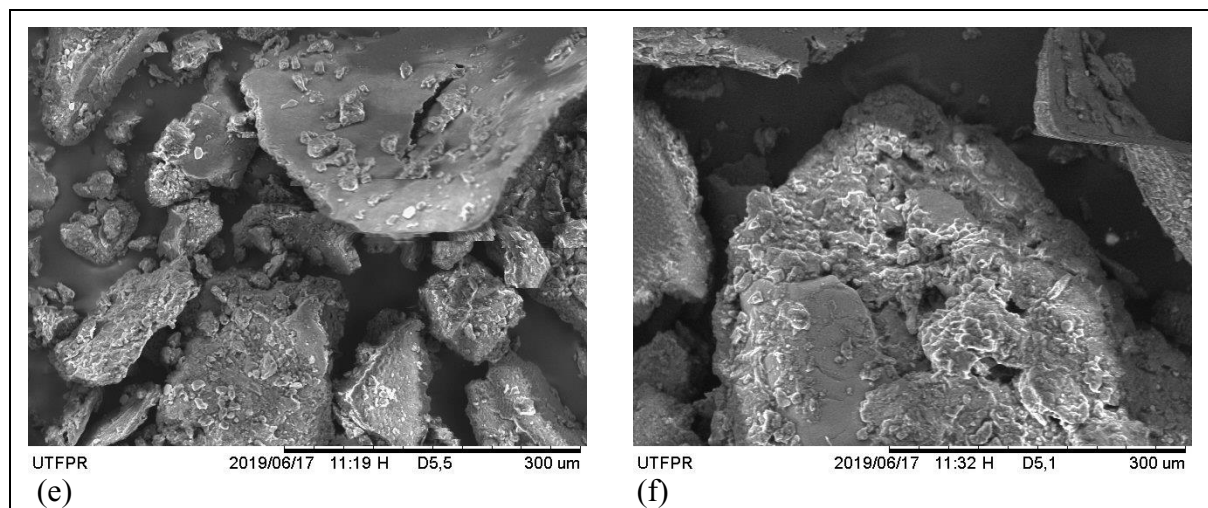
Através da figura 8 observa-se que as amostras apresentam distribuição heterogênea de tamanho de partícula e características particulares para cada condição de secagem. Para as Figuras 8(a) e 8(b) as amostras apresentam matriz expandida, partículas de superfícies lisas e pouca porosidade interna o que pode ter dificultado a entrada do solvente no interior da partícula e dessa forma reduziu o rendimento da extração dos compostos antioxidantes intracelulares. Conforme se



aumenta a temperatura de secagem Figuras 8(c) e 8(d), as fibras apresentam um maior estado de agregação, superfície da partícula com característica ligeiramente rigorosa e aumento da porosidade, facilitando a entrada do solvente na partícula promovendo o contato entre o soluto e o solvente; dessa forma, aumentando o rendimento da extração de compostos desejáveis. No entanto, para temperaturas maiores Figuras 8(e) e 8(f) observou-se um desgaste da superfície da matriz, apresentando pedaços de matérias soltas. Notou-se que nestas condições os compostos bioativos podem ter sofrido oxidação e a transformação estrutural dos compostos antioxidantes.

Figura 8 - Micrografia realizadas para a torta de chia *in natura* e secas





Fonte: Central de análises, UTFPR – Pato Branco.

Thamer et al (2018) mostraram que a água em excesso agiu como um solvente intracelular e aumentou a eficiência e o rendimento na extração de compostos bioativos quando solvente aquoso foi utilizado. Baseando-se na Figura 4, nota-se que as amostras *in natura*, secas sob temperaturas 40 °C e 50 °C apresentaram maiores valores de umidade de equilíbrio e, portanto, maior quantidade de água. Logo, para extrações aquosas esperava-se que as amostras de chia *in natura* e/ou 40°C apresentassem maior teor de fenólicos totais e atividade antioxidante. No entanto, de acordo com as tabelas 6 e 8 nota-se que as amostras secas a 50°C apresentaram maior rendimento. Este resultado é compreensível visto que amostras *in natura* e secas sob 40°C apresentam superfície lisa e com baixa porosidade, o que dificulta a entrada e saída do solvente extrator. No entanto, em amostras secas sob 50°C, a superfície apresenta maior porosidade, promovendo a entrada do solvente no material sólido, e conseqüentemente o contato entre solvente e soluto é favorecido. Dessa forma, o processo de extração aquosa nesta condição torna-se mais eficiente (Figura 8).

