Extração de óleo da torta semi-desengordurada da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) utilizando etanol e solventes eutéticos: estudo dos parâmetros operacionais e valorização deste subproduto

Palavras-Chave: extração sólido-líquido, bioeconomia, valorização de resíduos

Autores(as):

Tiago Cervoni Barreto (bolsista), EXTRAE – DETA/FEA, UNICAMP
Clara Lelis Porto Chaves (coorientadora), EXTRAE – DETA/FEA, UNICAMP
Dra. Patrícia Tonon de Souza, EXTRAE – DETA/FEA, UNICAMP
Prof. Dr. Guilherme José Maximo (orientador), EXTRAE – DETA/FEA, UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

A castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) é uma importante matéria-prima oleaginosa da região Amazônica sendo sua amêndoa uma matérias-primas de maior valor agregado desta espécie. Em sua composição destaca-se o alto teor lipídico (óleo vegetal), de aproximadamente 60 %, principalmente composto por ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico, e poli-insaturados, como o ácido linoleico (Sampaio Neto *et al.*, 2018). Adicionalmente, apresenta teor significativo de outros compostos lipídicos de alto valor nutricional, com destaque aos tocoferóis e fitosteróis, e compostos minerais, como o selênio, de importante função biológica (Kluczkovski *et al.*, 2021; Junior *et al.*, 2017).

O processo de extração do óleo da castanha do Brasil ocorre principalmente através da prensagem a frio, gerando como coproduto, além do óleo vegetal, uma torta residual semi-desengordurada que ainda contém um teor considerável de óleo neutro ainda aderido, podendo chegar a 50% (Sampaio Neto *et al.*, 2018). O solvente mais utilizado para a extração de óleo residual de tortas semi-desengorduradas pela indústria é o n-hexano, que apresenta alta solubilidade em relação aos triacilgliceróis, compostos apolares majoritários do óleo vegetal (O'Brien, 2018). No entanto, por ser um solvente de alto impacto ambiental (toxicidade e inflamabilidade) ele não é adequado para uso no bioma amazônico. Neste contexto, o uso de solventes renováveis apolares e mais seguros como o etanol é apresentado na literatura como uma alternativa, apresentando um alto potencial para a extração de compostos lipídicos e nutracêuticos (Sampaio Neto *et al*., 2018, 2020; Ferreira *et al*., 2022).

A fim de maximizar o potencial de extração do etanol, é possível o uso de co-solventes. Os solventes eutéticos formulados a partir de compostos de origem natural e GRAS (*Generally Recognized As Safe*) podem ser utilizados, neste caso, com o fim de aumentar o grau de extração do óleo proveniente da torta semi-desengordurada. Solventes eutéticos são misturas de biocompostos que estabelecem fortes interações moleculares, como ligações de hidrogênio, resultando em um sistema líquido à temperatura ambiente. São formados por um composto que atua como doador de ligação de hidrogênio (HBD – *Hydrogen Bond Donor*) e um que atua como receptor das ligações de hidrogênio (HBA - *Hydrogen Bond Acceptor*) (Cornelio-Santiago *et al*., 2019; Makos; Slupek; Gebicki, 2020). A escolha dos componentes do sistema determina sua polaridade e, portanto, sua efetividade em extrair compostos hidrofóbicos ou hidrofílicos. Makós, Slupek e Gebicki (2020) apresentam possíveis solventes eutéticos formulados a partir de compostos de origem natural de natureza hidrofóbica e potencialmente aplicados para a extração de compostos lipídicos. Dentre as possibilidades de solventes cabe-se destacar os compostos GRAS terpênicos, como mentol, timol e cânfora como HBA e ácidos carboxílicos de cadeia curta como o ácido acético, cítrico ou lático, como HBD (Ribeiro et al., 2015; Al-Maari et al., 2024).

Neste contexto, este trabalho objetiva a avaliação da eficiência de extração do óleo da torta semi-desengordurada da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) utilizando etanol associado a solventes eutéticos baseados em terpenos (DL-mentol) e ácidos orgânicos (ácido acético e lático) em diferentes proporções.

