

Extração de óleo da casca de tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) com CO₂ supercrítico

Palavras-Chave: aproveitamento de resíduos, extração com fluidos supercríticos, óleos vegetais

Autores:

Mateus Leite Pessine, FEA – UNICAMP

Luciedry Matheus Souza Carvalho, FEA – UNICAMP

Prof. Dr. Julian Martínez, FEA – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) é um fruto de uma palmeira nativa da região amazônica brasileira, constituído por casca, polpa e amêndoa (Shanley; Medina, 2005). Sua polpa é amplamente consumida por populações locais, e diversos estudos já foram realizados evidenciando sua riqueza nutricional, com substâncias consideradas benéficas à saúde, como ácidos graxos insaturados, vitamina A, carotenoides e compostos fenólicos (Machado et al., 2021). As demais partes do fruto são frequentemente descartadas durante sua cadeia de comercialização. Contudo, apresentam grande potencial de reaproveitamento para obtenção de compostos bioativos, muitas vezes valorizados e utilizados por indústrias como a farmacêutica e de alimentos devido a suas propriedades funcionais (Kieling et al., 2019; Machado et al., 2021).

A casca do tucumã-do-Amazonas apresenta em sua composição diversas substâncias bioativas, como os flavonoides quercetina e rutina, compostos fenólicos como tanino e ácido cafeico, além de uma alta concentração de β -caroteno, sendo também interessante ressaltar que, quando comparada à polpa do fruto, a casca apresenta maiores concentrações de diversos compostos com propriedades funcionais (Sagrillo et al., 2015; Santos et al., 2018). Dessa forma, é possível evidenciar a importância do reaproveitamento deste subproduto do tucumã-do-Amazonas para fins de pesquisa, caracterização e obtenção de substâncias de interesse tecnológico e científico.

A extração com fluidos supercríticos (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) é uma alternativa limpa e sustentável para obtenção de substâncias bioativas de fontes vegetais, uma vez que utiliza o dióxido de carbono (CO₂) como solvente, que é amplamente acessível e de fácil obtenção, além de ser facilmente eliminado de extratos por despressurização, ser pouco tóxico, não inflamável e reconhecido como seguro para o processamento de alimentos (GRAS). Outra vantagem do CO₂ é não ser oxidante, o que permite preservar compostos sensíveis à oxidação nas amostras, e sua temperatura crítica amena (31,2 °C) também favorece a preservação de substâncias termicamente sensíveis (Herrero et al., 2010; Aydi et al., 2020).

Tendo tais informações em vista e considerando a relevância do reaproveitamento de subprodutos do tucumã-do-Amazonas, o objetivo deste trabalho foi obter extratos da casca do fruto por SFE com CO₂ supercrítico, investigando os efeitos de pressão e temperatura no rendimento global do processo e na qualidade dos extratos, através da quantificação de carotenoides e tocois em cada condição estabelecida para o projeto.

METODOLOGIA:

Preparo da matéria-prima

Cascas de tucumã-do-Amazonas foram obtidas no comércio da cidade de Manaus, Amazonas, Brasil (3° 6' 16" latitude Sul e 60° 1' 34" longitude Oeste), processadas na Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e posteriormente transportadas sob refrigeração até Campinas, São Paulo. As cascas foram secas em uma estufa de

circulação forçada (Fanem, modelo 320 SE, São Paulo, Brasil) a 60 °C por 24h, em seguida trituradas em um moinho de facas (modelo MA 340, Marconi, SP – Brasil) e peneiradas utilizando uma peneira granulométrica Série Tyler 14 de abertura 1,19 mm. O material resultante do processo foi armazenado no Laboratório de Alta Pressão em Engenharia de Alimentos (LAPEA) em um freezer (Metalfrio DA420, São Paulo) a -18 °C.

Composição centesimal

Foi determinada a composição centesimal da casca de tucumã-do-Amazonas, com a quantificação de seus teores de umidade *in natura* e pós-secagem (AOAC, 1997), cinzas (AACC, 1990), lipídios (Gurr, 1984), proteínas antes e após as amostras serem submetidas à SFE (AOAC, 1997), utilizando um fator de conversão de nitrogênio a proteína de 6,25, e carboidratos por diferença. Os resultados foram expressos em porcentagem.