Tavares (2016) através da micrografia observou heterogeneidade nos tamanhos das superfícies dos subprodutos da semente chia, com pequenas partículas aderidas em partículas maiores e baixa porosidade. Menezes (2014) a partir de imagens de micrografia notou que à medida que se aumentava a temperatura de secagem, as fibras sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô passaram a apresentar um maior estado de agregação que influenciava diretamente no escoamento do óleo, comprovando que maiores temperaturas de secagem reduziam

o teor de óleo. Ambos os trabalhos possuem resultados semelhantes ao deste trabalho, visto que a Figura 8 apresentou partículas heterogêneas e quebradiças, além disso, através dos resultados de capacidade antioxidante, observou-se que temperaturas muito altas reduziram o teor de compostos alvos.

## 6 CONCLUSÕES

Foi determinada a composição centesimal da torta de chia *in natura*. Secou-se a torta sob temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e os parâmetros de modelos empíricos foram ajustados à cinética de secagem obtida. Por meio de testes estatísticos, foi definido o modelo que melhor representou a cinética da torta, nas condições avaliadas. Para a torta *in natura* e seca sob cada temperatura de pré-tratamento, foram obtidos extratos, empregando três diferentes solventes (Metanol, Água e Hexano) e três tempos de extração (15, 45 e 60 minutos), que foram avaliados em termos de rendimento de compostos antioxidantes. Os fatores temperatura de pré-tratamento, solvente e tempo de extração tiveram sua significância no rendimento de compostos antioxidantes testado pela ANOVA. Os resultados obtidos foram corroborados com as micrografias da torta seca sob cada temperatura de pré-tratamento.

A torta de chia apresentou valores de umidade inicial, resíduo mineral, fibra bruta e proteína bruta iguais  $8,3 \pm 0,212$ ,  $7,1 \pm 0,202$ ,  $27,26 \pm 1,483$  e  $30,31 \pm 0,002$ , respectivamente. Para a cinética de secagem, observou-se que quanto menor a temperatura de secagem, maior foi a umidade final da torta de chia. O modelo de Newton mostrou o melhor ajuste para descrever o processo de secagem com valores de parâmetros estatísticos iguais a  $R^2$  (0,982),  $RSME$  (0,0019),  $\%SEP$  (11,22),  $DR$  (10,63%) e  $AIC$  (412,87). O metanol apresentou maior rendimento de compostos fenólicos, seguido da água e hexano. As análises de atividade antioxidantes puderam ser justificadas através das micrografias, mostrando que superfícies lisas e expandidas dificultaram a extração de antioxidantes. Entretanto, matrizes porosas favoreceram o rendimento de antioxidantes extraídos. Amostras apresentarem caráter granular, regiões cristalinas e superfícies desgastadas permitiram a oxidação e a transformação estrutural dos compostos antioxidantes.

## REFERÊNCIAS

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 20–26, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.057>>.

ALENBRANT MIGLIAVACCA, R. et al. O Cultivo da Chia no Brasil: Futuro e Perspectivas. **Journal of Agronomic Sciences**, n. 3, p. 161–179, 2014.

ALVES, C. et al. Stability of the microstructure and carotenoids contents of the freeze-dried pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) pulp in the powdered form [Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenóides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 830–839, 2008. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-61349188257&partnerID=40&md5=db2b2ef0805ccdf41339efb7a52c7fd9>>.

AYERZA, R.; COATES, W. Composition of chia (*Salvia hispanica*) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America. **Tropical Science**, v. 44, n. 3, p. 131–135, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ts.154>>.

BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrasound: Promoting electroanalysis in difficult real world media. **Analyst**, v. 129, n. 8, p. 678–686, 2004.

BARCHAN, A. et al. Original Research Article The effects of solvents polarity on the phenolic contents and antioxidant activity of three *Mentha* species extracts. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 3, n. 11, p. 399–412, 2014.