2. METODOLOGIA

2.1. Composição centesimal da torta semi-desengordurada

Este trabalho utilizou torta semi-desengordurada proveniente do processo de extração do óleo de castanha do Brasil obtido pela Cooperativa COOPAVAM (Cooperativa dos Agricultores do Vale do Amanhecer, Juruena, MT, Brasil). Após recebimento, a torta foi submetida a pré-tratamento para padronização do processo de extração, consistindo em secagem em estufa com circulação de ar forçada (Marconi, MA03012, Brasil) a 60°C até obtenção de peso constante. A imagem da torta após o processo de secagem está disponível na Figura 1. A composição centesimal da torta da castanha-do-Brasil foi então determinada segundo as metodologias oficiais da AOCS (2009) e AOAC (2019). A determinação da umidade em base seca da torta foi realizada utilizando-se de balança de infravermelho (i-Thermo 163L, Bel Engineering, Itália); o teor de proteínas foi determinado em um analisador de proteínas tipo DUMAS (NDA 701, Velp Scientifica, Itália) (AOAC 968.06); o teor de cinzas foi determinado através de um forno mufla (AOCS Ba 5a-49); o teor lipídico por meio do equipamento *Ankon Extractor X15* (USA) (AOCS Am 5-04). O teor de carboidratos totais foi determinado por balanço de massa. Também, a torta foi avaliada quanto a sua morfologia antes e após a extração através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do microscópio eletrônico Hitachi TM4000Plus (Tokio, Japão) em magnificações diversas para análise e na tensão de aceleração 5 kV.

2.2. Extração com etanol anidro e estudo cinético

Para avaliação do tempo de processo e descrição da cinética da extração, conforme estudo de Sampaio et al. (2018, 2020), foi formulada uma mistura contendo etanol anidro (pureza > 99% m/m, Merck, Rahway, NJ, EUA) e torta semi-desengordurada pré-tratada, na proporção 1:4 (sólido:solvente) em balança analítica (Marte, AD5002, São Paulo, Brasil) em frascos tipo Schott, vedados e, posteriormente, submetidas a um sistema de agitação orbital tipo "Shaker" por 5 horas, a 60°C e 200 rpm. As misturas foram retiradas no intervalo de 1 hora. Após a interrupção da agitação, as fases extrato (solvente + soluto) e rafinado (sólido + solução aderida) foram separadas em um sistema de filtração a vácuo em um Kitassato, o processo foi feito em duplicata. Ambas as frações foram quantificadas em balança analítica e submetidas à análise do teor lipídico, conforme metodologia previamente estabelecida. Com base nos resultados obtidos, foi construída uma curva cinética visando determinar o tempo mínimo necessário para que o teor de lipídios atingisse estabilidade. O rendimento da extração foi calculado conforme a Equação 1 onde $m_{óleo\ extraído}$ é a massa total de óleo no extrato, calculado a partir do teor de lipídios do extrato e da massa de extrato obtido e $m_{óleo\ inicial\ da\ torta}$ é a massa total de óleo da torta adicionada no frasco de extração, calculado a partir do teor de lipídios da torta e da massa de torta adicionada. As imagens do sistema de extração orbital e do processo de separação das fases estão disponíveis na Figura 1.

$$Rendimento\ da\ Extração\ (\%) = \frac{m_{óleo\ extraído}}{m_{óleo\ inicial\ da\ torta}} \times 100 \quad (1)$$

O extrato obtido no tempo final de extração foi purificado a partir da remoção do solvente (etanol) utilizando sistema de evaporação rotativa à vácuo (Marconi, Brasil), à 60°C. O perfil de ácidos graxos do óleo obtido determinado por cromatografia gasosa conforme método Ce 1-62 da AOCS (2017) em Cromatógrafo a Gás (Agilent, 7890B, EUA) com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar C18 (Agilent, DB-WAX, EUA), conforme configurações descritas por Pereira et al. (2025). A conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) foi baseada na metodologia desenvolvida por Metcalfe et al. (1966), adaptado de Hartman e Lago (1973). O perfil foi quantificado pela caracterização dos picos em cada tempo de retenção, de acordo com padrão de mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME mix C8 – C24, Sigma Aldrich, EUA).

