

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E COMPORTAMENTO TÉRMICO DO ÓLEO DO RESÍDUO DA GABIROBA OBTIDO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

CAROLINA LILIBETH CARVALHO DE PINHO^{1*}
RENATA LÁZARA DE ARAÚJO¹
CRISTIANE VIEIRA HELM²
MARCOS ROGÉRIO MAFRA¹
LUCIANA IGARASHI-MAFRA¹

Muitas plantas são usadas para produção de óleo e processadas com diferentes técnicas de extração em todo o mundo. Os óleos obtidos a partir de subprodutos representam uma alternativa ecológica para o descarte de resíduos. Este trabalho avaliou resíduos da fruta *Campomanesia xanthocarpa*, conhecida popularmente como gabiroba, como fonte de óleo. O óleo do resíduo da gabiroba foi obtido por extração assistida por ultrassom (UAE), que foi comparada com a extração por Soxhlet (SE). Os óleos foram caracterizados quanto ao perfil de ácidos graxos e comportamento térmico. Os resultados mostraram que a técnica de extração não influenciou significativamente nesses aspectos. A técnica de UAE se mostrou vantajosa uma vez que apresentou menor tempo de extração, quando comparado ao Soxhlet.

PALAVRAS-CHAVE: ÁCIDOS GRAXOS; *Campomanesia xanthocarpa*; ÓLEOS VEGETAIS.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

² Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Florestas), Colombo-PR.

*E-mail para correspondência: carolinacpinho@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As espécies frutíferas nativas brasileiras têm despertado atenção devido ao seu alto valor agroindustrial, alimentar e terapêutico. No entanto, grande parte dessa diversidade permanece subutilizada e seu potencial desconhecido (PEREIRA et al., 2012; SARDI et al., 2017). *Campomanesia xanthocarpa* é de particular interesse nestes aspectos. Popularmente conhecida como gabiroba, é uma árvore nativa do Sul, Centro-Oeste (região do Cerrado) e Nordeste do Brasil, pertencente à família Myrtaceae (RAPHAELLI et al., 2021).

As propriedades nutricionais da polpa de gabiroba tornam a polpa adequada ao consumo in natura e como matéria-prima com excelentes propriedades para aplicação nas indústrias de bebidas, sorvetes e geleias ((BARBIERI et al., 2018). No entanto, quantidades significativas de resíduos são geradas no processo. Esse resíduo possui alto potencial, pois contém açúcares, vitaminas e nutrientes minerais, além de ser rico em fibras, óleos e outros compostos com propriedades funcionais (SILVA; JORGE, 2014). Pesquisas têm sido realizadas sobre as propriedades químicas e físicas de óleos e gorduras extraídos de espécies vegetais não convencionais para encontrar fontes alternativas de lipídios com melhor valor nutricional, bem como para potencializar a aplicação comercial (SERRA et al., 2019).

Embora vários métodos possam ser utilizados para a obtenção de extratos vegetais naturais, as características do método definem essencialmente a qualidade do produto (CZAIKOSKI et al., 2015). A obtenção da fração lipofílica de matrizes vegetais por métodos tradicionais, como o Soxhlet, apresenta altos rendimentos resultantes de processos de extração mais longos. No entanto, a exposição do material a altas temperaturas por um longo período de tempo pode resultar na degradação de uma variedade de compostos, principalmente ácidos graxos insaturados. Para superar esse obstáculo, o uso de técnicas de extração mais sofisticadas, como extração com fluidos supercríticos, extração assistida por micro-ondas e extração assistida por ultrassom (UAE, do inglês “ultrasound-assisted extraction”) são alternativas promissoras. Os UAE utilizam as forças de cavitação produzidas por ondas acústicas para decompor as paredes celulares, liberando assim os componentes intracelulares no solvente (TAN et al., 2018). Esta técnica não requer altas temperaturas e reduz o tempo de extração preservando os compostos presentes na amostra.