BERBERT, P. A. et al. Simulation of Coffee Drying in a Fixed Bed with Periodic Airflow Reversal. 1994.

BERK, Z. Extraction. **Food Process Engineering and Technology**, v. 3, n. 4, p. 723–729, 2018.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRAVO, L.; L. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317–333, 1998.

BROOKER, D.; BAKKER-ARKEMA, F. Drying and Storage of Grains and Oilseeds. 1992.

BUENO, M. et al. Análisis de la calidad de los frutos de salvia hispanica L. (Lamiaceae) comercializados en la ciudad de Rosario (Santa Fe, Argentina). **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromaticas**, v. 9, n. 3, p. 221–227, 2010.

CAETANO, A. C. et al. Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 02, p. 155–160, 2010.

CAHILL, J. Ethnobotany of Chia, *Salvia Hispanica* L. (Lamiaceae) 1. **Economic Botany**, v. 57, n. 4, p. 604–618, 2003.

CAPARINO, O. A. et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 135–148, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.010>>.

CAPITANI, M. I. et al. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina. **LWT - Food Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 94–102, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.07.012>>.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–35, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21216174>>.

COATES, W. Whole and Ground Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds, Chia Oil - Effects on Plasma Lipids and Fatty Acids. **Effects of Specific Nuts and seeds**, p. 309–315, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-375688-6.10037-4>>.

COATES, W.; AYERZA, R. Pontencial De Produção Da Chia No Noroeste Argentino. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 229–233, 1996.

COSTA, C. F. et al. Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jabuticaba peel during the drying process. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 6, p. 576–580, 2016.

CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Dietary phenolics: Chemistry, bioavailability and effects on health. **Natural Product Reports**, v. 26, n. 8, p. 1001–

1043, 2009.

DHAWAN, D.; GUPTA, J. Comparison of Different Solvents for Phytochemical Extraction Potential from Datura metel Plant Leaves. **International Journal of Biological Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 17–22, 2016. Disponível em: <<http://www.scialert.net/abstract/?doi=ijbc.2017.17.22>>.

DÍAZ-REINOSO, B. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2441–2469, 2006.

DORTA, E. et al. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, v. 57, p. 51–60, mar. 2014.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais Livres: Conceitos E Mecanismo De Lesão. **Rev Ass Med Brasil**, v. 43, n. 1, p. 61–69, 1997.

FERREIRA, R. L.; GONÇALVES, É. C. B. de A.; FERREIRA, M. S. L. Avaliação dos processos de secagem e extração de compostos antioxidantes em farinha de residuo de frutas e hortaliças. **Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro**, 2015.

FOUST, ALAN S.; CLAMP, C. W. **Principios de Operações Unitarias**, 1982. .

GEANKOPLIS, C. Transport processes and Unit Operations. **University of Minnesota**, v. 3, 1993.

GODIC, A. et al. The Role of Antioxidants in Skin Cancer Prevention and Treatment. v. 2014, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/860479>>.

GUINDANI, C. et al. Valorization of chia (*Salvia hispanica*) seed cake by means of supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 67–75, 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.02.010>>.

GUINDANI, C. et al. Valorization of chia (*Salvia hispanica*) seed cake by means of supercritical fluid extraction. **JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS**, v. 112, p. 67–75, jun. 2016b.

GUPTA, D. Methods for determination of antioxidant capacity : a review. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 6, n. 2, p.

546–566, 2015.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: An overview. **Methods in Enzymology**, v. 186, n. C, p. 1–85, 1990.

HARGREAVES, S. M.; ZANDONADI, R. P. Flaxseed and Chia Seed Gel on Characteristics of Gluten-Free Cake. **Journal of Culinary Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 378–388, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15428052.2017.1394951>>.

HENDERSON, S. Progress in Developing the Thin Layer Drying Equation. **Transactions of the ASAE**, v. 17, n. 6, p. 1167–1168, 1974.

HERRERO, M. et al. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2495–2511, 2010.

HUANG, D.; BOXIN, O. U.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 2005.