2.3. Preparação dos solventes eutéticos e estudo da extração

Nesta etapa, os solventes eutéticos foram preparados com DL-mentol (pureza ≥ 95%, Sigma-Aldrich, CAS Number 89-78-1), ácido acético (Pureza ≥ 99%, LabSynth, CAS Number 64-19-7) e ácido lático (Pureza ≥ 85%, Dinâmica Química, CAS Number 50-21-5) dando origem aos sistemas mentol + ácido acético (MA) e mentol + ácido lático (ML). Os solventes foram formulados em frascos tipo Schott na razão molar 1:1 (proporção equimolar) de HBA:HBD, ou seja, terpeno:ácido; em balança analítica (Marte, AD5002, São Paulo, Brasil) sendo dissolvidos sob agitação orbital tipo "Shaker" (Novatécnica, Brasil), a 200 rpm e 60°C por 30 minutos ou até completa dissolução. Considerando que a temperatura de fusão do DL-mentol é inferior a 60°C e que os ácidos orgânicos são líquidos à temperatura ambiente, a temperatura foi suficiente para a dissolução. Os sistemas foram resfriados em temperatura ambiente. Em seguida, este solvente foi misturado em até 4 frações molares com o etanol, a saber: 5, 10, 20 e 30% (molar) de solvente eutético. Os sistemas solventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando-se um espectrofotômetro Agilent Cary 630 FTIR (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) com célula MicromATR de reflexão

Czitek; os dados foram obtidos entre 4000 e 650 cm^{-1} (Ribeiro et al., 2015). Os 8 solventes preparados foram então utilizados para extração do óleo da torta semi-desengordurada de castanha do Brasil, utilizando as mesmas condições de processo descritas na etapa anterior, na razão sólido-solvente 1:4, 60°C, 200 rpm, de acordo com o tempo de extração determinado na etapa anterior.

(A) **(B)** **(C)** **(D)** **(E)**

Figura 1. (A) Torta semi-desengordurada de castanha do Brasil, obtida em setembro de 2024, da cooperativa COOPAVAM; (B) e (C) solventes eutéticos preparados; (D) sistema orbital de agitação onde foram realizadas as extrações em batelada e (E) sistema de separação à vácuo das fases extrato e rafinado.

Após a extração, os extratos foram analisados de acordo o seu teor de lipídios totais. O rendimento da extração em função de cada uma das concentrações foi determinado conforme Equação 1. Além disso, as tortas após a extração foram também avaliadas quanto à sua morfologia utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (TM4000Plus, Hitachi, Tokio, Japão) em magnificações diversas e na tensão de aceleração 5 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme descrito pela metodologia, a Tabela 1 apresenta a composição centesimal da torta da castanha-do-Brasil. A partir disso, foi possível notar um alto teor proteico na torta (45,51 g/100g), além de, em especial, um grande teor lipídico (41,31 g/100g). Tais fatores justificam a importância de uma pesquisa relacionada ao aproveitamento da torta desta matriz alimentar ainda pouco explorada. Esta torta foi obtida a partir da extração do óleo de castanha do Brasil com uma prensa mecânica chamada de *Expeller* (O'Brien, 2008). A extração física é particularmente interessante pois a degradação de compostos bioativos é reduzida. Entretanto, o rendimento é geralmente baixo (Kluczkovski *et al.*, 2021), devido à grande variabilidade dos parâmetros do processo. Além da possibilidade de extrair o óleo residual pela extração com solventes, a torta desengordurada, é um ingrediente de alto valor proteico, podendo ser empregada para a produção de diversos produtos alimentícios.