Diante do exposto este trabalho tem como objetivo o emprego da técnica de UAE para obtenção de óleo utilizando o resíduo da gabiroba como matéria-prima. Os dados foram comparados com a extração por Soxhlet. Os óleos obtidos foram caracterizados quanto a composição de ácidos graxos e comportamento térmico pela análise termogravimétrica (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta das frutas, preparo e obtenção do resíduo da gabiroba

Frutos maduros de gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*) foram coletados em Irati (S25°27'56"; W50°37'51"), Paraná, Brasil entre novembro de 2021 e janeiro de 2022, fornecidos pela Embrapa Florestas. As amostras foram lavadas, sanitizadas e armazenadas a -18°C. Para obtenção do resíduo, os frutos foram descongelados e submetidos ao processo de despolpamento em despolpador

(Braesi, DES-20). O rendimento resultante deste procedimento foi de 31 % de resíduo e 69 % de polpa. O resíduo foi então coletado, seco a 40 °C em estufa com circulação de ar por 48 h e transformado em farinha utilizando um moedor de café (Cadence, MDR302). O material que atravessou a peneira Tyler série 20 mesh, partículas com diâmetro inferior a 0,9 mm, foi coletado e armazenado sob vácuo em temperatura ambiente e protegido da luz.

2.2 Procedimento de extração

2.2.1 Extração por Soxhlet

Para cada extração, aproximadamente 20g de resíduo de gabiroba seco e moído foi envolvido em um cartucho de papel filtro e inserido no aparato de extração por soxhlet. O balão foi preenchido com 150 ml de hexano, submetido a refluxo em seu ponto de ebulição por um período de 9h. Após o período de extração, o solvente foi removido em evaporador rotativo a vácuo e os extratos colocados em estufa com circulação de ar para remoção do solvente residual.

2.2.2 Extração assistida por ultrassom

Foi utilizado um sistema de geração de ultrassom com sonda de alta intensidade de 130 W, 20 kHz (Sonics Vibra-Cell, VCX 130). A UAE utilizada neste estudo foi realizada de acordo com o método descrito na literatura com adaptações (GOH et al., 2020). O procedimento foi realizado em erlenmeyer contendo 20 g de amostra e 50 ml de hexano por 30 min, seguido de filtração. A sonda ultrassônica foi inserida diretamente na mistura com a ponta totalmente submersa pelo solvente. As ondas ultrassônicas foram definidas em ultra-sonicação de 30s com intervalos de 30s. Um banho de gelo foi usado para evitar o superaquecimento da mistura. A amostra filtrada foi submetida a extração exaustiva usando mais 50 ml de solvente. Esse procedimento foi realizado três vezes e as alíquotas foram coletadas no mesmo frasco. Após a extração, o solvente foi removido em evaporador rotativo a vácuo e o solvente residual removido em estufa com circulação de ar. O rendimento foi obtido de acordo com a equação 1.

2.3 Composição de ácidos graxos

A análise GC-MS foi realizada usando um cromatógrafo gasoso com um detector de espectrômetro de massa (GCMS-TQ8040, Shimadzu). O volume de injeção foi de 1uL das amostras previamente esterificadas. Durante a operação, o detector foi mantido a 280°C e o injetor a 250°C. A injeção foi realizada em modo split (1:50) e a separação realizada em coluna SH-Rtx-5MS (Shimadzu) (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O forno foi ajustado para 50 °C por 1min, após o qual foi aquecido a 25 °C/min a 175 °C, e então a 4 °C/min a 230 °C. A temperatura final foi mantida por 20 minutos. Os compostos foram identificados com base na base de dados da biblioteca NIST-11, considerando seus índices de retenção e comparando com dados de MS apresentados na literatura. Os resultados foram expressos em porcentagem de área.

2.4 Comportamento térmico

Os experimentos de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizados usando um DSC (850 Perkin Elmer Inc. Waltham, EUA) equipado com nitrogênio (N_2 , 99,999%) como gás de purga. Cerca de 4mg de óleo foi pesado e selado em uma panela de alumínio hermética. Foi realizado um teste de resfriamento e aquecimento. O seguinte programa de tempo-temperatura foi usado: equilíbrio a 20°C por 5 min para garantir a homogeneização completa da temperatura da amostra e então aquecida a 50 °C a 5 °C.min⁻¹, temperatura mantida por 5 min seguida de resfriamento a -80 °C a 5 °C.min⁻¹ para induzir a cristalização e mantendo a esta temperatura por 5 min e posteriormente aquecendo de -80 a 50 °C a 5 °C.min⁻¹ para obter o perfil de fusão (FETZER et al., 2021).