Extração com fluido supercrítico (SFE) e cinética de SFE

A SFE foi realizada em unidade do LAPEA. As condições do processo foram baseadas em Carvalho (2022), empregando um planejamento fatorial completo com duas variáveis e três níveis, utilizando temperaturas de 40, 50 e 60 °C e pressões de 15, 25 e 35 MPa. Os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando aproximadamente 10 g de amostra por extração, acondicionados em uma célula de extração de 50 mL com um filtro e algodão, e a vazão de solvente foi mantida fixa em aproximadamente 10,5 g/min. Para cada condição de SFE, foram construídas curvas cinéticas de extração representando a massa de extrato em função do tempo, utilizando 10 minutos de tempo estático para que o CO₂ penetrasse na amostra, seguidos de 120 minutos de tempo dinâmico. Um modelo matemático *Spline* de três linhas (Meireles, 2008) foi aplicado às curvas de SFE utilizando o Software SAS 9.2®, com o objetivo compreender o comportamento das extrações e a influência de pressão e temperatura no processo. Após a avaliação das curvas cinéticas, conforme apresentado na seção de resultados e discussão, foram realizadas extrações com tempo fixo de 40 minutos para cada condição de SFE. A coleta dos extratos foi realizada em frascos âmbar, armazenados sob refrigeração na ausência de luz até que fossem utilizados para análises posteriores.

Rendimento global (X₀)

O rendimento global (X₀) da SFE foi calculado como a razão entre a massa de extrato obtida (m_{ext}) e a massa de amostra inserida na célula de extração (F) (em base seca), sendo o resultado expresso em porcentagem, conforme a Equação (1).

$$X_0(\%) = \frac{m_{ext}}{F} \cdot 100 \quad (1)$$

Concentração de carotenoides totais

O conteúdo total de carotenoides dos extratos foi determinado pelo método espectrofotométrico de Rodriguez-Amaya et. Al. (2008), com leitura de absorvância a 450 nm em leitor de microplacas (FLUOstar Omega, BMG LABTECH GmbH, Ortenberg, Alemanha). Os resultados foram expressos em mg de equivalente a β-caroteno por 100 g de extrato e por 100 g de casca de tucumã-do-Amazonas.

Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos dos extratos obtidos por SFE foi determinado por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama (CG-DIC), de acordo com a metodologia Ce 1f-96 da AOCS (2009). Para tal, os extratos foram preparados mediante metilação, conforme o método de Hartman & Lago (1973).

Concentração de tocois

As concentrações de tocoferóis e tocotrienóis dos extratos obtidos por SFE foram determinadas por cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC) em um sistema SQD/UPLC (Waters, Milford, CT, EUA), de acordo com o método descrito por Ansolin et. al. (2017).

Análise estatística

Os resultados obtidos foram avaliados com o Software MINITAB® (Release 16.1.0, Minitab Inc.) por análise de variância (ANOVA) com um teste de Tukey ao nível de 5% de significância para distinguir efeitos estatísticos entre os tratamentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Composição centesimal

A composição centesimal (em base úmida) e a umidade da casca de tucumã-do-Amazonas, antes e após a secagem, podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição centesimal da casca de tucumã-do-Amazonas.

Componente	Média (%)
Umidade <i>in natura</i>	56,74 ± 3,00
Umidade pós-secagem	6,81 ± 0,26
Cinzas	3,63 ± 0,05
Lipídios	16,64 ± 0,10
Proteínas	12,19 ± 0,00
Carboidratos	10,80*

*Valor determinado por diferença [100% - (Σ demais componentes)].

De acordo com Meireles (2003), amostras submetidas a SFE não devem conter mais de 18% de umidade, uma vez que um conteúdo de água muito elevado na matéria prima pode implicar em rendimentos menores. Conhecer o teor lipídico da amostra também é um fator de extrema relevância, pois serve como uma base para compreensão da eficácia do processo.