A torta foi então submetida à extração com etanol anidro, sendo possível a construção da curva de extração (rendimento) em função do tempo. O resultado está descrito na Figura 2. Através desta curva, pode-se avaliar o rendimento da extração. Os resultados mostram que a cinética do etanol atinge um platô de máximo de extração a partir de 2 horas, com rendimento variando entre 60 e 65%, não sendo observadas alterações relevantes no rendimento da extração até às 5 horas, sendo determinado, portanto, um tempo de extração de 4 horas.

Tabela 1. Composição centesimal da torta da castanha do Brasil

Comp. centesimal (g/100 g)	Média
Umidade	2,36 ± 0,16
Lipídeos	41,31 ± 0,79
Proteínas	45,51 ± 2,35
Cinzas	0,34 ± 0,0018
Carboidratos	10,48 ± 1,71

Tabela 2. Perfil dos ácidos graxos do óleo obtido no extrato final.

Ácido Graxo (Código)	% (m/m)
Ácido palmítico (C16:0)	15,01
Ácido palmitoleico (C16:1)	0,34
Ácido esteárico (C18:0)	12,35
Ácido oleico (C18:1)	33,52
Ácido linoleico (C18:2)	37,59

O perfil de ácidos graxos do óleo obtido pela extração com etanol anidro pode ser observado na Tabela 2. Os dados convergem com a literatura (Pereira et al., 2019) para o óleo obtido por prensagem da castanha, com pequenas variações. O extrato etanólico apresenta uma composição ligeiramente maior de ácido poli-insaturado linoleico e menor de monoinsaturado oleico, quando comparado com a literatura (31,73 e 41,62%, respectivamente) e uma concentração ligeiramente maior de compostos saturados palmítico e esteárico (total de 27,36%), também quando comparado à literatura (24,84%). Isso mostra que o etanol é responsável pela produção de um óleo de maior estabilidade térmica (maior teor de saturados) e ao mesmo tempo de maior valor nutricional (maior teor de poli-insaturados).