IBIAPINA, A. et al. Obtenção de pó de polpa detox utilizando liofilização e spray drying como métodos de secagem. **Global Science and Technology**, p. 269–276, 2018.

JIMÉNEZ, F. **Caracterización de compuestos fenólicos presentes en la semilla y aceite de chía ( Salvia hispanica L.), mediante electroforesis capilar**. 2010. Instituto Politécnico Nacial, 2010.

KATSUBE, T. et al. Effect of air-drying temperature on antioxidant capacity and stability of polyphenolic compounds in mulberry (*Morus alba* L.) leaves. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 964–969, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.041>>.

KROKIDA, M. K.; PHILIPPOPOULOS, C. Volatility of apples during air and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 2, p. 135–141, 2006.

LEE, S. J. et al. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 131–137, 2005.



LOBO, V. et al. Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. **Pharmacognosy Reviews**, v. 4, n. 8, p. 118–126, 2010.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**, v. 369, n. 1–2, p. 1–10, 1998.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2383–2389, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>>.

LUZ, G. R. et al. Análise energética da secagem de farelo de soja em secador rotativo indireto. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 28, n. 2, p. 173–180, 2006.

MA, Y.-Q. et al. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Extracts from Ultrasonic Treatment of Satsuma Mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) Peels. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5682–5690, 2008.

MARTINAZZO, A. P. et al. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão Analysis and mathematical description of drying kinetic of lemon grass leaves. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, n. 24, p. 301–306, 2007.

MENEZES, M. L. Estudo dos processos de secagem e de extração para produção do óleo bruto de semente de uva. **Universidade Estadual de Maringá**, 2014.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.

MOHD ALI, N. et al. The promising future of chia, *Salvia hispanica* L. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, 2012.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D. Effect of chia (*Sativa hispanica* L.) and hydrocolloids on the rheology of gluten-free doughs based on chestnut flour. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 160–166, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.06.008>>.

MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 145–171, 2001.

NEFF, E. et al. Influences of Drying and Storage of Lycopene-Rich Carrots on the

Carotenoid Content. **Drying Technology**, v. 23, n. 4, p. 989–998, 2007.

NEGRI, M. L. S.; POSSAMAI, J. C.; NAKASHIMA, T. Atividade antioxidante das folhas de espinheira-santa - *Maytenus ilicifolia* Mart. ex Reiss., secas em diferentes temperaturas. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 19, n. 2 B, p. 553–556, 2009.

NELOFAR, A. et al. Determination of free phenolic acids and antioxidant activity of methanolic extracts obtained from fruits and leaves of *Chenopodium album*. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1850–1855, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.165>>.

O'CALLAGHAN, J. R.; MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural drier performance. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 16, n. 3, p. 223–244, 1971. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8634\(71\)80016-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8634(71)80016-1)>.

OLIVEIRA, V. B. et al. Efeito de diferentes técnicas extrativas no rendimento, atividade antioxidante, doseamentos totais e no perfil por clae-dad de *Dicksonia sellowiana* (Presl.). Hook, dicksoniaceae. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 18, n. 1, p. 230–239, 2016.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S. Comparison of supercritical fluid and Soxhlet extractions for the quantification of hydrocarbons from *Euphorbia macroclada*. **Talanta**, v. 64, n. 2, p. 491–495, 2004.

PEPERKAMP, M. **CBI Tailored Intelligence : Chia from Bolivia** NetherlandsCBI Market Intelligence, , 2014. .

PERSSON, T.; POPESCU, B. O.; CEDAZO-MINGUEZ, A. Oxidative Stress in Alzheimer's Disease: Why Did Antioxidant Therapy Fail? **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2014, p. 1–11, 2014.

PHANIENDRA, A.; JESTADI, D. B.; PERIYASAMY, L. Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. **Indian Journal of Clinical Biochemistry**, v. 30, n. 1, p. 11–26, 2015.

POLJSAK, B.; ŠUPUT, D.; MILISAV, I. Achieving the Balance between ROS and Antioxidants: When to Use the Synthetic Antioxidants. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2013, p. 1–11, 2013.

POZO, S. Alternativas para el control químico de malezas anuales en el cultivo de la

chía ( *Salvia hispánica*) en la granja ECAA, provincia de Imbarura. **Pontificia Universidad Católica Del Ecuador Sede**, 2010.