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada através de uma panela de alumínio aberta. Cerca de 10 mg de amostras de óleo foram colocadas em um analisador térmico TGA 4.000 da Perkin Elmer (Perkin Elmer Inc., Waltham, Massachusetts, USA) e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10,00 °C.min⁻¹, de 30 a 750 °C, à pressão atmosférica em contato com uma vazão constante de 50 ml.min⁻¹ de ar sintético (White Martins S.A., 99,5% puro). As porcentagens de perda de massa foram avaliadas pelo software de análise de dados Pyris Manager (PerkinElmer Inc., EUA, versão 11.1). Os gráficos foram gerados pelo software Origin versão 9.1 (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos dos óleos obtidos por SE e UAE são apresentados na Tabela 1. Os ácidos graxos majoritários seguem a ordem ácido oleico (C18:1) > ácido palmítico (C16:0) > ácido linoleico (C18:2) em ambas as técnicas de extração. As técnicas de extração diferem na quantidade de ácidos graxos insaturados obtidos, 47 % para SE e 57 % para UAE. O ácido oleico apresentou-se em teores de 35 % para SE e 46 % para UAE. Os óleos apresentaram quantidades menores e semelhantes de ácido linoleico, um ácido graxo poliinsaturado correspondendo em média a 5,3%. Outro ácido graxo monoinsaturado encontrado em proporções abaixo de 4% foi o ácido palmitoleico.

TABELA 1 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DO RESÍDUO DA GABIROBA OBTIDO POR SOXHLET E EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSON.

Ácidos graxos	SE	UAE
Ácido mirístico (C14:0)	0.59	0.28
Ácido palmitoleico (C16:1)	3.78	3.24
Ácido palmítico (C16:0)	28.28	18.05
Ácido linoleico (C18:2)	5.61	5.25
Ácido oleico (C18:1)	35.01	46.36
Ácido elaídico (C18:1)	2.97	2.42
Ácido esteárico (C18:0)	2.25	1.68
Ácido eicosanoico (C20:0)	0.19	-
Saturado	31.31	20.01
Insaturado	47.37	57.27

Os ácidos graxos saturados representam 31% e 20% da composição do óleo obtido por SE e UAE, respectivamente. O ácido palmítico foi majoritário nesta classe (28 % para SE e 18 % para EAU), mas também foram encontradas pequenas quantidades de ácidos mirístico, esteárico e eicosanoico. O ácido elaídico, um isômero do ácido oleico com ligação dupla na configuração trans, foi encontrado em proporções inferiores a 3% nos óleos.

Os ácidos oleico, palmítico e linoleico foram previamente identificados como os principais ácidos graxos no óleo da semente de *C. xanthocarpa*, com 60,8%, 13,9% e 14,1%, respectivamente (SANTOS et al., 2012). Ácidos graxos monoinsaturados e saturados apresentam maior resistência a temperaturas mais altas e ranço do que ácidos graxos poliinsaturados (MOHAMMADPOUR et al., 2019). O ácido linoleico pertence à classe ômega 6 (ω -6) e, segundo a FAO/OMS, os grupos ω -3 e ω -6 são considerados nutrientes essenciais e podem afetar a prevalência e a gravidade de doenças cardiovasculares, diabetes, câncer e declínio funcional relacionado à idade (FAO, 2010).

3.2 Comportamento térmico

As curvas de aquecimento e resfriamento do GRO foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial, onde ambos os óleos obtidos apresentaram comportamento semelhante. Conforme mostrado na Figura 1A, a cristalização das amostras durante o resfriamento ocorreu em torno de -4,3 °C (temperatura de pico). Uma vez desencadeada, a cristalização prossegue em uma faixa estreita de temperatura (DAELS; FOUBERT; GODERIS, 2017). A faixa de cristalização foi de -1,3 a -17 °C. Um único pico foi observado nas curvas de cristalização de todas as amostras, o que pode ser atribuído à decomposição de todos os triacilgliceróis.

