

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DO CAROÇO DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) USANDO DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Palavras-Chave: AÇAÍ, DES, RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Autores:

Marina T. Kobayashi¹, Ramon S. B. Ferreira¹, Felipe de A. Maia¹, Luiz. H. Fasolin¹, FEA – (Faculdade de Engenharia de Alimentos)

Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista, FEA–(Faculdade de Engenharia de Alimentos)

INTRODUÇÃO:

O açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), uma palmeira nativa da região amazônica, tem se destacado globalmente devido ao seu fruto altamente nutritivo e seus benefícios à saúde. O fruto do açazeiro é uma importante fonte de antocianinas, compostos fenólicos e outros fitoquímicos, que conferem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e cardioprotetoras. A crescente popularidade do açaí tem impulsionado uma produção massiva, especialmente no estado do Pará, que responde por cerca de 90% da produção nacional. Em 2020, o Brasil produziu aproximadamente 1.478.168 toneladas de açaí, gerando uma quantidade significativa de resíduos, principalmente caroços de açaí, que representam cerca de 80% do peso do fruto.

Os caroços de açaí são frequentemente descartados em aterros sanitários ou corpos d'água, causando sérios problemas ambientais devido à sua lenta decomposição. Contudo, esses caroços são ricos em compostos bioativos, como fibras, proteínas, lipídios, carboidratos e, especialmente, compostos fenólicos. Esses compostos têm atraído interesse crescente devido ao seu potencial antioxidante e benefícios à saúde, tornando o reaproveitamento dos caroços de açaí uma oportunidade promissora para agregar valor a esse resíduo agroindustrial (FRAGOSO et al., 2014).

Os métodos convencionais de extração de compostos fenólicos, como a extração por solventes orgânicos (etanol, metanol, acetona) e a extração em leito fixo, apresentam limitações significativas, incluindo o uso de grandes volumes de solventes tóxicos, longos tempos de extração e degradação dos compostos bioativos (KUMAR et al., 2021; YAHYA; ATTAN; WAHAB, 2018). Em resposta a essas limitações, a química verde tem promovido o desenvolvimento de métodos de extração mais sustentáveis e eficientes. Entre essas novas abordagens, os Solventes Eutéticos Profundos (*Deep Eutectic Solvents* - DES) emergem como uma alternativa promissora (SHARMILA et al., 2016). Os DES são formados pela combinação de um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e um receptor de ligação de hidrogênio (HBA), resultando em um solvente com propriedades únicas, como baixa toxicidade,

biodegradabilidade, alta estabilidade térmica e capacidade de dissolver uma ampla gama de compostos bioativos (BAJKACZ; ADAMEK, 2017; DAI et al., 2013).

Este estudo propôs o uso de DES para a extração de compostos fenólicos do caroço de açaí, avaliando a eficiência de diferentes combinações de DES e otimizando as condições de extração para maximizar o rendimento e a atividade antioxidante dos extratos. Especificamente, o estudo foca na combinação de cloreto de colina (ChCl), como HBA, com vários HBD's (glicerol, ácido acético, ácido láctico e ácido fórmico) para identificar o DES mais eficaz. Além disso, um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi usado para otimizar variáveis operacionais como temperatura, porcentagem de água no DES e velocidade de agitação. Os resultados deste estudo podem contribuir significativamente para a valorização dos resíduos de açaí, oferecendo uma solução sustentável para a extração de compostos bioativos e promovendo práticas industriais mais ecológicas.

METODOLOGIA:

Para a caracterização da matéria-prima, os caroços de açaí foram fornecidos pela empresa Xingu Fruit, de Castanhal (PA). Após a lavagem para remoção de resquícios de polpa e casca, os caroços foram triturados em liquidificador, moídos em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Brasil) e armazenados a -80 °C em ultrafreezer vertical (Nuair, modelo Glacier, EUA). A liofilização (Liobras, modelo L101, Brasil) foi realizada para padronizar a umidade das amostras.

As análises de umidade, cinzas, lipídios, proteína total e carboidratos seguiram métodos padronizados da AOAC (2005) e AOCS (2009). Para a determinação de umidade, as amostras foram secas a 105 °C em estufa de recirculação de ar forçado. As cinzas foram quantificadas após calcinação das amostras em mufla a 550 °C. Os lipídios foram extraídos utilizando o método Soxhlet com éter de petróleo como solvente. A quantificação de proteína total foi realizada pelo método de Dumas, e os carboidratos foram calculados por diferença, subtraindo a soma das porcentagens de umidade, cinzas, lipídios e proteínas do total.

Os DES foram preparados a partir da mistura de cloreto de colina (ChCl) com diferentes HBD's: glicerol, ácido acético, ácido láctico e ácido fórmico, em proporções molares específicas. As proporções utilizadas foram 1:1 para ChCl com glicerol e 1:2 para as combinações de ChCl com os ácidos acético, láctico e fórmico. As misturas foram aquecidas a 60 °C sob agitação de 240 rpm até formarem líquidos homogêneos e incolores. O teor de água em cada DES foi medido por titulação Karl Fischer em um aparelho KF Titrino Plus (modelo 870, Metrohm, Suíça) equipado com um forno KF Thermoprep (modelo 832, Metrohm, Suíça) de acordo com o método AOCS Ca 23–55.