RADÜNZ, L. L. et al. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. **Engenharia na agricultura**, p. 19–27, 2011.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001.

REIS, R. C. et al. Effect of drying temperature on the nutritional and antioxidant qualities of cumari peppers from Pará; (*Capsicum chinense* Jacqui). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 337–343, 2013.

REŞAT, A. et al. Comparative Evaluation of Various Total Antioxidant Capacity Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. n. li, p. 1496–1547, 2007.

RILEY, P. A.; RILEY, P. A. Free Radicals in Biology : Oxidative Stress and the Effects of Ionizing Radiation Free radicals in biology : oxidative stress and the effects of ionizing radiation. **International journal of radiation biology**, v. 3002, n. November, p. 27–33, 2015.

SALVAYRE, R.; NEGRE-SALVAYRE, A.; CAMARÉ, C. Oxidative theory of atherosclerosis and antioxidants. **Biochimie**, v. 125, p. 281–296, 2016.

SANTOS, S. C. R. V. L.; GUINÉ, R. P. F.; BARROS, A. Effect of drying temperatures on the phenolic composition and antioxidant activity of pears of Rocha variety (*Pyrus communis* L.). **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 8, n. 2, p. 105–112, 2014.

SCAPIN, G. Avaliação da atividade antioxidante e antimicrobiana do extrato da semente de chia ( *Sálvia hispânica* ) e sua aplicação da linguiça frescal. **Universidade Federal de Santa Maria**, 2014.

SHAHIDI, F. et al. Comparison of Volatiles, Phenolics, Sugars, Antioxidant Vitamins, and Sensory Quality of Different Colored Carrot Varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1410–1416, 2002.

SHIRSATH, S. R.; SONAWANE, S. H.; GOGATE, P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations-A review of current status. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 53, p. 10–23, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.003>>.

SOSA, A. et al. Chia Crop (*Salvia hispanica* L.): its History and Importance as a Source of Polyunsaturated Fatty Acids Omega-3 Around the World: a Review. **Jcrf**, v. 1, n. 1, p. 1–4, 2016. Disponível em: <<http://clerisyonlinepublishers.org/full-text/JCRF/1:104/Chia-Crop-Salvia-hispanica-its-History-and-Importance.php>>.

TAVARES, L. S. Extração e caracterização de mucilagem e subprodutos da semente de chia (*Salvia hispanica* L.). **Universidade Federal de Lavras**, 2016.

THAMER, F. et al. The effect of drying temperature on the antioxidant activity of thyme extracts . v. 2, n. 3, p. 2–7, 2018.

THIAGO, F. de F. et al. Development and production of chia (*Salvia hispanica* L.) in different space arrangements. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 43, p. 4384–4388, 2016. Disponível em: <<http://academicjournals.org/journal/AJAR/article-abstract/55ABB6461399>>.

TKACH, V. V. et al. Modelagem Matemática da Intercalação de Fragmentos Aromáticos Sobre o Silicose por Meio da Eletroredução de Diazocompostos Correspondentes. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 3, 2016.

VEILLET, S.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatisation of olive oil with basil. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 905–911, 2010.

VERMA, L. et al. Effects of Drying Air Parameters on Rice Drying Models. **Transactions of the ASAE**, v. 28, n. 1, p. 296–301, 1985.

VINATORU, M. et al. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 135–139, 1997.

WHITE, G. et al. Seed Coat Damage in Thin-Layer Drying of Soybeans. **Transactions of the ASAE**, v. 23, n. 1, p. 0224–0227, 1980.

ZHANG, Q. Effects of Extraction Solvents on Phytochemicals and Antioxidant Activities of Walnut (*Juglans Regia* L.) Green Husk Extracts. **European Journal of Food Science and Technology**, v. 3, n. 5, p. 15–21, 2015.