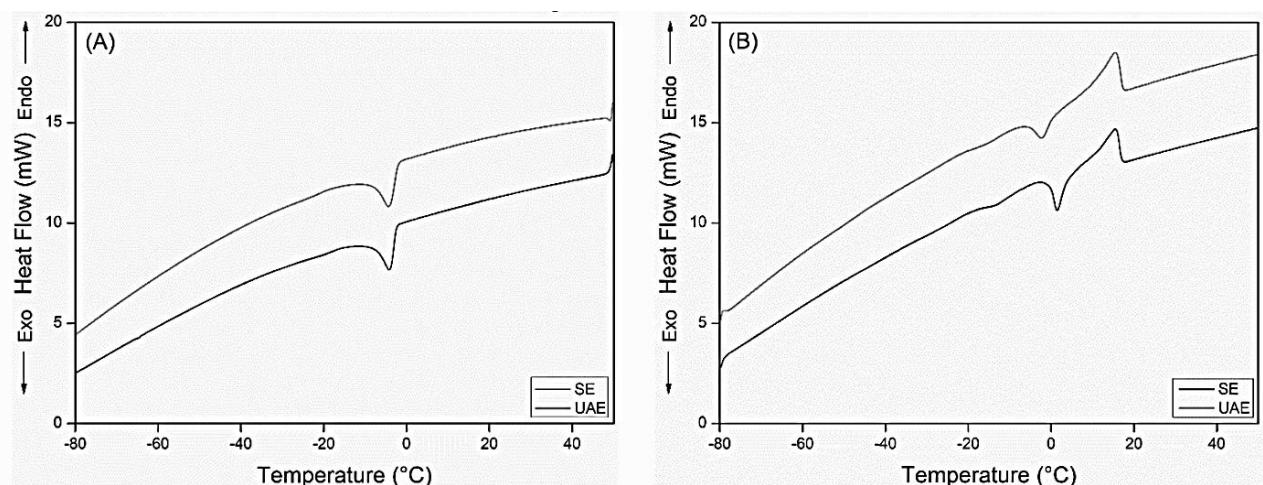


FIGURA 1 – DSC DO ÓLEO DO RESÍDUO DA GABIROBA OBTIDO POR: (A) CRISTALIZAÇÃO (50 A -80 °C) E (B) FUSÃO (-80 A 50 °C). SE, EXTRAÇÃO DE SOXHLET; UAE, EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM;

Os termogramas de aquecimento das amostras de óleo são mostrados na Figura 1B. Entre 2,3 °C e 1,4 °C, pode ser observado um pico exotérmico que

precede o ponto de fusão das amostras. Transições de pico exotérmicas podem ocorrer nos ciclos de resfriamento e aquecimento e podem ser resultado da recristalização de algumas frações de gordura de alto ponto de fusão ou devido à ocorrência de uma transição polimórfica (DAELS; FOUBERT; GODERIS, 2017; LAWER-YOLAR; DAWSON-ANDOH; ATTA-OBENG, 2019). A temperatura de fusão das amostras variou de 1 °C a 18 °C, com temperatura média de pico de 15,5 °C. Amostras com grandes quantidades de ácidos graxos saturados em sua composição deslocam as temperaturas de fusão para posições mais altas. Amostras líquidas foram obtidas nas temperaturas de 17,5 e 17,7 °C. Estes resultados implicam que o comportamento térmico do GRO não depende muito das técnicas de extração.

A estabilidade térmica foi determinada pela temperatura de decomposição do procedimento, que é a temperatura inicial na qual se inicia a decomposição da amostra. Observa-se na Figura 2 que o comportamento dos extratos foi semelhante, apresentando uma decomposição em 3 etapas. Os dois estágios iniciais correspondem à perda de massa menos significativa. O início da decomposição mais expressiva para os óleos (Figura 2 A e B) ocorreu nas temperaturas de 350 e 348 °C para SE e UAE, respectivamente. Mais de 60% da perda de massa ocorreu no último estágio de decomposição. De acordo com a curva DTG, a perda de massa atingiu seu valor máximo nas temperaturas de 413 °C para a amostra SE e 415 °C para a amostra UAE. A temperatura final foi de 467°C para SE, totalizando uma perda de massa de 98%. A temperatura final da amostra dos Emirados Árabes Unidos é de 470 °C e a perda de massa final é de 99%.