Cinética de SFE

O comportamento das curvas cinéticas de SFE observado para a casca do fruto (Figura 1) está de acordo com o observado em outros estudos da aplicação de SFE para obtenção de extratos de matrizes vegetais, havendo uma divisão da cinética de extração em três períodos característicos. O primeiro apresenta taxa de extração constante (CER – *Constant Extraction Rate*) devido à alta disponibilidade do soluto, que interage facilmente com o solvente neste estágio, seguido por um período de taxa de extração decrescente (FER – *Falling Extraction Rate*), no qual há um menor número de partículas revestidas pelo soluto, havendo, portanto, uma menor área para transferência de massa que proporciona uma diminuição na taxa de transferência de massa, desacelerando o processo. Por fim, há um período de difusão controlada (DC – *Diffusion Controlled*), no qual a velocidade de extração é consideravelmente mais lenta e controlada pela difusão do solvente para o interior de partículas da amostra, seguida pela difusão da mistura soluto/solvente para a superfície de tais partículas (Meireles, 2008).

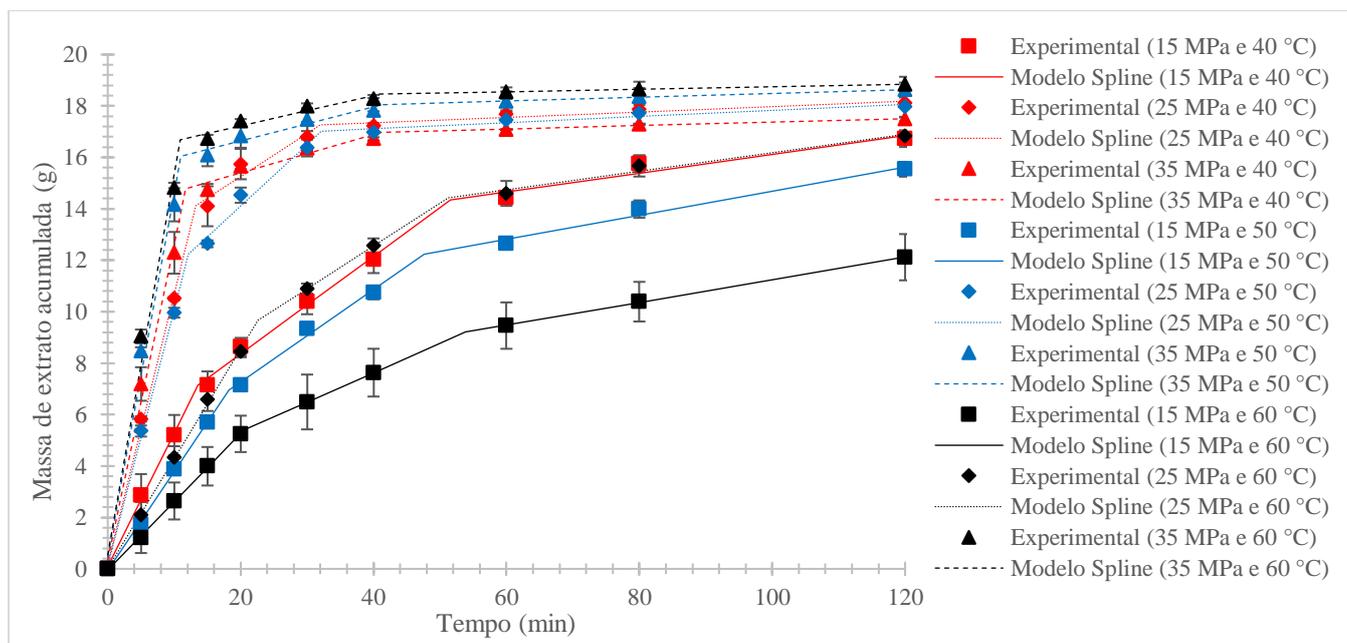


Figura 1. Curvas cinéticas da SFE da casca de tucumã-do-Amazonas.

Tendo em vista as melhores condições obtidas e seguindo o modelo *Spline* aplicado, o tempo de processo foi fixado em 40 minutos para os experimentos subsequentes, visto que foi suficiente para recuperar aproximadamente 95% do óleo da casca.

