

EXTRAÇÃO EM MEIO PRESSURIZADO DE COMPOSTOS DA FARINHA DESENGORDURADA DE SEMENTES DE CRAMBE

Gabriele Duarte Minantti (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Djéssica Tatiane Raspe (Coorientadora), Camila da Silva (Orientadora), e-mail: csilva@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Tecnologia/Umuarama, PR.

Engenharia Química, Tecnologia Química

Palavras-chave: compostos ativos, *Crambe abyssinica*, líquido pressurizado.

Resumo:

A extração por líquido pressurizado (ELP) da farinha desengordurada de sementes de crambe utilizando uma mistura de água e etanol (50%, v/v) como solvente foi proposta. Para o alcance deste objetivo, foi investigada a influência da temperatura (40, 55 e 70 °C) sobre o rendimento mássico da extração (R_M), composição química dos extratos obtidos em termos de compostos fenólicos totais (CFT), proteínas solúveis (PS) e atividade antioxidante (AA). O maior R_M foi obtido com a temperatura intermediária investigada (55 °C). Todavia, o aumento da temperatura ao seu nível máximo (70 °C) resultou nos maiores teores de CFT (20,38 mg g⁻¹ extrato) e PS (~28,0%). Entretanto, apesar de possuir diversos benefícios o aumento da temperatura, em relação a AA ocorreu uma diminuição (2160,37 ± 2,00 µmol ET g⁻¹ extrato) indicando influência dessa variável na maximização das variáveis resposta. O método proposto foi eficiente para obtenção de um extrato com potencial ativo, passível de aplicação na indústria de alimentos.

Introdução

Subprodutos das indústrias alimentícias são rotineiramente descartados, no entanto, têm recebido destaque nos últimos anos em virtude dos compostos remanescentes presentes em sua constituição (GULLÓN et al., 2020), cujos quais possuem atributos funcionais que podem ser utilizados como ingredientes no enriquecimento de produtos, visando promover a saúde e paralelamente, minimizar o impacto ambiental. O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) faz parte da família das Brassicaceae, de origem mediterrânea, possui elevada precocidade, grande produtividade de sementes e associado a isso, baixo custo de cultivo (PITOL, 2010).

A extração por líquido pressurizado é uma técnica não-convencional que permite o uso de solventes verdes como etanol, água e a mistura de ambos, como um poderoso método para recuperar moléculas de subprodutos alimentícios, sendo relatada com eficiência na obtenção destes compostos (MACHADO et al., 2017). Dessa forma, objetivo desse trabalho foi obter um extrato constituído de compostos ativos (compostos fenólicos totais, proteínas solúveis e atividade antioxidante) a partir

da farinha desengordurada de sementes de crambe, por meio da extração por líquido pressurizado.

Materiais e Métodos

Sementes de crambe (*Crambe abyssinica* H.) (Fundação-MS) foram descascadas, trituradas (Cadence, MDR302), e classificadas (28 mesh, Bertel, ASTM). Esse material foi submetido à remoção máxima do óleo em um agitador orbital (Marconi, MA 830/A) por meio de extração com *n*-hexano (Synth, pureza 99,0%) à uma razão 9 mL g⁻¹, 100 rpm por 90 minutos, à 60 °C, processo cujo qual foi conduzido por 3 ciclos consecutivos.

A farinha desengordurada, material residual deste processo foi submetida à extração por líquido pressurizado (ELP) dos compostos com potencial ativo utilizando como solvente extrator uma mistura binária de água destilada (Tecnal, 4007-20) e etanol (Anidrol, pureza 95,0%). ~1,0 g de farinha desengordurada foi adicionada no leito extrator intercalada com pérolas de vidro, cujo qual foi acoplado a um banho de aquecimento (Ultronique, Q 5.9/40 A/165 W, Eco-Sonics), aquecido às temperaturas avaliadas (Tabela 1) e preenchido com o solvente extrator até a pressão de ensaio (100 bar). Contabilizou-se o tempo estático (10 min) e iniciou-se a extração dinâmica (30 min) por meio do bombeamento contínuo do solvente à uma vazão de 1 mL min⁻¹ (Waters, HPLC 515), com resfriamento da amostra com um banho termostatizado (Tecnal, TE184). A pressão do sistema foi monitorada via indicador de pressão (Record) e controlada com uma válvula redutora de pressão (Swagelok), auxiliada por uma válvula de agulha (Autoclave Engineers, 10V2071).

A amostra foi coletada em balões (250 mL) e submetida ao processo de eliminação total do solvente em rotaevaporador à 55 °C (MA 120, Marconi), com obtenção de um extrato sólido, cujo qual foi armazenado em frascos âmbar protegidos da luz, para posterior análise. O rendimento em massa (R_M) do processo foi calculado considerando a relação entre a massa extraída e a massa inicial da amostra introduzida no extrator. O extrato obtido foi caracterizado mediante a composição em compostos fenólicos totais (CFT) (SINGLETON et al., 1999), teor de proteína solúvel (PS) (LOWRY et al., 1951) e atividade antioxidante (AA) (BRAND-WILLIAMS et al., 1995). Os resultados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) utilizando o software Statistica® 8.0 (StatSoft, Inc.), seguido do teste de Tukey (com intervalo de confiança de 95%). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os dados da caracterização do processo em termos de rendimento em massa (R_M) e a composição do extrato obtido em termos de compostos fenólicos totais (CFT), proteínas solúveis (PS) e atividade antioxidante (AA), obtidos em diferentes temperaturas operacionais (40, 55 e 70 °C).