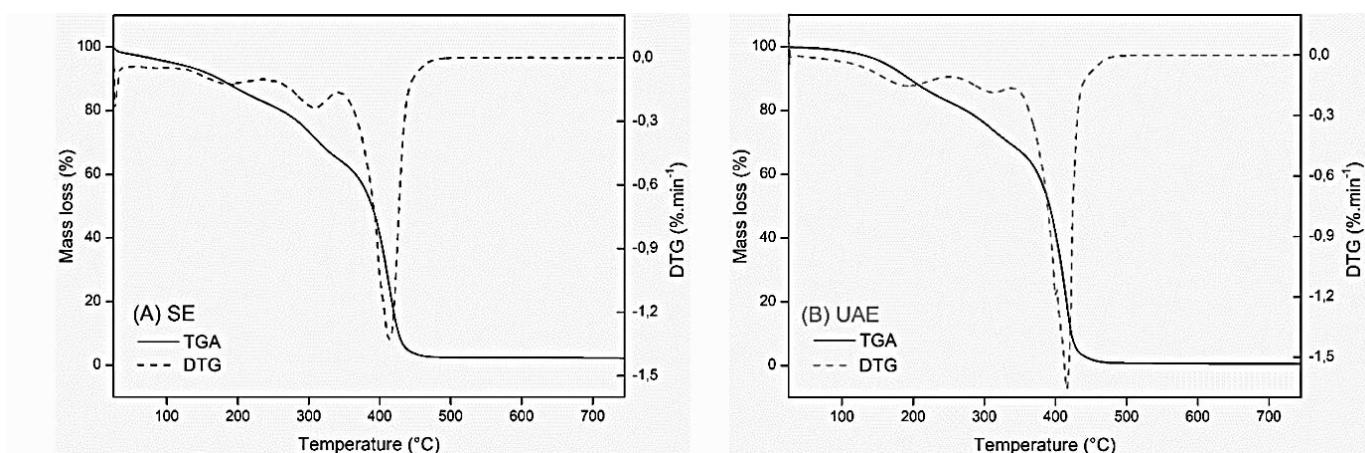


FIGURA 2 – CURVAS DA TG E DTG DO ÓLEO DO RESÍDUO DA GABIROBA: (A) EXTRAÇÃO DE SOXHLET (SE); (B) EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE).

A primeira etapa pode ser atribuída à decomposição térmica dos ácidos graxos poli-insaturados. A segunda e terceira etapas podem ser atribuídas à decomposição de ácidos graxos monoinsaturados e saturados, respectivamente (LI et al., 2015). Os ácidos graxos insaturados são menos estáveis que os ácidos graxos saturados, o que os torna mais vulneráveis a altas temperaturas (MOHAMMADPOUR et al., 2019).

4. CONCLUSÃO

Este trabalho propôs a investigação do óleo de resíduo de gabiroba obtido por soxhlet e extração assistida por ultrassom. A caracterização demonstrou que o método de extração não influenciou significativamente no perfil de ácidos graxos dos óleos, diferindo apenas na proporção entre os componentes. As análises de TG e DSC indicaram um comportamento térmico semelhante, com temperaturas de fusão, cristalização e decomposição térmica próximas. Considerando esses aspectos, este estudo demonstrou a eficiência da UAE, devido ao menor tempo de extração. Esses resultados são importantes para avaliar o potencial do resíduo da gabiroba a ser explorado como uma nova fonte de óleo com valor nutricional.

FATTY ACID COMPOSITION AND THERMAL BEHAVIOR OF GABIROBA RESIDUE OIL OBTAINED BY ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION

Many plants are used for oil production and processed using different extraction techniques all over the world. Oils obtained from by-products represent an ecological alternative to waste disposal. This study evaluated *Campomanesia xanthocarpa* fruit waste, popularly known as gabiroba, as a source of oil. The oil from the gabiroba residue was obtained by ultrasound-assisted extraction (UAE), which was compared with Soxhlet extraction (SE). The oils were characterized in terms of their fatty acid profile and thermal behavior. The results showed that the extraction technique did not significantly influence these aspects. The UAE technique proved to be advantageous as it had a shorter extraction time when compared to Soxhlet.