Rendimento global (X_0) e teor de proteínas das tortas após SFE

Os rendimentos globais de SFE da casca de tucumã-do-Amazonas em todas as condições podem ser observados na Tabela 2, juntamente aos dados de densidade do solvente e teor de proteínas após a SFE. A condição de maior rendimento global foi de 35 MPa a 60°C, porém não diferiu significativamente das condições de 35 MPa a 40/50 °C e 25 MPa a 40/50°C. Devido à remoção parcial da fração lipídica da casca, em todas as condições de extração houve uma concentração no teor de proteínas em relação ao original (11,36%).

Tabela 2. Condições utilizadas, densidade do CO₂, rendimento global e teor de proteínas após a SFE de casca de tucumã-do-Amazonas.

Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Densidade do CO ₂ (kg/m ³)	X ₀ (%) *	Teor de proteínas da casca após SFE (%) *
15	40	780,23	6,26 ± 0,40 ^c	13,05 ± 0,35 ^d
	50	669,75	3,75 ± 0,07 ^d	13,01 ± 0,16 ^d
	60	604,09	2,52 ± 0,18 ^d	12,67 ± 0,19 ^{de}
25	40	879,49	14,25 ± 0,53 ^{ab}	15,14 ± 0,21 ^{bc}
	50	834,19	13,58 ± 0,24 ^{ab}	14,72 ± 0,22 ^c
	60	786,55	12,58 ± 1,67 ^b	14,62 ± 0,18 ^c
35	40	934,81	14,63 ± 0,07 ^{ab}	15,49 ± 0,08 ^{ab}
	50	899,23	13,38 ± 0,44 ^{ab}	15,88 ± 0,13 ^a
	60	862,94	15,39 ± 0,09 ^a	15,91 ± 0,14 ^a

* Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p \leq 0,05$) de significância pelo teste de Tukey.

Em uma mesma temperatura, o aumento na pressão apresenta dois fatores que contribuem para melhorar rendimentos do processo. Primeiramente, há um aumento na densidade do CO₂, o que intensifica seu poder de solvatação com a amostra. Ademais, o aumento na pressão também reduz a distância média entre as moléculas, elevando interações soluto/solvente no interior da célula de extração (de Castro; Valcárcel; Tena, 2012).

Com o aumento da temperatura, em pressão constante, observa-se um efeito inverso, havendo a diminuição da densidade do CO₂. No entanto, temperaturas mais altas elevam a pressão de vapor do soluto, aumentando a solubilidade de compostos em CO₂ supercrítico. Em certos casos, tal fator pode sobrepor o efeito da redução da densidade do solvente, permitindo rendimentos semelhantes aos obtidos em condições de maior densidade, como observado para a condição de 35 MPa e 60 °C, por exemplo, onde foi obtido rendimento igual aos alcançados na mesma pressão e temperaturas mais baixas, com densidades do CO₂ mais elevadas (de Castro; Valcárcel; Tena, 2012; Soares, 2016).

Concentração de carotenoides totais

As concentrações de carotenoides nos extratos da casca de tucumã-do-Amazonas obtidos por SFE estão dispostas na Tabela 3. De forma geral, observou-se que para uma mesma temperatura, pressões mais elevadas resultaram em um aumento na quantidade de carotenoides extraídos. Nota-se, portanto, que maiores densidades do solvente proporcionaram o mesmo efeito positivo observado no rendimento global.

Tabela 3. Concentração de carotenoides totais obtidos por SFE aplicada à casca de tucumã-do-Amazonas.

Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Carotenoides totais no extrato (mg de β -caroteno por 100 g de extrato) *	Carotenoides totais extraídos da amostra (mg de β -caroteno por 100 g de casca de tucumã) *
15	40	20,09 ± 0,56 ^{de}	1,25 ± 0,05 ^d
	50	18,56 ± 1,13 ^e	0,70 ± 0,03 ^d
	60	15,33 ± 0,39 ^e	0,63 ± 0,02 ^d
25	40	63,00 ± 4,07 ^b	8,98 ± 0,65 ^{ab}
	50	45,12 ± 7,65 ^c	6,12 ± 0,93 ^{bc}
	60	36,93 ± 7,44 ^{cd}	4,71 ± 1,55 ^c
35	40	80,62 ± 5,53 ^a	11,79 ± 0,86 ^a
	50	82,60 ± 2,91 ^a	11,06 ± 0,75 ^a
	60	76,14 ± 0,77 ^{ab}	11,72 ± 0,19 ^a

* Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p \leq 0,05$) de significância pelo teste de Tukey.