Tabela 1 Condições experimentais e resultados das análises de R_M , CFT, PS e AA da ELP da farinha desengordurada de sementes de crambe.

T (°C)	R_M (%)	CFT (mg EAG g ⁻¹)	PS (%)	AA (μmol ET g ⁻¹)
--------	-----------	-------------------------------	--------	-------------------------------

40	26,27 ± 0,81 ^a	13,27 ± 0,29 ^a	23,85 ± 0,06 ^a	2491,32 ± 7,98 ^a
55	30,14 ± 0,66 ^b	19,48 ± 0,27 ^b	25,49 ± 0,06 ^b	2252,03 ± 0,00 ^b
70	31,88 ± 0,30 ^b	20,38 ± 0,36 ^b	27,90 ± 0,04 ^c	2160,37 ± 2,00 ^c

EAG: Equivalente de Ácido Gálico (R² 0,99); ET: Equivalente de Trolox (R² 0,99).

Médias seguidas das mesmas letras (na mesma coluna) não diferem estatisticamente (p>0,05).

Conforme apresentado na Tabela 1, todas as variáveis tiveram acréscimo nas suas respostas mediante o aumento da temperatura de extração. O R_M aumentou ~15,0 e ~21,0% com o aumento de 40-55 e 40-70 °C, respectivamente, no entanto, sem diferença no intervalo de 55-70 °C (p<0,05). Comportamento semelhante foi verificado para os CFT, sendo o aumento verificado nessa variável de cerca de ~47% (40-55 °C).

Por outro lado, o teor de PS teve um aumento gradativo com o aumento da temperatura, tendo suas respostas maximizadas à 70 °C. Esse comportamento ilustra a influência da temperatura, considerada uma das variáveis operacionais mais importantes a ser explorada na ELP, responsável por modificar as propriedades físico-químicas dos solventes, influenciando a eficiência do processo (ALVAREZ-RIVERA et al., 2020). Isso porque sua ação gera enfraquecimento às ligações químicas presentes nos compostos da matriz, que atrelado ao aumento da solubilidade desses compostos no solvente (MUSTAFA; TURNER, 2011). E propicia maiores rendimentos ao processo de extração.

Para a capacidade antioxidante, os valores obtidos variaram de 2491,32 a 2160,37 μmol ET g⁻¹ extrato com o aumento na temperatura de processo (40-70 °C), um decréscimo de 15,31%. Nesse caso, o excesso de temperaturas pode aumentar simultaneamente a taxa de degradação dos compostos, especialmente compostos ativos (PLAZA; TURNER, 2015), motivo que torna sua investigação primordial para garantir eficiência ao processo proposto.

Conclusões

Neste trabalho a ELP a partir da farinha desengordurada de crambe para obtenção de compostos ativos como CFT, PS e AA foi proposta. Embora o excesso de temperatura não tenha influenciado no aumento do R_M, as variáveis resposta (CFT e PS) tiveram sua maximização obtida mediante o maior valor dessa variável operacional investigada (70 °C). Todavia, o aumento da temperatura ao seu nível máximo (70 °C) resultou na diminuição da AA, fato que pode estar relacionado a degradação de compostos que promovem capacidade antioxidante ao extrato. A partir dos resultados obtidos, constatou-se que o método proposto foi eficiente para obtenção de um extrato com potencial ativo, por meio de uma técnica emergente atrelada ao uso de um solvente verde e valorização de um subproduto agroindustrial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária pela bolsa acadêmica concedida para a realização deste estudo.

Referências

ALVAREZ-RIVERA, G.; BUENO, M.; BALLESTEROS-VIVAS, D.; MENDIOLA, J. A.; IBAÑEZ, E. **Pressurized Liquid Extraction**. *Liquid-Phase Extraction*, p. 375–398, 2020.

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, p. 25-30, 1995.

GULLÓN, P.; GULLÓN, B.; ASTRAY, G.; CARPENA, M.; FRAGA-CORRAL, M.; PRIETO, M. A.; SIMAL-GANDARA, J. Valorization of by-products from olive oil industry and added-value applications for innovative functional foods. **Food Research International**, v.137, 109683, 2020.

LOURENÇO, S. C.; MOLDÃO-MARTINS, M.; ALVES, V. D. **Antioxidantes de Origens Vegetais Naturais: Das Fontes às Aplicações na Indústria Alimentícia**. *Moléculas*, v. 24, 4132, 2019.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. **Protein measurement with the Folin phenol reagent**. *The Journal of biological chemistry*, v. 193, n. 1, p. 265–275, 1951.

MACHADO, A. P. D. F.; PEREIRA, A. L. D.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. **Recovery of anthocyanins from residues of *Rubus fruticosus*, *Vaccinium myrtillus* and *Eugenia brasiliensis* by ultrasound assisted extraction, pressurized liquid extraction and their combination**. *Food Chemistry*, v. 231, p. 1-10, 2017.

MARCOS FILHO, J. **Seed vigor testing: an overview of the past, present and future perspective**. *Scientia Agricola*, v. 72, n. 4, p. 363-374, 2015.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 08 – 18, 2011.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia de produção: crambe. Maracaju**: Fundação MS, p. 60, 2010.

PLAZA, M.; TURNER, C. Pressurized hot water extraction of bioactives. **Trends in Analytical Chemistry**, v.71, p. 39-54, 2015.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R.M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent**. *Methods Enzymology*, v. 299, p. 152–178, 1999.