Para a triagem dos DES, foram realizadas extrações em triplicata utilizando uma razão sólido/solvente de 100 mg de caroço de açaí moído e liofilizado por mL de solvente. As extrações foram conduzidas em células de vidro encamisadas para recirculação de água aquecida em banho termostático, mantidas a 50 °C e agitação de 600 rpm durante 60 minutos. Devido à alta viscosidade de alguns DES, foi adicionada água até 25% em massa para facilitar a extração dos compostos fenólicos.

A quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT) nos extratos foi realizada utilizando o método de Folin-Ciocalteu descrita por Singleton e Rossi (1965) com modificações (Lazarin et al., 2020).

A absorvância das amostras foi medida a 760 nm em espectrofotômetro UV-vis (Thermo Scientific, Orion AquaMate, USA) e os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de amostra seca, utilizando uma curva padrão de ácido gálico.

Para otimizar a extração de compostos fenólicos, foi aplicado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três fatores: temperatura, porcentagem de água no DES e velocidade de agitação. O planejamento experimental incluiu 18 experimentos distribuídos em dois níveis (± 1), seis pontos axiais ($\pm 1,68$) e quatro repetições no ponto central. As extrações foram realizadas com 100 mg de amostra por mL de solvente, e os tempos de extração foram fixados em 60 minutos. As respostas avaliadas foram o teor de compostos fenólicos totais (CFT) e a atividade antioxidante, medida pelos métodos ABTS e FRAP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A composição do caroço de açaí utilizado neste estudo foi avaliada para garantir a consistência com dados da literatura. As análises mostraram que os caroços apresentam 40,8% de umidade, 0,56% de cinzas, 0,71% de lipídios, 5,74% de proteína total e 52,19% de carboidratos. Esses valores estão em consonância com os reportados por Ferreira et al. (2016), confirmando a conformidade da matéria-prima para os experimentos de extração.

Na triagem inicial, quatro diferentes DES foram avaliados: ChCl:glicerol (1:1), ChCl:ácido acético (1:2), ChCl:ácido láctico (1:2) e ChCl:ácido fórmico (1:2). As extrações foram realizadas em condições padronizadas (50 °C, 600 rpm, 60 minutos) e comparadas com extrações utilizando etanol 70% e água pura. Os resultados indicaram que o DES composto por ChCl e ácido acético foi o mais eficiente, extraíndo 34,0 mg GAE/g de amostra seca. Em comparação, o etanol 70% e a água extraíram 25,01 e 25,62 mg GAE/g de amostra, respectivamente.

A superioridade do DES ChCl:ácido acético pode ser atribuída à sua capacidade de formar interações mais fortes com os compostos fenólicos, facilitando a sua solubilização. Além disso, a presença de ácido acético pode ajudar a romper a matriz celular dos caroços de açaí, liberando mais eficientemente os compostos bioativos.

Para otimizar as condições de extração, foi aplicado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), avaliando os efeitos de temperatura (33,2 a 66,8 °C), porcentagem de água no DES (0,6 a 50,6%) e velocidade de agitação (180 a 1020 rpm). A análise estatística dos dados permitiu ajustar um modelo polinomial de segunda ordem para prever o teor de compostos fenólicos totais (CFT) e a atividade antioxidante.

Os resultados indicaram que a temperatura e a porcentagem de água no DES foram os fatores mais influentes na extração de compostos fenólicos. A condição otimizada para a extração de CFT foi 66,8 °C, 33,04% de água no DES e agitação de 180 rpm, resultando em 47,54 mg GAE/g de amostra. Esse aumento significativo em comparação com a triagem inicial (34,0 mg GAE/g) demonstra a eficácia do DCCR em otimizar as condições de extração.

A atividade antioxidante dos extratos foi medida pelos métodos ABTS e FRAP. Para o método ABTS, a condição otimizada foi 66,8°C, 36,76% de água e agitação de 1020 rpm, resultando em 397,54

mg de Trolox/g de amostra. Para o método FRAP, a melhor condição foi 66,8°C, 50,6% de água e 1020 rpm, com 651,70 mg de Trolox/g de amostra.

Esses resultados indicam que, além de maximizar a extração de compostos fenólicos, as condições otimizadas também melhoram significativamente a atividade antioxidante dos extratos. A diferença nas condições otimizadas para ABTS e FRAP sugere que a composição dos extratos pode influenciar de maneira diferenciada os dois métodos de avaliação antioxidante, refletindo a complexidade dos compostos bioativos presentes nos caroços de açaí.

Os resultados deste estudo demonstram que os DES, particularmente a combinação de ChCl com ácido acético, são alternativas eficientes e sustentáveis para a extração de compostos fenólicos do caroço de açaí. A otimização das condições de extração permitiu não apenas aumentar o rendimento de compostos fenólicos, mas também melhorar a atividade antioxidante dos extratos.