REFERÊNCIAS

- BARBIERI, S. F.; PETKOWICZ, C.L.O.; GODOY, R.C.B.; AZEREDO, H.C.M.; FRANCO, C.R.C.; SILVEIRA, J.L.M. Pulp and Jam of Gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa* Berg): Characterization and Rheological Properties. **Food Chemistry**, v. 263, p. 292–299, out. 2018.
- CZAIKOSKI, K.; MESOMO, M.C.; KRÜGER, R.L.; QUEIROGA, C.L.; CORAZZA, M.L. Extraction of *Campomanesia xanthocarpa* fruit using supercritical CO₂ and bioactivity assessments. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 79–85, 2015.
- DAELS, E.; FOUBERT, I.; GODERIS, B. The effect of adding a commercial phytosterol ester mixture on the phase behavior of palm oil. **Food Research International**, v. 100, p. 841–849, out. 2017.
- FETZER, D.L.L.; HAMERSKI, F.; ERRICO, M.; CORAZZA, M.L. Extraction of cumaru seed oil using compressed propane as solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 169, fev. 2021.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Fats and fatty acids in human nutrition: report of an expert consultation: 10-14**

November 2008, Geneva. [s.l.] Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2010.

- GOH, B.H.H.; ONG, H.C.; CHONG, C.T.; CHEN, W.-H.; LEONG, K.Y.; TAN, S.X.; LEE, X.J. Ultrasonic assisted oil extraction and biodiesel synthesis of Spent Coffee Ground. **Fuel**, v. 261, fev. 2020.
- LAWER-YOLAR, G.; DAWSON-ANDOH, B.; ATTA-OBENG, E. Novel phase change materials for thermal energy storage: Evaluation of tropical tree fruit oils. **Biotechnology Reports**, v. 24, dez. 2019.
- LI, H.Z.; ZHANG, Z.-J.; HOU, T.-Y.; LI, X.-J.; CHEN, T. Optimization of ultrasound-assisted hexane extraction of perilla oil using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 18–24, dez. 2015.
- MOHAMMADPOUR, H.; SADRAMELI, S.M.; ESLAMI, F.; ASOOODEH, A. Optimization of ultrasound-assisted extraction of *Moringa peregrina* oil with response surface methodology and comparison with Soxhlet method. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 106–116, maio 2019.
- PEREIRA, M.C.; STEFFENS, R.S.; JABLONSKI, A.; HERTZ, P.F.; RIOS, A.O.; VIZZOTTO, M.; FLÓRES, S.H. Characterization and antioxidant potential of Brazilian fruits from the Myrtaceae family. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 12, p. 3061–3067, mar. 2012.
- RAPHAELLI, C.O.; PEREIRA, E.S.; CAMARGO, T.M.; RIBEIRO, J.A.; PEREIRA, M.C.; VINHOLES, J.; DALMAZO, G.O.; VIZZOTTO, M.; NORA, L. Biological activity and chemical composition of fruits, seeds and leaves of guabirobeira (*Campomanesia xanthocarpa* O. Berg – Myrtaceae): A review. **Food Bioscience**, v. 40, 100899, abr. 2021.
- SANTOS, M. DA S. et al. Antioxidant and fatty acid profile of gabiroba seed (*Campomanesia Xanthocarpa* Berg). **Food Science and Technology**, v. 32, n. 2, p. 234–238, 17 abr. 2012.
- SARDI, J.C.O.; FREIRES, I.A.; LAZARINI, J.G.; INFANTE, J.; ALENCAR, S.M.; ROSALEN, P.L. Unexplored endemic fruit species from Brazil: Antibiofilm properties, insights into mode of action, and systemic toxicity of four *Eugenia* spp. **Microbial Pathogenesis**, v. 105, p. 280–287, 1 abr. 2017.
- SERRA, J.L.; RODRIGUES, A.M.C.; FREITAS, R.A.; MEIRELLES, A.J.A.; DARNET, S.H.; SILVA, L.H.M. Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition. **Food Research International**, v. 116, p. 12–19, 1 fev. 2019.
- SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. **Food Research International**, v. 66, p. 493–500, 1 dez. 2014.

TAN, C.X.; HEAN, C.G.; HAMZAH, H.; GHAZALI, H.M. Optimization of ultrasound-assisted aqueous extraction to produce virgin avocado oil with low free fatty acids. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, 1 abr. 2018.