Carotenoides são substâncias apolares que apresentam boa afinidade com solventes apolares como o CO₂. Como previamente discutido, maiores densidades decorrentes do aumento da pressão favorecem uma melhor solubilização de carotenoides e interação dos mesmos com o solvente, o que pode explicar a maior concentração de carotenoides nos extratos obtidos em condições de maior densidade (de Castro; Valcárcel; Tena, 2012; Soares, 2016).

Perfil de ácidos graxos e concentração de tocois

Devido à dificuldade para compra de um reagente, as análises necessárias para determinação do perfil de ácidos graxos e concentração de tocois ainda estão em andamento.

CONCLUSÕES:

A SFE mostrou ser uma técnica com elevado potencial para extração do óleo da casca de tucumã-do-Amazonas e carotenoides presentes na mesma. O rendimento do processo é significativamente influenciado pelas condições de extração empregadas, como pressão e temperatura, uma vez que afetam a densidade do solvente e sua capacidade de interagir com a amostra, além de haver um aumento na pressão de vapor do soluto proporcionado pelo aumento na temperatura.

No que diz respeito ao rendimento global e extração da fração lipídica da casca, a SFE pode ser realizada a 25 MPa e 40°C, uma vez que o rendimento nesta condição não diferiu significativamente de condições de processo com requisitos energéticos mais elevados. Quanto ao conteúdo de carotenoides totais dos extratos, pressões de 35 MPa geraram os melhores resultados, havendo maior concentração dos compostos a 40 °C.

BIBLIOGRAFIA

- AOAC, I. **Official methods of analysis**. 16ª ed., 3ª rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, v.2, cap. 32, p.1-43, 1997.
- AOCS, **Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society**, American Oil Society, Champaign, IL, 2009.
- AYDI, A. et al. Supercritical CO₂ extraction of extracted oil from Pistacia lentiscus L.: Mathematical modeling, economic evaluation and scale-up. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 199, 2020.
- CARVALHO, L. M. S. Aproveitamento da amêndoa de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*): **Extração da fração lipídica com CO₂ supercrítico e de compostos fenólicos com líquidos pressurizados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, 2022.
- DE CASTRO, M. D. Luque; VALCÁRCEL, M.; TENA, M. T. **Analytical supercritical fluid extraction**. Springer Science & Business Media, 2012.
- HERRERO, M. et al. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. **Journal of Chromatography a**, v. 1217, n. 16, p. 2495-2511, 2010.
- KIELING, A. C. et al. Cadeia do Tucumã comercializado em Manaus-AM. **Sci. Amazon**, v. 8, p. B1-B9, 2019.
- MACHADO, A. P. da F. et al. Brazilian tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) and tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) fruits: bioactive composition, health benefits, and technological potential. **Food Research International (Ottawa, Ont.)**, v. 151, p. 110902-110902, 2021.
- MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 4–5, p. 321–330, ago. 2003.
- MEIRELES, M. A. A. Extraction of bioactive compounds from Latin American plants. In: **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds**. CRC Press–Taylor & Francis Group Boca Raton, 2008. p. 243-274.
- RODRÍGUEZ-AMAYA, D. B. et al. Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21(6), p. 445-463, 2008.
- SAGRILLO, M. R. et al. Tucuma fruit extracts (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) decrease cytotoxic effects of hydrogen peroxide on human lymphocytes. **Food Chemistry**, v. 173, p. 741-748, 2015.
- SANTOS, R. C. V. et al. The Tucumã of Amazonas - *Astrocaryum aculeatum*. In: **Exotic fruits**. Academic Press, 2018. p. 419-425.
- SHANLEY, P; MEDINA, G. (Ed.). **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Cifor, 2005.
- SOARES, J. F. et al. Supercritical CO₂ extraction of black poplar (*Populus nigra* L.) extract: Experimental data and fitting of kinetic parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 117, p. 270-278, 2016.