ZHANG, Q. W.; LIN, L. G.; YE, W. C. Techniques for extraction and isolation of natural products: A comprehensive review. **Chinese Medicine (United Kingdom)**, v. 13, n. 1, p. 1–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13020-018-0177->

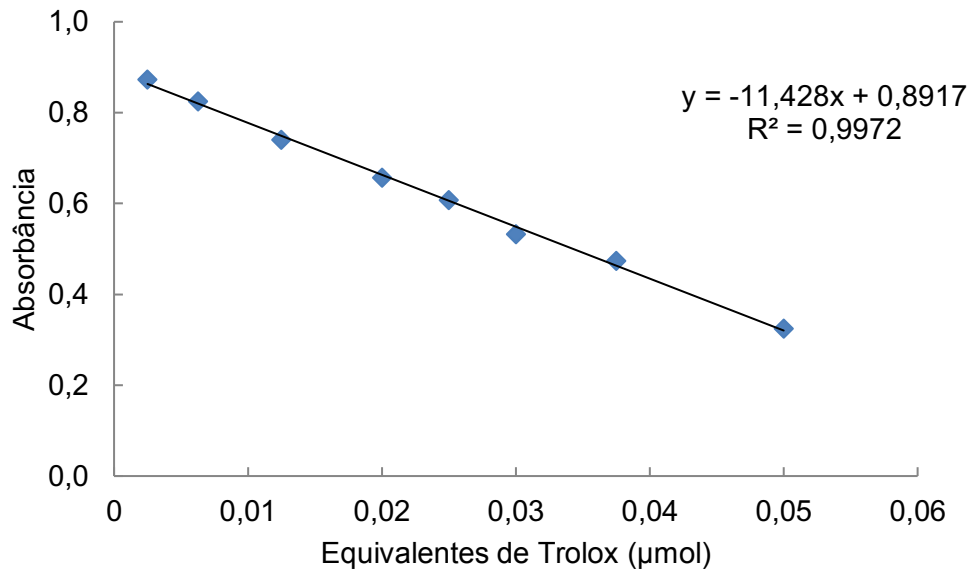
x>.

ZOUGAGH, M.; VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. Supercritical fluid extraction: A critical review of its analytical usefulness. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 399–405, 2004.

## ANEXO A – Curva de calibração do padrão (Trolox) e do padrão de ácido gálico.

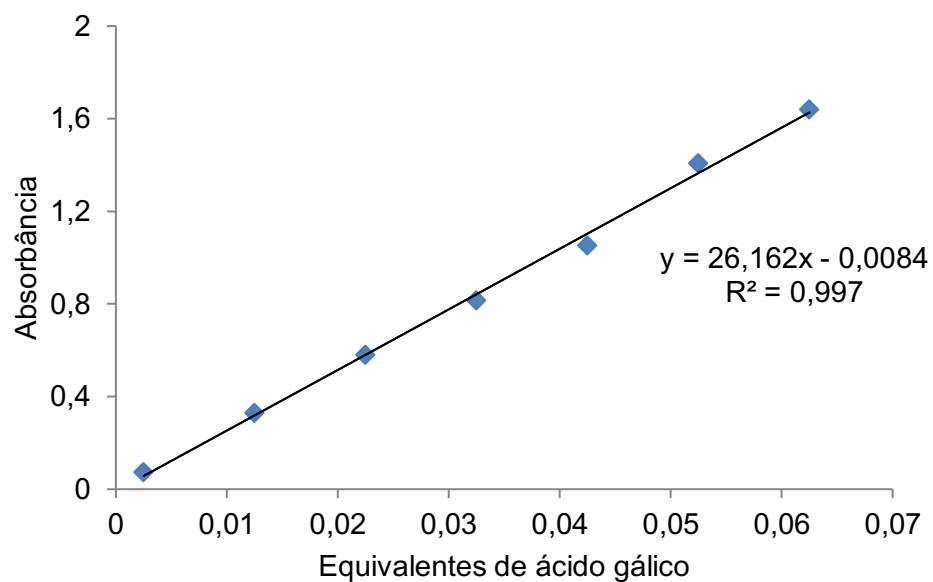
As Figuras 9 e 10 apresentam as curvas de calibração para o padrão utilizado nos métodos de avaliação da atividade antioxidante. A equação da curva foi utilizada para calcular dos valores de equivalentes em  $\mu\text{mol}$  de Trolox/g de amostra.