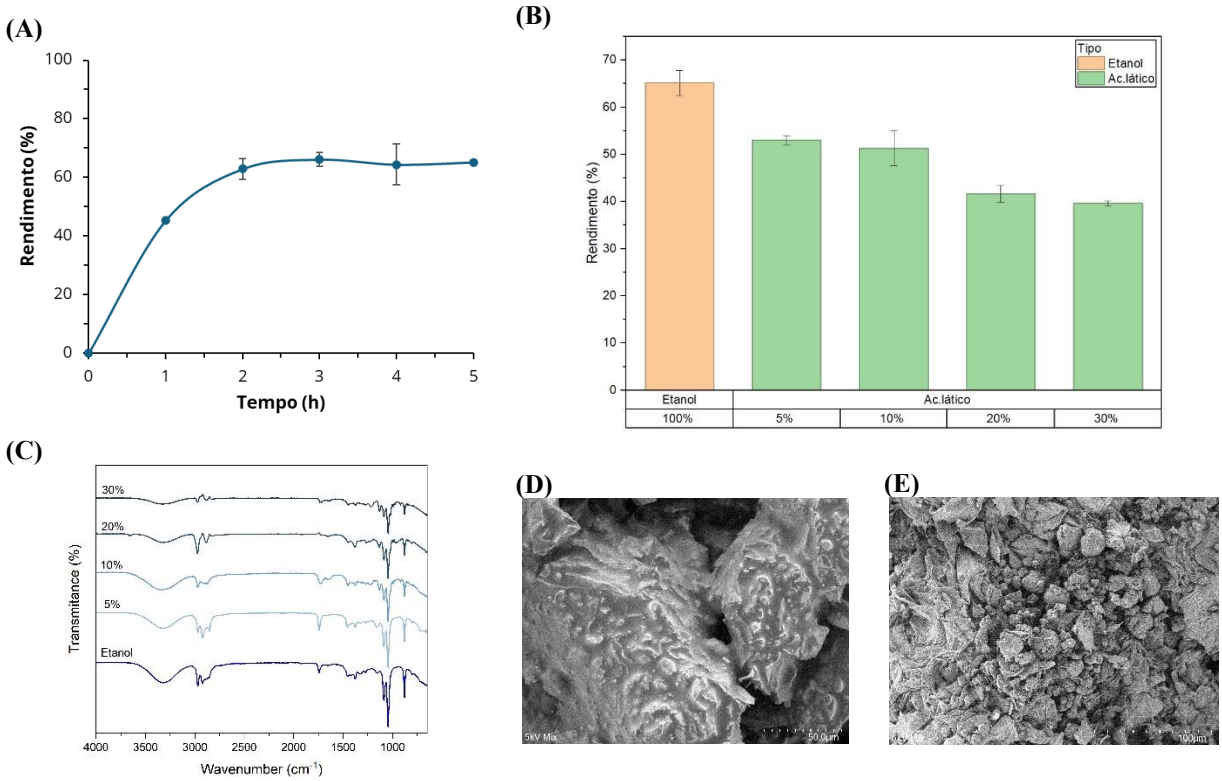

Figura 2. (A) Curva cinética de extração do óleo da torta com etanol anidro e (B) gráfico contendo os resultados da extração para os sistemas com solventes eutéticos tipo ML (Mentol + Ácido Lático) associados à etanol nas diferentes concentrações de solvente eutético; Espectro de FT-IR (C) para os solventes produzidos e as imagens do bagaço (MEV) antes (D) e depois (E) da extração com o sistema ML 10%

A Figura 2 também apresenta os resultados obtidos quanto ao rendimento de extração para os solventes eutéticos avaliados em associação ao etanol. Apenas os resultados para os sistemas DL-Menthol + Ácido Lático estão apresentados; os sistemas com ácido acético apresentam comportamento similar. A partir dos dados, é possível observar que quanto menor a concentração de solvente eutético, melhor é o rendimento de extração em lipídios totais. No caso do solvente a 5% e 10% molar, o rendimento atinge patamares superiores a 50% de extração do óleo residual. Este resultado pode estar atrelado às interações estabelecidas entre o conjunto solvente (solvente eutético + etanol) e o soluto (lipídios, majoritariamente triacilgliceróis, mas também compostos minoritários, como tocoferóis e fitosteróis), considerando sua apolaridade e estabelecimento majoritário de interações do tipo Van der Waals.

O espectro do FTIR (Figura 2) possibilitou a caracterização dos diferentes grupos funcionais presentes nos solventes utilizados, terpenos e ácidos carboxílicos como os estiramentos -OH, C-H alifáticos e C=O, mostrando sua tendência a formação de ligações de hidrogênio, característica dos solventes eutéticos. A análise por MEV (Figura 2) claramente mostra a ação dos solventes sobre a matriz da torta: a matriz antes do processo revela uma estrutura coesa, compacta, com superfícies lisas indicativas da matriz proteico-fibrosa intacta. Após a extração, observou-se alterações na matriz, com erosão superficial mas preservação da integridade de algumas estruturas morfológicas esféricas, provavelmente corpos proteicos e (residuais) lipídicos (Sonego et al. 2005).

Pode-se também perceber que o rendimento de extração em lipídios totais foi ligeiramente inferior ao obtido por etanol, mostrando que, neste caso, o solvente eutético utilizado como cossolvente não foi capaz de potencializar a extração de lipídios totais. Entretanto, conforme mencionado, o óleo de castanha contém não apenas triacilgliceróis, mas também compostos lipídicos minoritários, como tocoferóis e fitosteróis, presentes em quantidades relevantes (até 200,5 mg/g de óleo de fitosteróis e 168,6 mg/kg de tocoferóis, conforme Miraliakbari e Shahidi, 2008 e Chunhieng et al. 2008). Chaves et al. (2025), utilizando simulação computacional via modelo termodinâmico COSMO-SAC (Gerber e Soares, 2010) verificou que, de fato, o solvente eutético formado por DL-menthol + ácido acético ou lático não possuem boa capacidade de extração para os triacilgliceróis, mas que superam de modo significativo o etanol quanto sua capacidade de extração

de compostos minoritários como tocoferóis e fitosteróis. Este fato está possivelmente atrelado à presença de grupos funcionais nestes compostos lipídicos minoritários que permitem maior interação com os solventes eutéticos.