A utilização de DES representa um avanço significativo em direção à extração no âmbito da química verde, oferecendo uma solução menos tóxica e mais ambientalmente amigável em comparação com os solventes orgânicos convencionais, normalmente tóxicos. Além disso, a valorização dos resíduos de açaí contribui para a sustentabilidade econômica e ambiental, transformando um subproduto frequentemente descartado em uma fonte valiosa de compostos bioativos.

Os achados deste estudo abrem caminho para futuras pesquisas sobre a aplicação de DES em outras matrizes vegetais e a exploração de suas potencialidades em diferentes setores industriais, incluindo alimentos, cosméticos e farmacêuticos. A continuidade deste trabalho pode focar no escalonamento do processo e na caracterização detalhada dos compostos extraídos, visando uma aplicação dos extratos obtidos em formulações.

CONCLUSÕES:

O uso de DES, especialmente a combinação de ChCl com ácido acético, mostrou-se uma alternativa eficaz e sustentável para a extração de compostos fenólicos do caroço de açaí. A otimização das condições de extração permitiu maximizar tanto o teor de compostos fenólicos quanto a atividade antioxidante dos extratos, promovendo a valorização de um subproduto agrícola comumente descartado. Esses resultados destacam o potencial dos DES como solventes verdes na indústria de alimentos e farmacêutica, oferecendo uma solução ecologicamente amigável em comparação aos solventes convencionais.

BIBLIOGRAFIA

AOAC. (2005). *Official methods of analysis* (18th ed.). Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists.

AOCS. (2009). American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society** (6th ed.). Champaign: AOCS Press.

BAJKACZ, S.; ADAMEK, J. **Evaluation of new natural deep eutectic solvents for the extraction of isoflavones from soy products**. *Talanta*, v. 168, p. 329–335, 1 jun. 2017.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. **The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay**. *Analytical Biochemistry*, v. 239, n. 1, p. 70–76, 15 jul. 1996.

FRAGOSO, A C.. et al. **Minimização de impactos ambientais causados pelos caroços de açaí: o caso Telha Forte**. 4o Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente Bento Gonçalves, 2014.

CHAVES COSTA, N. et al. **Caracterização físico-química do caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) torrado destinado à produção de uma bebida quente**. [s.l: s.n.].

DAI, Y. et al. **Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: Mixtures of solids as extraction solvents**. *Journal of Natural Products*, v. 76, n. 11, p. 2162–2173, 22 nov. 2013.

MELO, P. S. et al. **Açaí seeds: An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids, fibers, and antioxidant phenolic compounds**. *Industrial Crops and Products*, v. 161, p. 113204, 1 mar. 2021.

FERREIRA, D. S. et al. Antioxidant Capacity and Chemical Characterization of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit Fractions. **Food Science and Technology**. 2016.

FERREIRA, Ramon SB et al. Deep eutectic solvents as an alternative for extraction of flavonoids from soybean (*Glycine max* (L) Merrill) and okara: An experimental and computational approach based on COSMO-SAC model. **Food Research International**, v. 173, p. 113266, 2023

FREITAS, D. M. DE. Programa de pós-graduação em biotecnologia: extração de polissacarídeos do caroço de açaí (*Euterpe oleracea*). São Carlos: UFSCAR, 2010.

LAZARIN, R. A. et al. Rotating-Pulsed Fluidized Bed Drying of Okara: Evaluation of Process Kinetic and Nutritive Properties of Dried Product. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, n. 9, p. 1611–1620, 1 set. 2020.

KUMAR, M. et al. **Recent trends in extraction of plant bioactives using green technologies: A review**. *Food Chemistry*, v. 353, p. 129431, 15 ago. 2021.

PONTES, Paula Virginia et al. Choline chloride-based deep eutectic solvents as potential solvent for extraction of phenolic compounds from olive leaves: Extraction optimization and solvent characterization. **Food Chemistry**, v. 352, p. 129346, 2021.

RODRIGUES, M. I. **Experimental design and process optimization**. In: CRC Press Taylor and Francis Group. 1. ed. Boca Raton, EUA: [s.n.]. p. 247–250.

SHANG, X. et al. **Tailor-made natural deep eutectic solvents for green extraction of isoflavones from chickpea (*Cicer arietinum* L.) sprouts**. *Industrial Crops and Products*, v. 140, 15 nov. 2019.

SHARMILA, G. et al. **Ultrasound assisted extraction of total phenolics from *Cassia auriculata* leaves and evaluation of its antioxidant activities**. *Industrial Crops and Products*, v. 84, p. 13–21, 1 jun. 2016.

SINGLETON, V.L., ROSSI, J. A. **Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents**. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

YAHYA, N. A.; ATTAN, N.; WAHAB, R. A. **An overview of cosmeceutically relevant plant extracts and strategies for extraction of plant-based bioactive compounds**. *Food and Bioprocess Processing Institution of Chemical Engineers*, , 1 nov. 2018.

YU, C.; YANG, C. **Effect of ultrasound on the extraction of bioactive aglycone isoflavones for the green valorization of black soybean residue (okara)**. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 43, n. 7, p. e13944, 8 jul. 2019.