Figura 9 - Curva de calibração do padrão Trolox.



A equação foi utilizada para calcular o teor de mg de EAG/g amostra seca.

Figura 10 - Curva de calibração do padrão de ácido gálico.



ANEXO B – Atividade antioxidante e teor de fenólicos totais para as variáveis estudadas.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados de atividade antioxidante (DPPH) e teor de fenólicos totais da torta de chia com média e desvio-padrão (n=3), para as amostras de torta de chia *in natura* e secas, submetidas a diferentes condições de temperatura de secagem, solvente extrator e tempo de extração.

Tabela 7 - Atividade antioxidante pelo método de redução do radical (DPPH) ( $\mu\text{mol ET g}^{-1}$ ).

	<i>In Natura</i>	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
1	3,436±0,283	4,924±1,154	5,851±0,222	3,720±0,079	3,916±0,131	4,009±0,128
2	4,231±0,343	5,208±0,490	6,213±0,113	3,780±0,156	4,199±0,142	4,534±0,211
3	5,006±0,207	5,137±0,065	6,488±0,096	4,186±0,140	4,647±0,233	4,225±0,291
4	4,246±0,155	4,812±0,782	4,296±0,167	6,609±0,184	3,802±0,169	2,563±0,191
5	5,640±0,898	6,798±0,595	6,320±0,166	8,606±0,293	4,397±0,276	4,636±1,090
6	6,054±0,441	6,570±0,202	7,213±0,681	9,516±0,349	5,544±0,796	4,573±0,740
7	0,785±0,079	0,641±0,056	0,978±0,144	0,951±0,189	0,520±0,134	0,557±0,162
8	0,482±0,180	0,915±0,252	1,720±0,139	1,599±0,170	1,287±0,454	0,570±0,141
9	1,253±0,399	0,818±0,186	1,332±0,256	0,827±0,204	1,053±0,150	1,474±0,417

\*(1): H<sub>2</sub>O - 15 min; (2): H<sub>2</sub>O - 45 min; (3): H<sub>2</sub>O - 60 min; (4): CH<sub>3</sub>OH - 15 min; (5): CH<sub>3</sub>OH - 45 min; (6): CH<sub>3</sub>OH - 60 min; (7): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 15 min; (8): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 45 min; (9): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 60 min; valor médio  $\pm$  desvio padrão, n=3. ET: equivalentes de Trolox.

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 8 - Teor de fenólicos totais expressos em mg de EAG g<sup>-1</sup>

	<i>In Natura</i>	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
1	0,532±0,139	1,041±0,063	1,238±0,021	0,851±0,129	0,996±0,066	0,666±0,122
2	0,706±0,007	1,101±0,040	1,230±0,047	0,813±0,051	0,576±0,028	0,837±0,030
3	0,817±0,011	1,638±0,079	1,270±0,020	1,243±0,008	1,318±0,064	1,074±0,021
4	0,877±0,005	1,040±0,024	0,963±0,025	0,813±0,012	0,722±0,008	0,724±0,021
5	0,851±0,010	1,381±0,057	1,525±0,032	1,699±0,037	1,180±0,052	1,163±0,028
6	1,333±0,010	1,358±0,009	1,293±0,006	1,668±0,211	1,261±0,072	1,196±0,038
7	0,051±0,007	0,046±0,004	0,077±0,006	0,049±0,002	0,050±0,003	0,052±0,005
8	0,085±0,010	0,080±0,003	0,224±0,026	0,143±0,009	0,162±0,003	0,109±0,006
9	0,093±0,003	0,091±0,020	0,228±0,012	0,166±0,007	0,168±0,003	0,123±0,007

\*(1): H<sub>2</sub>O - 15 min ; (2): H<sub>2</sub>O - 45 min; (3): H<sub>2</sub>O - 60 min; (4): CH<sub>3</sub>OH - 15 min; (5): CH<sub>3</sub>OH - 45 min; (6): CH<sub>3</sub>OH - 60 min; (7): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 15 min; (8): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 45 min ; (9): C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - 60 min; valor médio  $\pm$  desvio padrão, n=3. EAG: equivalentes de ácido gálico.

Fonte: Próprio autor (2019).