4. CONCLUSÕES

Foi possível avaliar processos sustentáveis para a extração do óleo de castanha de Brasil que não foi extraído via prensagem mecânica da torta residual semi-desengordurada via solventes menos agressivos ao bioma amazônico e ao ser humano, em oposição a solventes orgânicos, fósseis e de maior toxicidade, como n-hexano. Este trabalho mostrou a extração com etanol como uma alternativa interessante; sua associação com solventes eutéticos não possibilitou a ampliação da extração de lipídios totais mas tem potencial para a produção de extratos com maior conteúdo em compostos minoritários, como tocoferóis e fitosteróis, em grande presença no óleo de castanha de Brasil. Além disso, com esta estratégia, há a promoção de meios para a valorização e reaproveitamento de matérias-primas oriundas das culturas amazônicas de modo mais consciente e sustentável, valorizando adicionalmente a cadeia produtiva da castanha do Brasil na região.

5. REFERÊNCIAS

AL-MAARI, M.A. et al Screening deep eutectic solvents as green extractants for oil from plant seeds based on COSMO-RS model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 393, p. 123520, 2024.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. New York: Oxford University Press, 2023.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS.** 7th. ed. Urbana: American Oil Chemists' Society, 2017

CHAVES, C.L.P et al. Recuperação de Lipídios da Torta de Castanha-do-Brasil utilizando Solventes Eutéticos, **VIII Congresso de Óleos e Gorduras**, São Paulo, Brasil, 2025

CHUNHIENG, T. et al Detailed study of Brazil nut (Bertholletia excelsa) oil micro-compounds: phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 19, n. 7, p. 1374–1380, 2008.

CORNELIO-SANTIAGO, H. P. et al. Extraction of Brazil nut kernel oil using green solvents: Effects of the process variables in the oil yield and composition. **Journal of food process engineering**, v. 42, n. 7, p. e13271, 2019.

FERREIRA, M. C. et al. Soybean oil extraction with ethanol from multiple-batch assays to reproduce a continuous, countercurrent, and multistage equipment. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 170, p. 108659, 2022.

GERBER, R.P.; SOARES, R.P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice, 1973**, 22(6), 475-6.

JUNIOR, E.C. Silva et al. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region. **Chemosphere**, v. 188, p. 650-658, 2017.

KLUCZKOVSKI, A.M. et al. Caracterização e extração do óleo de castanha-do-Brasil: revisão. **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 3, p. 391-402, 2021.

MAKOŚ et al. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques – A review. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104384, 2020.

METCALFE, L. D. et al. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Anal. Chemi. 1966**. 38(3), 514-515.

MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. Lipid Class Compositions, Tocopherols And Sterols Of Tree Nut Oils Extracted With Different Solvents. **Journal of Food Lipids**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 81–96, 2008.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. Boca Raton: CRC Press, 2008.

PEREIRA, E. et al. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 278, p. 208–215, 2019.

PEREIRA, G. S. L. et al. Evaluation of quality parameters, physicochemical and bioactive properties of licuri oil (Syagrus coronata). **Food Research International** 2025, 208, 116157.

RIBEIRO, B.D. et al. Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2469–2477, 2015.

SAMPAIO NETO, O.Z. et al. Oil extraction from semi-defatted babassu bagasse with ethanol: Liquid-liquid equilibrium and solid-liquid extraction in a single stage. **Journal of Food Engineering**, v. 276, p. 109845, 2020.

SAMPAIO NETO, O.Z. et al. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 866-875, 2018.

SONEGO, M. et al. Hierarchical levels of organization of the Brazil nut mesocarp. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 6786, 2020.